

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

# ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

---

## ОБЩИЙ КУРС

### Книга 2



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

# ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЩИЙ КУРС

В двух книгах  
Книга 2

*Под редакцией В. Г. Айнштейна*

УЧЕБНИК

*Издание восьмое, стереотипное*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2019

ББК 35.11я73

П 84

**П 84** Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. В двух книгах. Книга 2 / Под ред. В. Г. Айнштейна: Учебник. — 8-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 876 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2975-2 (Общий)**

**ISBN 978-5-8114-2977-6 (Книга 2)**

В учебнике, написанном опытными преподавателями Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова (МИТХТ им. М. В. Ломоносова), рассмотрены теоретические основы построения, математического описания и инженерного расчета основных химико-технологических процессов, а также принципы устройства и функционирования технологической аппаратуры.

Книга 2 — логическое продолжение Книги 1, здесь наряду с традиционными для учебника главами, посвященными абсорбции, дистилляции и ректификации, жидкостной экстракции, адсорбции, сушке твердых материалов, кристаллизации, охлаждению, измельчению и классификации твердых материалов, приводится ряд новых глав: «Гранулирование», «Сублимация и десублимация», «Сопряженные и совмещенные процессы». За создание учебника авторы удостоены премии Правительства Российской Федерации в области образования за 2005 год.

Учебник предназначен для студентов и аспирантов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Химические технологии», а также для специалистов химической промышленности и работников смежных областей знаний и отраслей промышленности.

ББК 35.11я73

#### **Рецензенты:**

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии  
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева;  
*Б. С. САЖИН* — доктор технических наук, профессор  
Московского государственного текстильного университета им. А. Н. Косыгина.

**Обложка**  
*Е. А. ВАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© Коллектив авторов, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## Книга 1

Предисловие к шестому изданию  
Предисловие к первому изданию  
Основные условные обозначения

### **Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И СООТНОШЕНИЯ**

### **Глава 2. ГИДРАВЛИКА**

### **Глава 3. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ**

### **Глава 4. СЖАТИЕ ГАЗОВ**

### **Глава 5. ГИДРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

### **Глава 6. ОСНОВЫ ТЕПЛОПЕРЕНОСА**

### **Глава 7. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА И ТЕПЛООБМЕН**

### **Глава 8. СТРУКТУРА ПОТОКОВ**

### **Глава 9. ВЫПАРИВАНИЕ**

### **Глава 10. ОСНОВЫ МАССОПЕРЕНОСА**

Предметный указатель

## Книга 2

Основные условные обозначения ..... 901

### **Глава 11**

<b>АБСОРБЦИЯ</b> .....	907
11.1. Общие сведения о процессе абсорбции .....	907
11.2. Конструкции абсорбционных аппаратов .....	911
11.2.1. Пленочные и насадочные абсорберы .....	912
11.2.2. Барботажные абсорберы .....	917
11.2.3. Распылительные абсорберы .....	920
11.3. Фазовое равновесие в системе газ-жидкость .....	922
11.3.1. Фазовое равновесие при физической абсорбции .....	922
11.3.2. Фазовое равновесие при абсорбции, сопровождаемой химической реакцией .....	926
11.3.3. Фазовое равновесие в некоторых специальных случаях .....	926
11.4. Технологический расчет абсорберов .....	928
11.4.1. Поперечное сечение абсорбера .....	929
11.4.2. Высота абсорберов с непрерывным контактом фаз .....	932
11.4.3. Высота абсорберов со ступенчатым контактом фаз .....	935
11.4.4. О целесообразности рециркуляции рабочих потоков .....	935
11.5. Особенности расчета некоторых специальных случаев абсорбции ..	938
11.5.1. Неизотермическая абсорбция .....	938
11.5.2. Абсорбция нескольких компонентов из газовой смеси .....	943
11.5.3. Абсорбция при химическом взаимодействии поглощаемого компонента с абсорбентом .....	945
11.5.4. Абсорбция летучим поглотителем .....	951
11.6. О процессах десорбции .....	959
Десорбция в потоке инертного газа или водяного пара .....	959

Нагревание абсорбента .....	960
Понижение давления над абсорбентом .....	960
11.7. Гидравлическое сопротивление абсорберов .....	964
<i>Литература к главе 11</i> .....	967

## Глава 12

<b>ДИСТИЛЛЯЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ</b> .....	969
12.1. Общие сведения .....	969
12.2. Физико-химические основы процессов перегонки .....	970
12.2.1. Состав и свойства смесей .....	970
12.2.2. Правило фаз и равновесие в системах жидкость–пар .....	972
12.2.3. Равновесие для идеальных смесей .....	973
12.2.4. Равновесие для реальных бинарных смесей .....	979
Малые отклонения от идеальности .....	979
Большие отклонения от идеальности .....	981
Смеси взаимно нерастворимых компонентов .....	983
Гетероазеотропные смеси .....	985
12.2.5. Равновесие для многокомпонентных систем .....	986
12.3. Дистилляция .....	988
12.3.1. Общие положения .....	988
12.3.2. Простая дистилляция .....	990
Постепенная дистилляция .....	990
Однократная дистилляция .....	996
12.3.3. О дистилляции в токе инертного газа .....	999
12.3.4. О молекулярной дистилляции .....	1002
12.3.5. О некоторых других дистилляционных процессах .....	1005
12.3.6. Общая оценка процессов дистилляции .....	1009
12.4. Ректификация .....	1010
12.4.1. Сущность процесса .....	1010
12.4.2. Типовая схема, потоки, терминология .....	1013
12.5. Об аппаратном оформлении и работе ректификационных установок .....	1015
12.6. Материальные и тепловые потоки в ректификационной колонне ..	1018
12.7. Непрерывная ректификация бинарных смесей .....	1021
12.7.1. Статика процесса ректификации .....	1021
Укрепляющая часть колонны .....	1023
Отгонная часть колонны .....	1028
Последовательность расчета ректификационной колонны .....	1030
12.7.2. Основные размеры ректификационных колонн .....	1031
Высота ректификационной колонны .....	1032
Диаметр ректификационной колонны .....	1033
12.7.3. Тепловой расчет колонны .....	1035
12.7.4. Воздействие на эффективность работы колонны .....	1037
12.7.5. Влияние агрегатного состояния исходной смеси на работу ректификационной колонны .....	1039
12.7.6. Некоторые особенности работы ректификационных колонн .....	1044
12.8. Расчет ректификации бинарных смесей с помощью энтальпийной диаграммы .....	1045
Укрепляющая колонна .....	1046
Отгонная колонна .....	1051
Общая последовательность расчета ректификационной колонны .....	1059

12.9.	Ректификация бинарных смесей с применением разделяющего агента.....	1063
	Экстрактивная ректификация.....	1063
	Азеотропная ректификация.....	1066
	О солевой ректификации.....	1070
12.10.	Периодическая ректификация бинарных смесей.....	1071
	12.10.1. Общие положения.....	1071
	12.10.2. Ректификация при постоянном составе дистиллята.....	1074
	12.10.3. Ректификация при постоянном флегмовом числе.....	1077
12.11.	О расчете ректификации многокомпонентных смесей.....	1082
	12.11.1. Разделение трехкомпонентных смесей.....	1084
	Укрепляющая колонна.....	1085
	Отгонная колонна.....	1089
	Полная ректификационная колонна.....	1092
	12.11.2. Разделение многокомпонентных смесей.....	1093
	Укрепляющая колонна.....	1095
	Отгонная колонна.....	1098
	<i>Литература к главе 12</i> .....	1101

## Глава 13

	<b>ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ</b> .....	1103
13.1.	Общая характеристика процессов жидкостной экстракции.....	1103
13.2.	Основные конструкции экстракционных аппаратов.....	1106
	13.2.1. Экстракторы с непрерывным контактом фаз.....	1107
	Экстракционные колонны без подвода внешней энергии.....	1108
	Экстракторы с подводом внешней энергии.....	1109
	13.2.2. Экстракторы со ступенчатым контактом фаз.....	1113
	Секционированные колонны.....	1114
	Ступенчатые смесительно-отстойные экстракторы.....	1114
	13.2.3. О выводе фаз из экстрактора.....	1116
13.3.	Основные схемы экстракции.....	1118
13.4.	Выбор экстрагента и подходы к анализу экстракционных процессов.....	1121
13.5.	Расчет процессов экстракции.....	1122
	13.5.1. Экстракция при полной взаимной нерастворимости экстрагента и разбавителя.....	1122
	Однократная экстракция.....	1123
	Порционная экстракция.....	1124
	Непрерывная противоточная экстракция.....	1127
	13.5.2. Экстракция при частичной взаимной растворимости экстрагента и разбавителя.....	1137
	Фазовое равновесие.....	1137
	Некоторые особенности треугольной диаграммы для процессов экстракции.....	1141
	Однократная экстракция.....	1143
	Порционная экстракция.....	1145
	Непрерывная противоточная экстракция.....	1147
	<i>Литература к главе 13</i> .....	1156

## Глава 14

	<b>АДСОРБЦИЯ</b> .....	1157
14.1.	Адсорбенты.....	1158
14.2.	Физико-химические основы адсорбционных процессов.....	1161

14.2.1.	О механизме адсорбции.....	1161
14.2.2.	Равновесие при адсорбции.....	1163
14.3.	Адсорберы.....	1167
14.3.1.	Адсорберы непрерывного действия с псевдооживленным слоем сорбента.....	1167
14.3.2.	Адсорберы непрерывного действия с движущимся слоем сорбента.....	1171
14.3.3.	Адсорберы полунепрерывного действия с неподвижным слоем сорбента.....	1174
14.4.	О технологическом расчете адсорбционных процессов.....	1175
14.5.	Расчет непрерывных процессов адсорбции в псевдооживленном слое сорбента.....	1176
14.5.1.	Односекционный адсорбер с псевдооживленным слоем.....	1177
	Адсорбция в условиях потоковой задачи.....	1177
	Адсорбция в условиях внутренней задачи.....	1179
14.5.2.	Ступенчато-противоточный адсорбер с псевдооживленным слоем.....	1184
	Адсорбция в условиях потоковой задачи.....	1184
	Об адсорбции в условиях внутренней задачи.....	1186
14.6.	Расчет непрерывного процесса противоточной адсорбции в дви- жущемся слое сорбента.....	1187
	Адсорбция в условиях внешней задачи.....	1187
	Адсорбция в условиях внутренней задачи.....	1189
	Об адсорбции в условиях смешанной задачи.....	1190
14.7.	Расчет полунепрерывного процесса адсорбции в неподвижном слое сорбента.....	1191
14.7.1.	Качественные представления о полунепрерывной адсорб- ции. Задачи расчета.....	1192
	Некоторые общие понятия.....	1192
	Идеальная адсорбция.....	1192
	Реальная адсорбция.....	1194
	Статическая и динамическая емкости сорбента.....	1198
	Задачи технологического расчета.....	1199
14.7.2.	Расчет процесса идеальной адсорбции.....	1199
14.7.3.	Уравнение связи $\tau_{пр}$ и $L$ для процесса реальной адсорбции.....	1201
14.7.4.	Об экспериментальном определении параметров уравне- ния Шилова.....	1202
14.7.5.	Расчетное определение параметров формулы Шилова.....	1203
	Расчет скорости движения фронта $u$ и коэффициента защит- ного действия $K$ .....	1203
	Оценка времени массопередачи $\tau_m$ .....	1205
	Определение потеряннного времени $\tau_0$ .....	1208
14.7.6.	Определение динамической емкости сорбента.....	1210
14.7.7.	Расчет количества десорбируемого поглощенного компо- нента.....	1211
	Литература к главе 14.....	1212

## Глава 15

<b>СУШКА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>1213</b>
15.1. Устройство и принцип работы сушильных аппаратов.....	1215
15.1.1. Конвективные сушильные аппараты.....	1216
15.1.2. Специальные сушильные аппараты.....	1225
15.2. Физико-химические основы процесса конвективной сушки.....	1229

15.2.1. Условие сушки .....	1229
15.2.2. Свойства влажного воздуха.....	1230
Концентрация влаги в воздухе .....	1230
Объемный поток влажного воздуха.....	1234
Относительная энтальпия влажного воздуха.....	1235
Диаграмма $I-x$ .....	1236
15.2.3. Свойства влажного твердого материала.....	1239
15.2.4. Об адиабатном испарении влаги.....	1241
15.2.5. Равновесие .....	1243
15.3. Простая сушилка .....	1245
15.3.1. Основные потоки в простой сушке.....	1246
Материальные потоки .....	1246
Тепловые потоки .....	1247
15.3.2. Простая идеальная сушилка .....	1249
15.3.3. Простая реальная сушилка .....	1251
Простая сушилка при неизвестной точке 2 .....	1252
Простая сушилка при неизвестной точке 1 .....	1254
15.3.4. О распределении в простой сушилке подводимой теплоты между калорифером и сушильной камерой.....	1255
15.4. Многозональная сушилка.....	1258
15.4.1. Многозональная идеальная сушилка.....	1260
15.4.2. Многозональная реальная сушилка.....	1261
15.5. Сушилка с частичным возвратом отработанного воздуха.....	1265
15.5.1. Смешение свежего и отработанного воздуха .....	1267
15.5.2. Идеальная сушилка с частичной рециркуляцией.....	1269
15.5.3. Реальная сушилка с частичной рециркуляцией .....	1271
15.6. О некоторых других вариантах сушильного процесса.....	1273
15.7. Сушка топочными газами .....	1275
15.7.1. Общие положения .....	1275
15.7.2. Приближенный аналитический расчет.....	1278
15.8. Кинетика сушки .....	1284
15.8.1. Общие положения .....	1284
15.8.2. Сушка в условиях внешней задачи.....	1289
15.8.3. Сушка в условиях потоковой задачи .....	1293
15.8.4. Сушка в условиях внутренней задачи .....	1295
Постановка задачи .....	1295
Решение задачи.....	1299
<i>Литература к главе 15</i> .....	1305

## Глава 16

<b>КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ</b> .....	1307
16.1. Основные особенности процесса кристаллизации.....	1308
16.2. Фазовое равновесие .....	1311
16.2.1. Однокомпонентные системы.....	1311
16.2.2. Бинарные системы.....	1313
16.2.3. Тройные системы.....	1317
16.3. Кинетика процесса кристаллизации .....	1324
16.3.1. Создание пересыщения .....	1324
16.3.2. Зарождение кристаллов .....	1325
16.3.3. Рост кристаллов .....	1329
16.3.4. Переход расплава индивидуальных веществ в твердое сос- тояние.....	1332
16.3.5. Кристаллизация бинарных и многокомпонентных смесей ..	1337
16.3.6. Форма кристаллов.....	1338
	895

16.4.	Отверждение расплавов .....	1341
16.4.1.	Отверждение в формах .....	1341
16.4.2.	Отверждение в тонком слое .....	1343
16.5.	Фракционная кристаллизация .....	1344
16.5.1.	Основные особенности фракционной кристаллизации .....	1345
16.5.2.	Массовая кристаллизация с отводом теплоты через охлаждаемые поверхности .....	1352
16.5.3.	Массовая кристаллизация при непосредственном контакте с хладогентом .....	1360
16.5.4.	Кристаллизация с частичной отгонкой растворителя .....	1365
16.5.5.	Кристаллизация на охлаждаемых поверхностях .....	1369
16.5.6.	Противоточная кристаллизация .....	1372
16.5.7.	Фракционное плавление .....	1377
16.5.8.	Направленная кристаллизация .....	1382
16.5.9.	Зонная плавка .....	1384
16.6.	Схемы перекристаллизации .....	1386
16.6.1.	Перекристаллизация без использования растворителей .....	1386
16.6.2.	Перекристаллизация с использованием растворителей .....	1389
<i>Литература к главе 16</i> .....		1391

## Глава 17

<b>РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ</b> .....		1393
17.1.	Основные особенности процессов растворения твердых веществ .....	1393
17.2.	Аппаратурное оформление процессов растворения .....	1395
17.3.	Физико-химические основы растворения твердых веществ .....	1402
17.4.	О кинетике процессов растворения .....	1410
17.5.	Способы и схемы процессов растворения .....	1413
17.6.	Расчет процессов растворения .....	1416
17.6.1.	Полное растворение веществ .....	1416
17.6.2.	Частичное растворение веществ с инертным компонентом .....	1419
17.6.3.	Фракционное растворение веществ .....	1426
17.7.	Отдельные задачи растворения и выщелачивания .....	1428
17.7.1.	Растворение неподвижного сферического зерна в неограниченном объеме покоящейся жидкости .....	1428
17.7.2.	Выщелачивание в потоке растворителя в условиях балансовой задачи .....	1430
17.7.3.	Протяженность рабочей зоны для процесса противоточного выщелачивания с непрерывным контактом фаз .....	1432
<i>Литература к главе 17</i> .....		1434

## Глава 18

<b>СУБЛИМАЦИЯ И ДЕСУБЛИМАЦИЯ</b> .....		1435
18.1.	Физико-химические основы сублимации и десублимации .....	1436
18.2.	Основные особенности процессов сублимации и десублимации .....	1440
18.3.	Возможные варианты организации процессов сублимации и десублимации .....	1444
18.4.	Аппаратурное оформление сублимационных процессов .....	1448
18.5.	Сублимационная сушка .....	1458
18.6.	Технологический расчет процессов сублимации и десублимации .....	1463
<i>Литература к главе 18</i> .....		1468

## Глава 19

<b>ГРАНУЛИРОВАНИЕ</b> .....	1469
19.1. Основные понятия.....	1469
19.1.1. Стадии гранулообразования .....	1470
19.1.2. Основные механизмы взаимодействия частиц в грануле.....	1472
19.1.3. Классификация процессов гранулирования.....	1474
19.1.4. Элементы типовой технологической схемы гранулирования.....	1477
19.2. Аппаратурное оформление процессов гранулирования.....	1478
19.2.1. Гранулирование окатыванием и агломерацией.....	1479
19.2.2. Гранулирование прессованием и формованием .....	1484
19.2.3. Гранулирование кристаллизацией капель расплава .....	1486
19.3. Гранулирование мелкодисперсных материалов .....	1490
19.3.1. Физико-механические свойства дисперсных материалов .....	1490
19.3.2. Материальные и тепловые балансы гранулятора .....	1491
19.3.3. Кинетика и расчет гранулирования окатыванием и агломерацией .....	1496
Кинетика образования зародышей и роста гранул.....	1496
Расчет процесса гранулирования.....	1500
19.3.4. Расчет гранулирования прессованием .....	1504
19.3.5. Расчет гранулирования формованием .....	1507
19.4. Гранулирование расплавов .....	1508
19.4.1. Материальные и тепловые балансы гранулятора .....	1508
19.4.2. Кинетика кристаллизации капель расплава .....	1510
19.4.3. Кристаллизация расплава на поверхности растущих гранул .....	1515
19.5. Гранулирование кристаллизацией из растворов и паровой фазы.....	1515
19.6. О капсулировании гранулированных продуктов .....	1516
<i>Литература к главе 19</i> .....	1518

## Глава 20

<b>МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ</b> .....	1519
20.1. Общие понятия.....	1519
20.2. Основные механизмы переноса вещества через мембраны.....	1521
20.2.1. Механизм переноса вещества через непористые мембраны .....	1522
20.2.2. Механизм переноса вещества через пористые мембраны.....	1524
20.3. Мембранные процессы разделения и способы их организации.....	1526
20.3.1. Процессы разделения без химического взаимодействия проникающего компонента и материала мембраны.....	1526
20.3.2. Процессы разделения с химическим взаимодействием проникающих компонентов и материала мембраны .....	1529
20.4. Основные конструкции мембранных ячеек.....	1530
20.5. Основы расчета процессов разделения в мембранных ячейках.....	1533
20.5.1. Идеальное перемешивание потоков в надмембранном и подмембранном пространствах.....	1533
20.5.2. Идеальное вытеснение потока в надмембранном пространстве с отводом пермеата от поверхности мембраны в подмембранном пространстве .....	1537
20.5.3. Идеальное вытеснение потока в надмембранном и идеальное перемешивание потока в подмембранном пространствах .....	1539
20.5.4. Перепад давления в потоках, движущихся в подмембранном и надмембранном пространствах .....	1542

20.6.	Простейшие каскадные схемы разделения .....	1543
20.6.1.	Разомкнутый каскад с выводом проходящего потока из ячеек .....	1544
20.6.2.	Замкнутый каскад с возвратом проходящего потока на предыдущую ступень .....	1546
Литература к главе 20 .....		1550

## Глава 21

<b>УМЕРЕННОЕ И ГЛУБОКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ .....</b>		<b>1551</b>
21.1.	Общая характеристика холодильных процессов .....	1551
21.2.	Процессы умеренного охлаждения .....	1553
21.2.1.	Идеальная холодильная машина .....	1553
21.2.2.	Реальная паровая компрессионная холодильная машина ....	1556
21.2.3.	О воздушной компрессионной холодильной машине .....	1563
21.2.4.	Двухступенчатая паровая компрессионная холодильная машина .....	1566
21.2.5.	Абсорбционная холодильная машина .....	1574
21.2.6.	О некоторых других холодильных машинах умеренного охлаждения .....	1577
21.2.7.	Рабочие тела, охлаждающие и охлаждаемые среды, промежуточные хладагенты .....	1580
21.2.8.	Об аппаратурном оформлении процессов умеренного охлаждения .....	1582
21.3.	Процессы глубокого охлаждения .....	1584
21.3.1.	Термодинамические основы процессов глубокого охлаждения .....	1585
	Дросселирование .....	1585
	Адиабатическое расширение с отдачей внешней работы .....	1588
	Сопоставление $\alpha_h$ и $\alpha_s$ .....	1588
	Технологические характеристики процесса .....	1591
21.3.2.	Простой регенеративный цикл .....	1592
	Характеристика, схема и диаграмма $T-s$ .....	1592
	Технологический расчет цикла .....	1594
21.3.3.	Усовершенствованные циклы с дросселированием .....	1596
	Пути совершенствования цикла .....	1596
	Схема и диаграмма $T-s$ .....	1598
	Технологический расчет цикла .....	1599
21.3.4.	Циклы с поршневыми детандерами .....	1602
	Основные варианты циклов .....	1602
	Схема цикла Гейланда и диаграмма $T-s$ .....	1603
	Технологический расчет цикла .....	1604
21.3.5.	Циклы с турбодетандерами .....	1605
	Схема цикла Капицы и диаграмма $T-s$ .....	1606
	Технологический расчет цикла .....	1608
21.3.6.	Об аппаратурном оформлении процессов глубокого охлаждения .....	1610
21.3.7.	Двухколонный ректификационный агрегат для разделения воздуха .....	1612
	Устройство и принцип работы агрегата .....	1613
	Особенности работы агрегата .....	1615
Литература к главе 21 .....		1617

## Глава 22

<b>ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	1619
22.1. Общие положения.....	1619
22.1.1. Классификация размольных машин .....	1619
22.1.2. О затратах энергии на измельчение.....	1621
22.1.3. Основные требования к размольным машинам. Типовые схемы размольных установок.....	1623
22.2. Щековые дробилки.....	1625
22.2.1. Устройство и принципы работы щековых дробилок.....	1626
22.2.2. Основы технологического расчета.....	1628
Угол захвата твердого материала в щековой дробилке .....	1628
Производительность щековой дробилки и ее регулирование....	1630
О расчете затрат энергии на измельчение в щековой дробилке	1633
22.3. Валковые дробилки.....	1634
22.3.1. Устройство и принципы работы валковых дробилок .....	1634
22.3.2. Основы технологического расчета.....	1635
Захват валковой дробилкой кусков твердого материала.....	1635
Производительность валковой дробилки и ее регулирование ...	1638
О расчете затрат энергии на измельчение в валковых дробил- ках.....	1639
22.4. Барабанные мельницы .....	1639
22.4.1. Устройство и принципы работы барабанных мельниц .....	1639
22.4.2. Основные режимы движения насадки в барабанной мель- нице (качественный анализ) .....	1642
22.4.3. Основы технологического расчета.....	1643
Некоторые геометрические характеристики слоя дробящей насадки.....	1643
Границы технологических режимов.....	1645
Некоторые эксплуатационные характеристики барабанных мельниц.....	1651
О затратах энергии на измельчение в барабанных мельницах ..	1652
22.5. Коллоидные мельницы мокрого помола .....	1653
<i>Литература к главе 22</i> .....	1654

## Глава 23

<b>КЛАССИФИКАЦИЯ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	1655
23.1. Общие сведения .....	1655
23.2. Грохочение.....	1657
23.2.1. Общая характеристика метода .....	1657
23.2.2. Устройство и работа грохотов.....	1660
23.2.3. Элементы технологического расчета.....	1663
23.3. Классификация в тяжелых средах .....	1667
23.3.1. Описание процесса.....	1667
23.3.2. Элементы технологического расчета.....	1669
23.4. Гидравлическая и пневматическая классификация.....	1673
23.4.1. Общие положения .....	1673
23.4.2. Классификация в поле сил тяжести.....	1675
Типовые конструкции и принципы работы классификаторов ..	1675
К инженерному расчету классификаторов, работающих в поле сил тяжести.....	1677
23.4.3. Классификация с использованием инерционных сил.....	1679
Устройство и работа инерционных воздушных сепараторов .....	1679
Основы технологического расчета.....	1683

23.4.4. Классификация псевдоожигаемых твердых частиц.....	1685
Гидродинамическая дистилляция и гидродинамическая рек- тификация .....	1686
Сепарация на основе сегрегации в псевдоожиженном слое .....	1689
23.5. О некоторых других возможностях классификации твердых мате- риалов.....	1691
Фрикционные сепараторы.....	1692
Флотация .....	1693
Электроманнитные методы классификации .....	1694
<i>Литература к главе 23.....</i>	1696

## Глава 24

<b>СОПРЯЖЕННЫЕ И СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ .....</b>	<b>1697</b>
24.1. Основные типы и особенности комбинированных процессов .....	1698
24.2. Сопряженные процессы.....	1701
24.2.1. Процессы с рекуперацией импульса и теплоты .....	1702
24.2.2. Ректификация азеотропообразующих смесей в двух ко- лоннах, работающих под разными давлениями .....	1703
24.2.3. Дистилляция–кристаллизация .....	1705
24.2.4. Ректификация–кристаллизация .....	1708
24.2.5. Экстракция–кристаллизация.....	1713
24.2.6. Адсорбция–десорбция.....	1716
24.2.7. Некоторые другие сопряженные процессы.....	1717
24.3. Совмещенные процессы .....	1719
24.3.1. Реакционно-массообменные процессы .....	1720
Реакционно-ректификационные процессы.....	1721
Реакционно-кристаллизационные процессы .....	1724
Реакционно-десублимационные процессы.....	1726
24.3.2. Массообменно-массообменные процессы.....	1728
Экстракционно-кристаллизационные процессы .....	1728
Сушильно-грануляционные процессы.....	1729
24.3.3. Процессы, включающие механические или гидромехани- ческие операции .....	1730
<i>Литература к главе 24.....</i>	1732
Перечень учебников по общему курсу ПАХТ на русском языке.....	1733
Предметный указатель .....	1735

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Настоятельно рекомендуем студентам (вообще — читателям учебника) отнестись к этому разделу с *большим вниманием*: ознакомление с ним поможет лучшему усвоению изложенного в учебнике материала.

Выбор символики (условных обозначений) в учебнике основан на следующих положениях и подходах:

- число используемых в учебнике понятий *больше* количества имеющихся символов; при совпадающей символике смысл разных величин различается с помощью индексов;

- потоки, силы, геометрические размеры и прочие величины обозначаются *латинскими* символами (исключения — единичны); при выборе символов исходили из латинского, английского или немецкого корня соответствующего понятия либо из установившихся традиций;

- расходы, потоки (теплоты, вещества) и другие величины, обозначенные латинскими символами, изображены наклонным шрифтом, количества (в редких случаях — другие характеристики) — прямым;

- индексы при величинах обозначены чаще всего *русскими* буквами; они обычно соответствуют начальным буквам поясняющего понятия.

В некоторых случаях возможны *вынужденные* отступления от сформулированных выше подходов.

Для облегчения работы с материалом учебника (иногда — и для уточнения) смысл обозначений, содержащихся в приводимом ниже перечне (и, естественно, дополнительно вводимых), поясняется также в каждой главе.

С целью сокращения записей и акцентирования внимания читателя в ряде глав прописными буквами выделены **ключевые слова**, их смысл специально пояснен в тексте.

В *заголовках* разделов и подразделов учебника выдержана иерархия шрифтов. В *тексте* учебника тоже используются различные **шрифтовые выделения**, что способствует смысловой рубрикации материала и расстановке акцентов.

Ниже последовательно приведены (где возможно — в алфавитном порядке) **основные условные обозначения**, используемые в учебнике: понятийная символика, аббревиатура ключевых слов (тех, что применяются в учебнике широко) и другие сокращения, некоторые математические символы, виды шрифтовых выделений в тексте.

# СИМВОЛЫ

$a$	— температуропроводность; удельная поверхность; концентрация (преимущественно — массовая)	$L$ и $L$	— количество и расход жидкости
$b$	— линейный размер, ширина	$l$	— линейный размер, длина; удельный (на 1 кг удаляемой влаги) расход воздуха
$C$	— константа излучения; концентрация компонента (вещества) в потоке, в одной из фаз	$M$	— молярная масса
$c$	— абсолютная скорость; теплоемкость	$M$ и $M$	— межфазные количество и поток переданного вещества
$D$	— диаметр; коэффициент диффузии	$m$	— масса; показатель политропы; коэффициент распределения
$D$ и $D$	— количество и поток пара	$N$	— мощность; число ячеек полного перемешивания; число ступеней
$d$	— диаметр	$n$	— число оборотов; кратность циркуляции; число ступеней
$E$	— плотность лучистого потока; энергия; эффективность; коэффициент эффективной диффузии (продольного перемешивания)	$P$	— сила
$F$	— сила; поверхность теплообмена или контакта фаз	$p$	— давление, парциальное давление
$f$	— площадь поперечного сечения; частота	$Q$ и $Q$	— количество и поток теплоты
$G$ и $G$	— массовые количество и расход вещества, твердой фазы	$q$	— удельные потоки — теплоты (напряжение теплового потока) или вещества (массы, компонента)
$g$	— ускорение свободного падения	$R$	— радиус; газовая постоянная (индивидуальная, универсальная)
$H$	— высота	$r$	— радиус, радиальная координата; теплота парообразования (конденсации)
$h$	— высота; энтальпия (удельная)	$S$	— поперечное сечение
$I$	— условное теплосодержание воздуха; момент инерции	$S$ и $S$	— количество и поток раствора
$i$	— энтальпия (удельная)	$s$	— энтропия (удельная)
$k$	— коэффициенты теплопередачи или массопередачи; показатель адиабаты; константа скорости химической реакции	$T, t$	— температура
$L$	— расход воздуха (в расчете на абсолютно сухой); удельный (на 1 кг топлива) расход воздуха; удельная работа	$U$	— относительная влажность твердого материала
$L$	— работа	$u, v$	— скорость
		$V$	— объем
		$V$	— объемный расход
		$v$	— удельный объем
		$W$ и $W$	— межфазные количество и поток удаленной влаги

$w$	— скорость		(пластичность); коэффициент полезного действия, эффективность
$X$	— относительная концентрация вещества в фазе $x$ ; степень сухости влажного пара	$\theta$	— температура, безразмерная температура; безразмерное время
$x$	— влагосодержание воздуха; мольная (или какая-либо иная) концентрация вещества в фазе $x$ ; степень ожигения воздуха	$\kappa$	— коэффициент расхода
$Y$	— относительная концентрация вещества в фазе $y$	$\lambda$	— коэффициент гидравлического сопротивления; теплопроводность; теплота плавления (затвердевания)
$y$	— мольная (или какая-либо иная) концентрация вещества в фазе $y$	$\mu$	— динамическая вязкость; номинальная (расходная) концентрация твердой фазы
$x, y, z$	— координаты	$\nu$	— кинематическая вязкость
$\alpha$	— коэффициент теплоотдачи; относительная летучесть; угол	$\xi$	— коэффициент местного сопротивления
$\beta$	— коэффициент объемного расширения; коэффициент массоотдачи	$\Pi$	— периметр
$\Gamma$	— плотность орошения	$\pi$	— осмотическое давление
$\gamma$	— угол	$\rho$	— плотность; абсолютная массовая концентрация
$\Delta$	— движущая сила процесса ( $\Delta t$ , $\Delta C$ , $\Delta x$ , ...)	$\sigma$	— поверхностное натяжение
$\delta$	— линейный размер, толщина стенки или пленки	$\tau$	— время; напряжение трения
$\epsilon$	— порозность; степень черноты; холодильный коэффициент	$\varphi$	— плотность распределения; относительная влажность; доля; угол
$\eta$	— коэффициент пластической вязкости	$\omega$	— угловая скорость; абсолютная влажность твердого материала

## ИНДЕКСЫ

### Верхние

кр	— критический	"	— конец, на выходе
р	— равновесное значение	*	— знак безразмерной величины
л	— ламинарный	—	— средний, усредненный (над символом)
т	— турбулентный		
'	— начало, на входе		

### Нижние

а	— аппарат	вх	— на входе
вл	— влажный	вых	— на выходе

г	— газ, газообразный	пл	— плавление
гр	— граничный; греющий	пп	— продольное перемешивание
д	— диффузионный, дисперсная фаза	р	— реальный
е	— эквивалентный	с	— сплошная среда; сухой; стесненный
ж	— жидкость, жидкий	св	— свободный
и	— истинный	см	— смеси
ид	— идеальный	ср	— средний
ин	— инерт, инертный	ст	— стенка
к	— конечный	т	— твердый; тяжелый; трения
кип	— кипение	у	— условный
конд	— конденсация	уд	— удельный
л	— легкий, локальный	ч	— частица
м	— местный; материал	э	— эффективный
н	— начальный	F	— поверхностный
0	— начальный, исходный; нулевой	V	— объемный
п	— пар		

## АББРЕВИАТУРА КЛЮЧЕВЫХ СЛОВ И ТИПОВЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ГУ	— граничное условие	ПАХТ	— процессы и аппараты химической технологии
ИВ	— идеальное вытеснение	ПС	— псевдоожоженный слой
ИП	— идеальное перемешивание	ТМ	— твердый материал
КПД	— коэффициент полезного действия	Ис	— источник
НС	— неподвижный слой	Нак	— накопление
НУ	— начальное условие	Пр	— приход
ОБС	— основное балансовое соотношение	Рез	— результат
		Ст	— сток
		Ух	— уход

## ОБОБЩЕННЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ:

критерии подобия и другие комплексы

$Ar \equiv \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\rho_T - \rho}{\rho}$	— критерий Архимеда	$c \equiv \frac{L}{mD}, c' \equiv \frac{mD}{L}$	— факторы массопереноса
$a, S_x \equiv \frac{k_x F}{L}$	— число единиц переноса	$Eu \equiv \frac{\Delta p}{\rho w^2}$	— число Эйлера
$Bi \equiv \frac{\alpha l}{\lambda_T}, \frac{\alpha R}{\lambda_T}$	— критерий Био	$Fi \equiv \frac{D\tau}{l^2}, \frac{D\tau}{R^2}$	— критерий Фика
$b, S_y \equiv \frac{k_y F}{D}$	— число единиц переноса	$Fo \equiv \frac{\alpha \tau}{l^2}, \frac{\alpha \tau}{R^2}$	— критерий Фурье

$Fr \equiv \frac{gl}{w^2}$	— критерий Фруда	$Pr \equiv \frac{\nu}{a}$	— критерий Прандтля
$Gr \equiv \frac{gd^3}{\nu^2} \beta \Delta t$	— критерий Грасгофа	$Re \equiv \frac{wl\rho}{\mu}, \frac{wd\rho}{\mu}, \frac{wd}{\nu}$	— критерий Рейнольдса
$Nu \equiv \frac{\alpha l}{\lambda}, \frac{\alpha d}{\lambda}$	— число Нуссельта	$Sc \equiv \frac{\nu}{D}$	— критерий Шмидта
$Pe_d \equiv \frac{wl}{D}$	— критерий Пекле диффузионный	$Sh \equiv \frac{\beta l}{D}, \frac{\beta d}{D}$	— критерий Шервуда
$Pe_\tau \equiv \frac{wl}{a}$	— критерий Пекле тепло-вой	$St \equiv \frac{\alpha}{c\rho w}$	— число Стантона тепловое
$Pe_\varepsilon \equiv \frac{wl}{E}$	— критерий Пекле для продольного перемешивания (эффективный)	$St_d \equiv \frac{\beta}{w}$	— число Стантона диффузионное
		$We \equiv \frac{\sigma}{g\rho_\kappa l^2}$	— критерий Вебера

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И ЗНАКОВАЯ СИМВОЛИКА

const	— постоянная величина	$\Delta$	— разность, приращение
exp	— экспонента: exp у означает $e^y$	$\nabla^2$	— лапласиан
idem	— одинаковый (-ая, -ое, -ые)	$\Pi$	— произведение
lim	— предел	$\Sigma$	— сумма
max	— максимум	$  $	— абсолютная величина
min	— минимум	$\circ - \bullet$	— операция сопоставления
opt	— оптимум	$\equiv$	— знак тождества; обозначение
var	— переменная величина	$\sim$	— пропорциональность
		$\approx$	— приближенное равенство

# ШРИФТОВЫЕ ВЫДЕЛЕНИЯ

## В тексте

1. Полужирный прямой — рубрикационные выделения (в начале строки), новые, принципиальные для данного текста понятия, термины; для некоторых обобщающих понятий используется полужирный курсив.

2. Светлый прямой в разрядку — рубрикационные выделения (в начале строки; подчинены полужирному прямому).

3. Светлый курсив — смысловые акценты; определения, формулировки законов, правил.

4. Прописные буквы — аббревиатура ключевых слов и наиболее распространенных понятий.

5. С прописной буквы — составляющие балансовых соотношений (в обобщенном виде, безотносительно к переносимой субстанции).

6. Мелкий шрифт — конструкции аппаратов; фрагменты, иногда — элементы текста (углубление анализа), без проработки которых не нарушаются связность изложения и понимание последующего материала, а также подписи к рисункам и сноски.

## На рисунках

*I, II, ...* — потоки веществ, рабочих тел (символы снабжены на рисунках стрелками)

(I), (II), ... — те же вещества, рабочие тела, занимающие пространства (области, зоны аппарата)

## АБСОРБЦИЯ

Абсорбцией начинается рассмотрение конкретных массообменных процессов. В самом простейшем исполнении абсорбция является одним из наиболее наглядных процессов класса 3(2-2)1.

### 11.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ АБСОРБЦИИ

**Абсорбцией** называют процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из газовой смеси *жидким поглотителем (абсорбентом)*. Обратный процесс — выделение из абсорбента растворенных в нем газов (паров) носит название **десорбции**\*.

В абсорбционных процессах (абсорбция, десорбция) участвуют две фазы — жидкая и газовая. При их контактировании один компонент (либо несколько) переходит из одной фазы в другую. При наличии в газовой фазе компонента (компонентов), практически (часто абсолютно) не растворяющегося в жидкой фазе, его называют **инертном**, или **газом-носителем**. Растворяющийся компонент — это **абсорбируемый компонент**, или **поглощаемый компонент**.

Таким образом, газовая фаза состоит из газа-носителя (ГН) и поглощаемого компонента (ПК), а жидкая — из абсорбента (А) и поглощаемого компонента (ПК).

При отсутствии химического взаимодействия между поглощаемым компонентом и абсорбентом процесс называют **физической абсорбцией**, а при наличии такого взаимодействия — **хемосорбцией**. В последнем случае поглотитель представляет собой химически активный компонент или раствор химически активного компонента, вступающего в химическую реакцию с поглощаемым компонентом; при этом вещество, в котором растворен активный компонент, называют **растворителем**.

---

\* В более широком плане под десорбцией понимают также ряд других технологических приемов, состоящих в выделении из сорбента (не обязательно жидкого) какого-либо компонента (компонентов) в сплошную среду — жидкую или газовую. Примером могут служить процессы сушки, а также выщелачивания, рекстракции и др. (см. гл. 13—15, 16).

При отсутствии испарения абсорбента в газовую фазу и растворения газа-носителя в абсорбенте процесс *физической абсорбции* одного компонента газовой смеси поглотителем (или обратный процесс — десорбция), согласно приведенной в гл. 10 классификации массообменных процессов, относится к классу 3(2-2)1. Для таких процессов, в которых каждая фаза состоит из двух компонентов — ПК и инерта (газа-носителя — в газовой фазе и чистого абсорбента — в жидкой), — концентрации ПК в фазах удобно выражать в кг ПК /кг инерта:  $x$  кг ПК /кг А — в жидкой фазе и  $y$  кг ПК /кг ГН — в газовой.

Абсорбция весьма широко применяется в химической и смежных отраслях промышленности. При этом преследуются две главные цели: *извлечение ценных (целевых) компонентов* из газовой смеси; *очистка газовых смесей* от примесей перед их использованием в технологических процессах или перед их выбросом в атмосферу. В современной промышленной практике возрастает значение *безотходных технологий*, поэтому названные выше две цели все чаще объединяют в одну.

Укажем на некоторые конкретные области применения процессов абсорбции:

- получение готовых продуктов в виде насыщенных абсорбентов. Это, например, абсорбция хлороводорода водой с получением соляной кислоты, абсорбция серного ангидрида в производстве серной кислоты, абсорбция нитрозных газов водой в производстве азотной кислоты или щелочными растворами — для получения нитратов;

- разделение газовых смесей при помощи селективных поглотителей. Например, извлечение бензола из коксовых газов, ацетилена — из газов крекинга, бутадиена — из контактного газа после разложения этилового спирта;

- очистка газов от нежелательных примесей. Например, очистка нефтяных и коксовых газов от сероводорода, очистка азотоводородной смеси от диоксида углерода при синтезе аммиака. (Отметим здесь удачные варианты развития безотходной технологии: из сероводорода получают товарный продукт — серу; уловленный при очистке азотоводородной смеси диоксид углерода после десорбции используют вместе с аммиаком для получения карбамида — ценного удобрения);

- обезвреживание производственных газовых выбросов. Сюда относятся очистка топочных газов от сернистого ангидрида, улавливание хлора, фтористых соединений и т.д.

Разделение газовых смесей в ряде случаев возможно путем их ожижения (например, при повышении давления) и выделения отдельных составляющих смеси методом **ректификации** (см. гл. 12). Однако из-за высоких энергозатрат на ректификацию для большинства процессов разделения газовых смесей предпочтительней оказывается абсорбция. Затраты в последнем случае связаны со стои-

мостью абсорбента (восполнение его потерь), с подачей газового и жидкостного потоков в абсорбционный аппарат и созданием необходимых условий для их контакта, а также с затратами теплоты при последующем выделении (десорбции) поглощаемого компонента. Но несмотря на большое число статей расхода, суммарные затраты на проведение процесса абсорбции—десорбции, как правило, значительно меньше, нежели на ректификацию.

Основные проблемы при осуществлении абсорбции связаны с подбором абсорбента и созданием рациональных условий контактирования газа и жидкости. Подходы к решению этих проблем рассматриваются в настоящей главе.

При выборе абсорбента к нему предъявляется ряд требований:

- *селективность*, т.е. способность *избирательного* поглощения извлекаемого (целевого) компонента при возможно малой растворимости в нем газа-носителя, это позволяет перевести в жидкую фазу только поглощаемый компонент (ПК), оставляя газ-носитель — в газовой;

- *большая поглотительная способность*, иначе — высокая растворимость поглощаемого компонента в жидкой фазе в рабочих условиях; при выполнении этого требования уменьшаются затраты, связанные с расходом абсорбента (затраты на его подачу в абсорбер, затраты теплоты на его нагрев при десорбции и т.д.);

- *возможно более низкая летучесть* (в идеале — нулевая), т.е. малая упругость паров абсорбента при рабочей температуре во избежание его потерь с уходящим газом и связанных с этим трудностей при его отделении от газа-носителя;

- *устойчивость в работе*, т.е. абсорбент не должен подвергаться изменениям — разложению, окислению, осмолению и т.п.;

- *удобство в работе* — нетоксичность, негорючесть, малое коррозионное воздействие на аппаратуру;

- *доступность и дешевизна*;

- *легкая регенерируемость* при десорбции или каком-либо другом процессе регенерации.

В подавляющем большинстве случаев промышленные абсорбенты не удовлетворяют в полной мере одновременно всем перечисленным требованиям. Поэтому на практике приходится идти на компромисс, определяя при выборе абсорбента для каждого конкретного случая основные требования в зависимости от условий проведения процесса (свойств и состава газовой смеси, температуры и давления газа, требуемой степени очистки и т.д.).

Отработанный абсорбент (абсорбент с растворенным в нем ПК) должен быть подвергнут обработке, при которой из него выделяют растворенный ПК. Чаще всего это делают путем десорбции ПК из абсорбента. Получаемый при этом абсорбент с

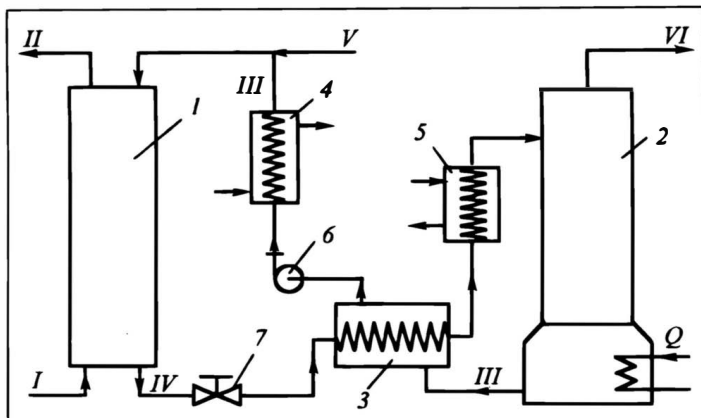


Рис. 11.1. Схема абсорбционно-десорбционной установки:

1 — абсорбер, 2 — десорбер, 3 — рекуперативный теплообменник, 4 — холодильник регенерированного абсорбента, 5 — подогреватель отработанного абсорбента, 6 — насос, 7 — регулирующий вентиль;

I — загрязненный газ (ГН + ПК), II — очищенный газ (ГН), III — регенерированный абсорбент, IV — отработанный абсорбент (абсорбент с ПК), V — поток свежего абсорбента для компенсации его потерь, VI — поток извлеченного компонента (ПК)

малым содержанием в нем ПК (регенерированный абсорбент) может быть вновь использован в качестве абсорбента.

Схема абсорбционно-десорбционного агрегата, в котором газовая смесь разделяется на два потока (поглощаемый компонент и газ-носитель), представлена на рис. 11.1. Непременным условием работы такого агрегата является наличие абсорбера 1 и десорбера 2. Поскольку десорбция — процесс, обратный абсорбции, то благоприятные условия (давление и температура) для его проведения противоположны условиям, способствующим абсорбции.

Собственно очистка газа-носителя от поглощаемого компонента происходит в абсорбере 1, где сверху подается абсорбент (III) с малым содержанием ПК, а навстречу ему поднимается газовый поток. При его контакте с жидкостью поглощаемый компонент растворяется в абсорбенте, а очищенный газ (II) выводится из установки. Отработанный абсорбент (IV), выходящий из абсорбера снизу, подается на регенерацию в десорбер 2. Здесь из насыщенного абсорбента выделяется ПК, а регенерированный абсорбент из нижней части десорбера вновь подается в абсорбер 1. При такой замкнутой по абсорбенту схеме он практически не расходуется; на самом же деле, из-за наличия его (хотя и в малых количествах) в очищенном газе и уходящем из десорбера 2 потоке поглощаемого компонента, а также из-за возможных протечек через неплотности, есть потери поглотителя; они компенсируются дополнительным потоком V.

В разд. 11.3.1 будет показано, что абсорбцию целесообразно проводить при низкой температуре и высоком давлении, а десорбцию — при высокой температуре и низком давлении. Для повышения температуры процесса *десорбции* в нижнюю часть десорбера 2 подводится теплота  $Q$ , а абсорбент перед его подачей в десорбер еще и *нагревается* в подогревателе 5. С целью улучшения процесса *абсорбции* регенерированный абсорбент перед его подачей в абсорбер 1 *охлаждают* в холодильнике 4 (например, холодной водой).

Для экономии расхода теплоносителей в теплообменниках 4 и 5 устанавливают рекуперативный теплообменник 3, где отработанный абсорбент подогревается (перед его подачей в десорбер) за счет теплоты, отдаваемой горячим регенерированным абсорбентом при одновременном понижении температуры последнего — в идеале до рабочей в абсорбере 1 (в этом случае отпала бы необходимость установки холодильника 4). Подача в десорбер 2 нагретого (в теплообменниках 3 и 5) абсорбента уменьшает расход теплоты  $Q$  в нижней части десорбера 2.

Давление в абсорбере 1 выше, чем в десорбере 2. Поэтому жидкость из абсорбера в десорбер движется самотеком; для регулирования потока на линии отработанного абсорбента ставят вентиль 7. Для подачи регенерированного абсорбента из десорбера в абсорбер необходим насос 6; его целесообразно ставить *после* охлаждения регенерированного абсорбента в теплообменнике 3, чтобы избежать осложнений, связанных с кавитацией (см. разд. 3.3.5).

## 11.2. КОНСТРУКЦИИ АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Различия в свойствах газовых смесей и поглотителей, а также в связанных с ними механизмах переноса вещества из фазы в фазу обуславливают весьма широкое разнообразие конструкций применяемых аппаратов. Интенсификация абсорбционных аппаратов связана с развитием поверхности контакта  $F$  между жидкой и газовой фазами, а также с увеличением интенсивности массопереноса в каждой из фаз и в первую очередь — в той фазе, интенсивность массопереноса в которой является лимитирующей (определяющей интенсивность всего процесса массообмена). Из опыта работы абсорбционных аппаратов с различными газожидкостными системами известно, что лимитирующей стадией чаще всего оказывается стадия переноса вещества от границы раздела фаз в жидкость. Поэтому при абсорбции и десорбции используют (в большей мере, чем в других массообменных процессах) аппараты, в которых жидкость движется в виде *текущих тонких пленок* (в разных направлениях — вниз, вверх, под углом). Но применяются и ап-

параты, в которых поверхность контакта создается за счет пузырьков газа, распределенных в жидкости (*барботаж*), или за счет мелких капель жидкости, распределенных в газовой среде (*распыление жидкости*). В соответствии с этими способами создания межфазной поверхности можно выделить три основные группы абсорберов:

- пленочные и насадочные;
- барботажные;
- распылительные.

### 11.2.1. Пленочные и насадочные абсорберы

**Пленочные абсорберы** подразделяют на аппараты:

— с **организованным течением пленки**: свободное стекание пленки по внутренней или наружной поверхности труб вниз или течение при взаимодействии с газовым потоком вверх или вниз (в обоих случаях по вертикальным или наклонным поверхностям);

— с **неорганизованным течением жидкостных пленок** в насадочных абсорберах.

Еще раз подчеркнем условность любой классификации. Так, во многих учебниках\* (в этом учебнике тоже — в гл. 10) насадочные и пленочные аппараты выделены в отдельные группы, хотя основным способом контакта фаз в насадочных аппаратах, как и в пленочных с организованным течением пленки, является обтекание газом жидкостных пленок, перемещающихся по элементам насадки.

Простейшими пленочными аппаратами с организованным течением пленки являются **каскадные полочные** (рис. 11.2, а) и с **системой конусов** (рис. 11.2, б). Жидкость, перетекая с верхних элементов внутренних устройств на нижние, образует пленочные завесы. Проходя через эти жидкостные завесы, газ контактирует с жидкостью. Иногда внутренние конусы (поз. 3 на рис. 11.2, б), укрепленные на валу 4, вращают для получения тонкой пленки одинаковой толщины. Прорыв газа через такие пленки приводит к образованию пены; за счет этого уменьшается эффективность контакта.

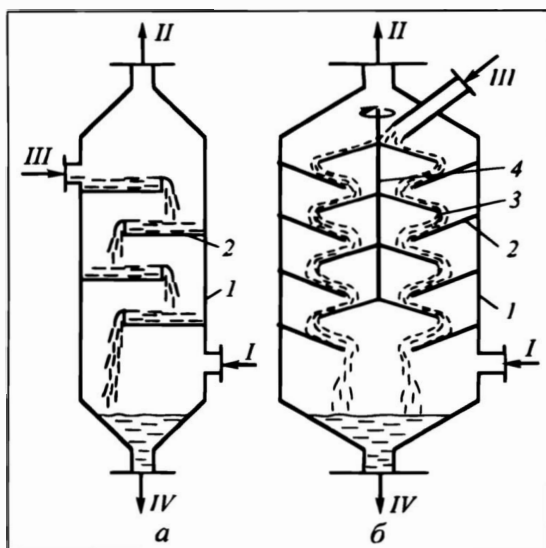
Типичным пленочным аппаратом с организованным течением пленки является **трубчатый абсорбер** (рис. 11.3, а), устроенный аналогично кожухотрубному теплообменнику. Абсорбент III поступает на верхнюю трубную решетку 3, распределяется по трубам 2 (как показано на рис. 11.3, а, узел А) и стекает по их внутренней поверхности в виде пленки. При большом числе труб для равномерного распределения жидкости по трубам применяют специальные распределительные устройства. Газ движется по трубам снизу вверх противотоком к стекающей жидкостной пленке. Для отвода теплоты абсорбции (когда она существенна) в межтрубное пространство абсорбера подают охлаждающий агент V (чаще всего — воду).

При больших расходах газа, когда скорость его в трубах превышает 10 — 15 м/с, противоток становится невозможным (см. разд. 2.4); тогда организуют режим восходящего прямотока абсорбента и газовой смеси (рис. 11.3, б). Газ, движущийся в трубах с большой скоростью, увлекает за собой жидкостную пленку (см. узел Б на рис. 11.3, б). Газожидкостная смесь при выходе из труб ударяется о брызгоотбойники 4 (см. узел В на рис. 11.3, б); газ отделяется от жидкости и движется вверх, а жидкость собирается на трубной решетке 3 и отводится на следующую (расположенную ниже) ступень (или — из аппарата).

В случае восходящего прямотока могут быть получены высокие коэффициенты массоотдачи в газовой фазе (за счет уменьшения толщины пограничного слоя

---

\* См. [3, 4, 7].

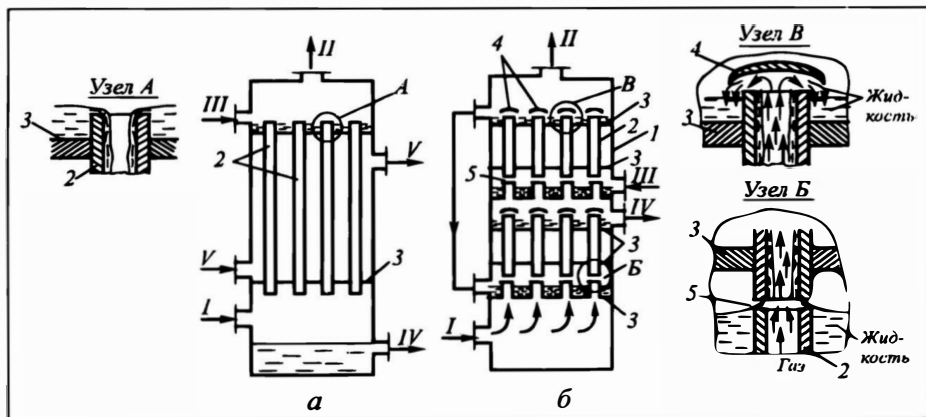


**Рис.11.2. Пленочные абсорберы:**

*а* — полочный каскадный: 1 — корпус, 2 — горизонтальная полка;

*б* — абсорбер с системой конусов: 1 — корпус, 2 — наружный конус, 3 — внутренний конус, 4 — вал;

*I* — загрязненный газ, *II* — очищенный газ, *III* — свежий абсорбент, *IV* — отработанный абсорбент



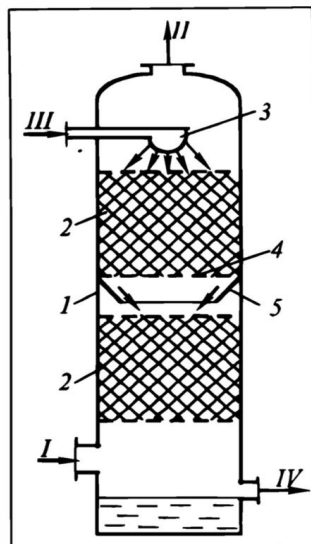
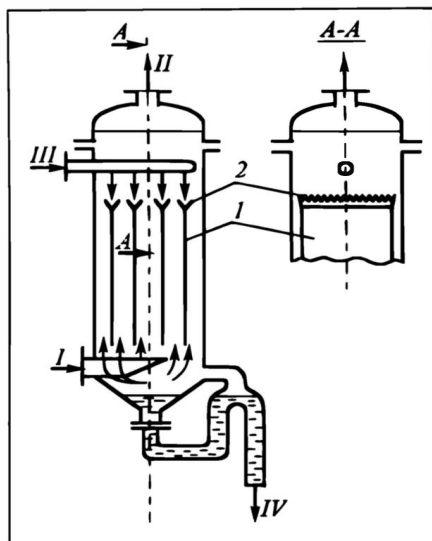
**Рис.11.3. Трубчатые абсорберы:**

*а* — противоточный одноступенчатый, *б* — противоточный двухступенчатый с прямотоком фаз в каждой ступени;

1 — корпус, 2 — трубы, 3 — трубные решетки, 4 — брызгоотбойники, 5 — щели для ввода абсорбента в трубы;

*I* — загрязненный газ, *II* — очищенный газ, *III* — свежий абсорбент, *IV* — отработанный абсорбент, *V* — охлаждающий агент.

Узлы: *A* — ввод жидкости в трубу при ее течении вниз, *Б* — движение фаз на входе в трубу при восходящем течении пленки, *В* — движение фаз на выходе из трубы



**Рис. 11.4.** Пленочный абсорбер с плоскопараллельной (листовой) насадкой:

1 — листы насадки, 2 — распределительное устройство;  
I — загрязненный газ, II — очищенный газ, III — свежий абсорбент, IV — отработанный абсорбент

**Рис. 11.5.** Насадочный абсорбер:

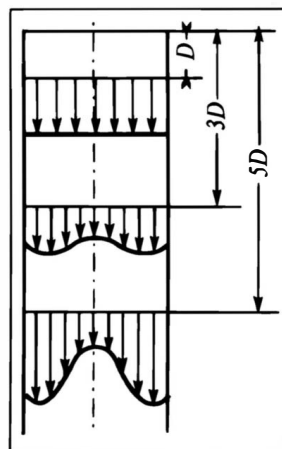
1 — корпус колонны, 2 — слой насадки, 3 — распределитель жидкости, 4 — опорная решетка, 5 — перераспределитель жидкости;  
I — вход газа, II — очищенный газ, III — свежий абсорбент, IV — отработанный абсорбент

при высоких скоростях газа) и отчасти — в жидкой (за счет уменьшения толщины пленки и повышения ее турбулизации), следовательно и повышенные общие коэффициенты массопередачи. Но при прямоточном движении невозможно получить эффект разделения более, чем в одну теоретическую ступень; поэтому для лучшего использования движущей силы процесса и получения большего эффекта разделения применяют многоступенчатые трубчатые пленочные аппараты (на рис. 11.3, б показан двухступенчатый абсорбер). В них реализуются как преимущества противоточной схемы от ступени к ступени, так и преимущества высокоскоростного восходящего прямотока в каждой ступени. Для снижения выноса капель газовым потоком между ступенями установлены брызгоотбойники 4.

Весьма прост по конструкции абсорбер с плоскопараллельной насадкой (рис. 11.4), в котором размещены вертикальные листы 1 из различных материалов (металл, пластмасса, натянутые на каркас ткань, пленка и т.п.). Для организации равномерного смачивания листовой насадки с обеих сторон используют распределительные устройства 2. Прорезы в верхних краях конических лотков (см. рис. 11.4) обеспечивают достаточно высокую равномерность орошения по периметру листов. Жидкость через нижние части треугольных отверстий 2 вытекает в виде струй по обе стороны пластины. На некотором расстоянии от верхнего сечения эти струи сливаются в единую, образуя жидкостные пленки по обеим сторонам пластин 1.

Насадочные абсорберы (рис. 11.5) получили наибольшее применение в промышленности из-за отсутствия необходимости в устройствах для распределения жидкости по каждому контактному элементу. Жидкость стекает по поверхности

Рис. 11.6. Трансформация эпюры скоростей жидкости по мере стекания ее по насадке с большой высотой слоя



насадочных тел в виде тонкой пленки, а в промежутках между ними — в виде струй и капель. Затем она вновь растекается в виде пленок по поверхности элементов насадки. При достаточной плотности орошения, характеризуемой расходом жидкости ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) на единицу площади поперечного сечения аппарата ( $\text{м}^2$ ), практически вся поверхность элементов насадки покрыта жидкостными пленками, так что поверхность массопередачи близка к суммарной поверхности насадочных тел. В ряде случаев (при хорошей смачиваемости насадки, отсутствии застойных зон) поверхность массопередачи между газовой и жидкой фазами может превышать геометрическую поверхность всех элементов насадки за счет наличия капель и струй между ними.

Требования к насадкам, а также наиболее часто применяемые в массообменных процессах (в том числе при абсорбции) типы насадок приведены в разд. 10.1.3. Основные характеристики широко используемых в промышленности насадок — удельная поверхность насадки  $F_{\text{уд}}$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) и порозность  $\epsilon_n$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) — приведены в учебной и справочной литературе\*. Значительное многообразие типоразмеров применяемой насадки связано с приоритетом выполнения того или иного требования к ней. Так, если требуется насадка с большой удельной поверхностью контакта, то предпочтительнее мелкая насадка (с малыми размерами элементов насадки). При этом порозность насадки, как правило, меньше и, следовательно, больше ее гидравлическое сопротивление при тех же расходах газовой и жидкой фаз. Если первоочередным требованием к насадке является малое гидравлическое сопротивление, то целесообразно применять насадку с высокой порозностью. Увеличение последней возможно за счет уменьшения толщины элементов насадки (например, толщины стенок колец Рашига) при сохранении габаритных размеров ее элементов.

В ряде случаев на первый план выдвигаются и другие требования к насадке, например ее химическая стойкость по отношению к агрессивному воздействию рабочей среды.

В насадочных абсорберах орошающую жидкость (абсорбент) равномерно распределяют по сечению аппарата с помощью различных оросителей 3 (на рис. 11.5 показан простейший — выполненный в виде части сферы с отверстиями и работающий по принципу душа). Однако, как отмечалось в гл. 10, одним из недостатков насадочных абсорберов является неравномерность стекания жидкости по сечению колонны, обусловленная пристеночным эффектом. По мере движения вниз по аппарату эта неравномерность усиливается (рис. 11.6), и из-за малого потока жидкости в приосевых зонах эффективность абсорбера заметно ухудшается. Для уменьшения поперечной неравномерности потока жидкости насадку загружают слоями 2 (на рис. 11.5 их два), а в промежутках между ними размещают перераспределительные устройства 5, которые собирают жидкость к центру и обеспечивают более равномерное орошение насадки по сечению аппарата.

Простейшим перераспределителем жидкости является собирающий конус 5, показанный на рис. 11.5. Степень выравнивания орошения по сечению аппарата в этом случае невелика. Более равномерное перераспределение жидкости достига-

\* См., например, [5, 6, 8].

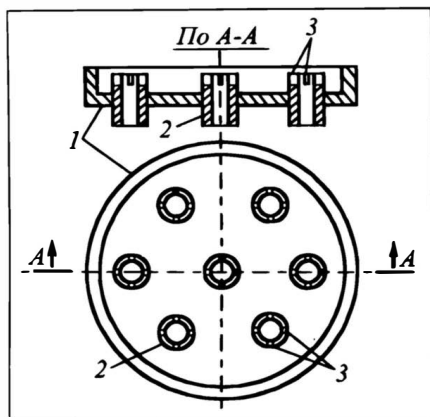


Рис. 11.7. Распределительная тарелка:

1 — тарелка, 2 — патрубок, 3 — прорези в патрубке

ется с помощью распределительных тарелок 1 (рис. 11.7), в которых жидкость, стекая по всем патрубкам 2, равномерно орошает практически всю насадку. Для включения в работу всех патрубков и создания пленки по всему их внутреннему периметру в них делают вертикальные прорезы 3. В отсутствие этих прорезей:

- возможно «отключение» от работы части патрубков, верхние срезы которых выше, нежели у других (или при не строго горизонтальном положении тарелки);

- не будет устойчивого пленочно-

го стекания жидкости по всему внутреннему периметру патрубков, что также приведет к некоторому ухудшению равномерности орошения, а значит, к снижению эффективности работы абсорбера.

Насадку с размером элементов до 50 мм загружают в абсорбер *навалом*. Высота слоя насадки в каждой секции обычно равна 4 — 5 диаметрам колонны, но не более 2 — 3 м. Расстояние между слоями насадки определяется конструкцией распределительного устройства.

Отличительной особенностью работы насадочных колонн с загрузкой элементов навалом является образование застойных зон — с неподвижной (малоподвижной) жидкостью в местах более плотной упаковки насадки.

Кольца Рашига, Палля, с перегородкой и другие размером более 50 мм иногда размещают правильными рядами со смещением их в соседних рядах; такое расположение элементов насадки называется *регулярным*. К регулярным насадкам относятся также хордовая и блочная.

*Хордовая насадка* (см. рис. 10.3, б) состоит из поставленных на ребро досок 1, скрепленных штырями 2 и образующих решетку. Решетки укладывают одна на другую с поворотом на 90° (как показано на рисунке) или на 45°. Такая конструкция позволяет организовать достаточно равномерное пленочное течение по всем элементам насадки. Таким образом, насадочные абсорберы с хордовой насадкой вполне можно отнести к пленочным аппаратам с организованным течением пленки, что еще раз свидетельствует об условности классификации. Хордовую насадку изготавливают из графита, пластмасс, металла и чаще всего — из дерева, пропитанного специальными растворами, препятствующими его быстрому гниению. Во избежание значительного давления на нижние решетки укладку насадки производят ярусами (по 15 — 20 решеток в каждом).

*Блочная насадка* (рис. 11.8) состоит из пластмассовых или керамических блоков, укладываемых регулярно — рядами. Отсутствие специальных устройств для распределения жидкости в каждом нижележащем ряду приводит к значительной неравномерности орошения и низкой ее эффективности. Блочную насадку применяют при больших скоростях газового потока и невысоких требованиях к очистке газовой смеси.

Для обеспечения высокой эффективности абсорберов требуются насадки с большой удельной поверхностью ( $m^2/m^3$ ). Последняя может быть существенно увеличена при использовании элементов насадки малых размеров. Однако из-за повышенного гидравлического сопротивления абсорбера с такой насадкой газовому потоку существенно возрастают затраты энергии на дутье. Поэтому проблема создания насадки, обладающей высокой эффективностью при низком ги-

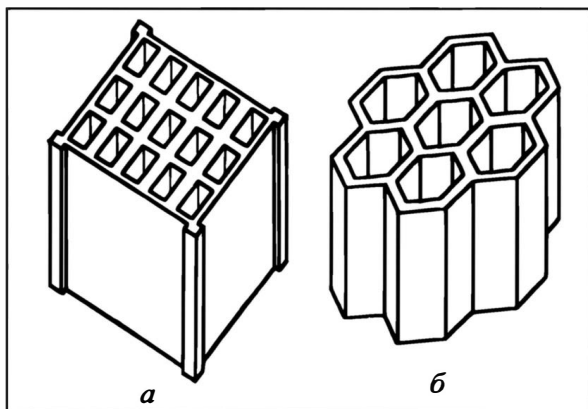


Рис. 11.8. Блочная насадка

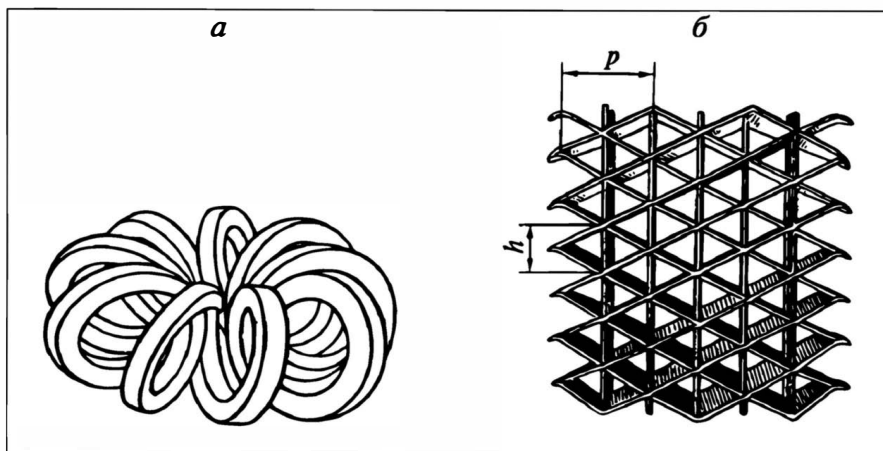


Рис. 11.9. Насадка высокой эффективности при низком гидравлическом сопротивлении:

*a* — розетки Теллера, *б* — сетчатая насадка “Спрейпак” (*h* и *p* — характерные размеры насадки)

гидравлическом сопротивлении, и впредь будет оставаться актуальной. К числу таких насадок относятся проволоочные спирали (например, диаметром 30 мм из проволоки толщиной 3 мм и расстоянием между спиралями 5 мм), розетки Теллера (рис. 11.9, *a*) и металлические сетчатые насадки, в частности насадка “Спрейпак” (рис. 11.9, *б*).

### 11.2.2. Барботажные абсорберы

Среди барботажных простейшими являются абсорберы со сплошным барботажным слоем (рис. 11.10, *a*). Здесь газ, проходя через распределительную решетку 1, дробится на пузырьки, которые поднимаются в слое жидкости. Недостатком этих аппаратов является интенсивная циркуляция жидкости (см. разд. 5.3.2) в вертикальном направлении (продольное перемешивание), приводящая к снижению движущей силы процесса массообмена (подробнее — см. разд. 8.2).

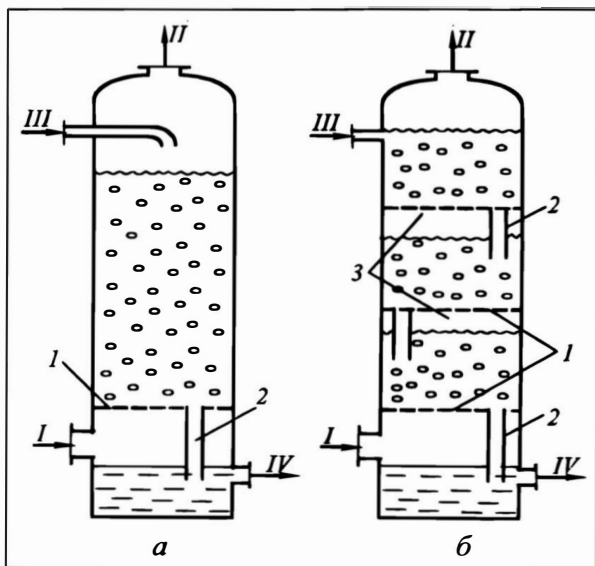


Рис. 11.10. Барботажные абсорберы:

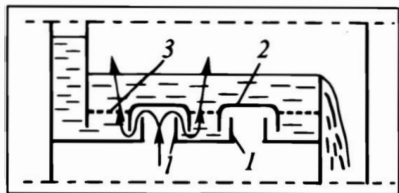
*a* — противоточный односекционный, *б* — противоточный секционированный;

1 — решетка (тарелка), 2 — переливная труба, 3 — газовый слой;

*I* — загрязненный газ, *II* — очищенный газ, *III* — свежий абсорбент, *IV* — отработанный абсорбент

Вредное влияние продольного перемешивания уменьшают путем *секционирования* аппарата (рис. 11.10, *б*) тарелками 1, обеспечивая небольшую высоту барботажного слоя в отдельной секции. При этом пузырьки газа собираются под каждой тарелкой, образуя сплошную газовую фазу 3. Давление в газовой фазе должно быть достаточным, чтобы газ барботировал через слой жидкости на расположенной выше тарелке. Жидкость уходит с тарелки либо через те же отверстия, что и газ, либо (что бывает чаще) через переливные трубы 2 круглого или иного сечения, устанавливаемые внутри абсорбера (как показано на рисунке) или вне его.

Последний вариант применяют при необходимости промежуточного охлаждения жидкости (абсорбента) или по другим причинам. С целью понижения температуры в абсорбере охлаждать следует именно жидкость, а не газ, так как коэффициент теплоотдачи от жидкости к теплопередающей поверхности на один-два порядка выше, чем от газа. Следовательно, для отвода теплоты абсорбции необходимая поверхность теплообмена в случае охлаждения жидкости намного меньше, чем при охлаждении газа.



Некоторые (основные) конструкции тарелок рассмотрены в разд. 10.1.3 (см. рис. 10.3). КПД таких тарелок при проведении большинства абсорбционных процессов крайне низок — на уровне 5

Рис. 11.11. Схема колпачково-ситчатой тарелки:

1 — патрубок, 2 — колпачок, 3 — ситчатый элемент тарелки

**Рис. 11.12.** Абсорбер с псевдооживленной шаровой насадкой:

1 — опорные решетки, 2 — ограничительная решетка, 3 — шаровая насадка, 4 — распределитель жидкости;

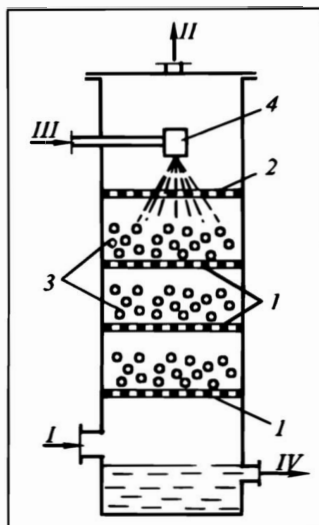
I — загрязненный газ, II — очищенный газ, III — свежий абсорбент, IV — отработанный абсорбент

— 10%. Это можно объяснить малой пропускной способностью ( $k_x F$  или  $k_y F$ ) процесса массопередачи: ограниченные поверхности массопередачи  $F$  и невысокие скорости массопередачи  $k_x$ ,  $k_y$ . Дело в том, что из-за большой разницы в плотностях жидкости и газа время прохождения газовым пузырьком слоя жидкости мало (по сравнению с временем прохождения капель одной жидкости в другой — при проведении процессов экстракции). Вследствие малого времени контактирования жидкости и пузырей газа, а также ограниченной массообменной поверхности всех пузырей  $F$  количество передаваемого из фазы в фазу вещества мало по сравнению с возможным при достижении равновесия ( $F \rightarrow \infty$  или  $\tau \rightarrow \infty$ ).

Для увеличения поверхности контактирования  $F$  используют тарелки с двухкратным диспергированием газового потока, например **колпачково-ситчатые тарелки** (рис. 11.11). Здесь газовый поток проходит через патрубки 1 и, выходя из-под колпачка 2, барботирует в слой жидкости. Образовавшиеся при этом пузыри затем дополнительно диспергируются при прохождении через ситчатые элементы 3 тарелки. Однако даже для таких комбинированных тарелок с увеличенной и обновленной (при дополнительном диспергировании) поверхностью массопередачи КПД редко достигает 20%. Поэтому для абсорбции чаще, чем в случае других массообменных процессов, используют пленочные (насадочные) аппараты с развитой поверхностью контакта фаз. Однако ограниченные (из-за уноса капель и захлебывания) скорости газа в *противоточных* насадочных аппаратах предопределяют невысокие значения коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и, следовательно, коэффициентов массопередачи.

Весьма эффективным и сравнительно простым является тарельчатый абсорбер с **псевдооживленной насадкой** на тарелках (рис. 11.12). В качестве насадки, помещаемой на опорные решетки 1, используют тела различной формы (чаще всего — шаровые) с кажущейся плотностью  $\rho_k$ , меньшей плотности жидкости  $\rho$ . Насадку (шары диаметром от 10 до 30 мм — полые или сплошные) изготавливают из полиэтилена, полипропилена и других полимеров, а также из металла или резины. При скоростях газа, превышающих некоторое критическое значение, на тарелках образуется слой жидкости, а насадка переходит в псевдооживленное состояние. С ростом скорости газа высота слоя насадки и, следовательно, порозность слоя увеличиваются. При интенсивном перемешивании насадки хорошо перемешивается и жидкость на тарелке. Это уменьшает *поперечную* неuniformность потока жидкости и увеличивает эффективность аппарата.

Образующиеся и подхватываемые газовым потоком капли жидкости в значительной степени улавливаются смоченными псевдооживленными шарами и вновь возвращаются в слой жидкости при попадании шаров в нижнюю часть секции, ограниченной двумя соседними тарелками. Для предотвращения уноса шаров из *самой верхней* секции установлена ограничительная решетка 2 (см. рис. 11.12). Все это позволяет работать при повышенных (в сравнении с насадочными аппаратами, у которых скорость газа ограничена скоростью захлебывания неподвиж-



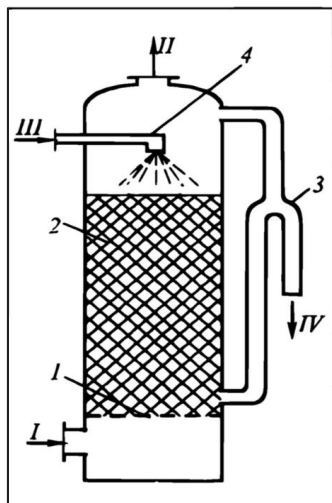


Рис. 11.13. Эмульгационный насадочный абсорбер:

1 — опорная решетка, 2 — насадка, 3 — гидравлический затвор, 4 — распределитель жидкости;  
I — загрязненный газ, II — очищенный газ, III — свежий абсорбент, IV — отработанный абсорбент

ной насадки) скоростях газового потока. Рабочая скорость газа достигает здесь 4—5 м/с при плотностях орошения до  $0,05 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Переток жидкости с тарелки на тарелку происходит здесь через те же отверстия, через которые проходит и газ.

Достоинствами этих аппаратов являются:

- высокая эффективность (КПД) одной ступени за счет развитой поверхности массообмена (это поверхность пленок на шарах и поверхность капель) и высоких значений коэффициентов массоотдачи вследствие малых толщин жидкостной пленки и пограничного слоя со стороны газа при больших скоростях газового потока. Высоким КПД способствует также отсутствие поперечной неравномерности

за счет хорошего перемешивания жидкости по объему секции (как в виде пленок жидкости на элементах подвижной насадки, движущихся в различных направлениях, так и в виде капель, брызг);

- увеличение интенсивности абсорберов: в 4—6 раз по газовому потоку и еще больше — по жидкостному;

- возможность работы с загрязненными жидкостями и газами.

Один из главных недостатков этих аппаратов — выравнивание концентраций в продольном направлении и уменьшение за счет этого средней движущей силы процесса массопередачи (см. разд. 8.2 и 10.8). Эффективным средством борьбы с продольным перемешиванием является секционирование аппарата — на рис. 11.12 показан трехсекционный абсорбер.

Более сложным по поддержанию устойчивого режима работы является насадочный эмульгационный абсорбер (рис. 11.13). Это насадочный абсорбер, работающий в режиме *эмульгирования*, т.е. в начале его захлебывания — с поддержанием в нем постоянного объема жидкости с помощью гидравлического затвора. По механизму взаимодействия фаз такой абсорбер относится к числу барботажных, хотя по конструктивным признакам является типичным насадочным.

### 11.2.3. Распылительные абсорберы

В простейших распылительных абсорберах восходящий поток газа движется навстречу абсорбенту, распыленному в виде мелких капель. Распыление (диспергирование) производится чаще всего механическими форсунками — такие абсорберы получили название **форсуночных**. Форсуночные абсорберы работают при небольших скоростях газа (1 — 1,5 м/с) и плотностях орошения не ниже  $0,003 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Несмотря на простоту устройства и низкую стоимость, небольшое гидравлическое сопротивление и возможность работы с загрязненными газами, форсуночные абсорберы имеют ограниченное применение из-за низкой эффективности. Этот недостаток вызван интенсивным продольным перемешиванием в обеих фазах и уменьшением вследствие этого движущей силы процесса. Некоторое увеличение эффективности достигается при повышении скорости газа до 5 м/с и плотности орошения до  $0,01 — 0,015 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , но при этом заметно увеличивается унос газом капель жидкости.

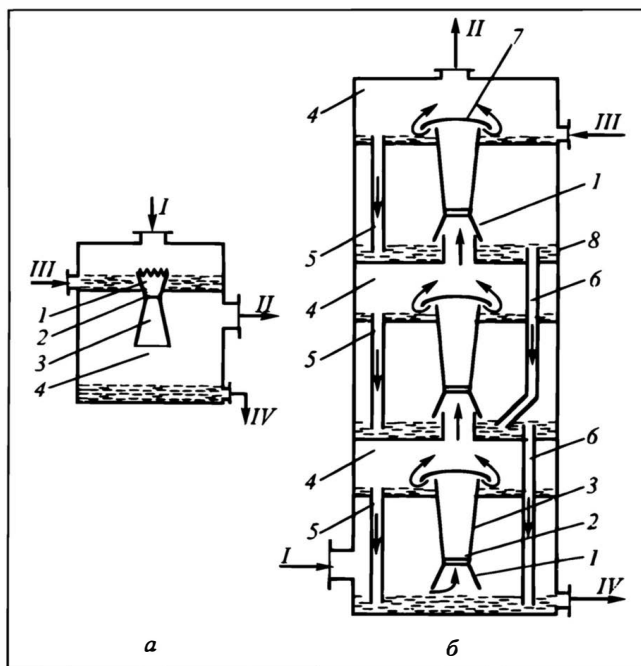


Рис. 11.14. Абсорберы Вентури:

*a* — одноступенчатый абсорбер с пленочным вводом жидкости, *б* — ступенчато-противоточный абсорбер с эжекцией жидкости;

1 — конфузор, 2 — горловина, 3 — диффузор, 4 — сепарационное пространство, 5 — циркуляционная труба в одной ступени, 6 — переливная труба (от ступени к ступени), 7 — брызгоотбойник, 8 — корпус аппарата;

*I* — вход газа, *II* — выход газа, *III* — вход жидкости, *IV* — выход жидкости

Более эффективны абсорберы Вентури, встречающиеся в различных конструктивных вариантах (рис. 11.14), но при обязательном прямотоке жидкости и газа в конфузоре-диффузоре.

На рис. 11.14, *a* представлен одноступенчатый абсорбер Вентури с пленочным вводом жидкости. Жидкостная пленка в горловине диспергируется газовым потоком *I*, движущимся здесь с большой скоростью (более 20 — 30 м/с). Разделение газа и жидкости происходит в сепарационном пространстве 4. Обладая высокой производительностью, такие абсорберы имеют ограниченную массообменную способность, обусловленную прямотоком фаз.

Применение ступенчатого противотока в абсорбере Вентури (при сохранении прямотока газа и жидкости в одной ступени) возможно при эжекции жидкости (рис. 11.14, *б*). Здесь газ, проходя в каждой секции по узкой щели между поверхностью жидкости и нижним обрезом конфузора 1, увлекает за собой жидкостную пленку. Последняя, как и в предыдущем случае, в горловине 2 дробится газовым потоком на мелкие капли, создавая развитую поверхность массопередачи. Организация противотока жидкой и газовой фаз между секциями (ступенями) дает возможность увеличить массообменную способность в сравнении с прямотоком за счет повышения движущей силы процесса.

С другими конструкциями распылительных и иных абсорберов можно ознакомиться в специальной литературе по абсорбции\*.

\* См. [1, 10].

### 11.3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ГАЗ—ЖИДКОСТЬ

#### 11.3.1. Фазовое равновесие при физической абсорбции

В процессах физической абсорбции участвуют как минимум три компонента: два вещества-носителя (газ и жидкость) и компонент, переходящий из одной фазы в другую. Система из двух фаз ( $\phi = 2$ ) при общем числе компонентов  $\kappa = 3$  согласно правилу фаз (10.1) имеет применительно к равновесному состоянию три степени свободы:  $\varphi = \kappa - \phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$ . При полной нерастворимости инерта в абсорбенте и малой летучести последнего (когда можно пренебречь его содержанием в газовой фазе) составы фаз будут полностью характеризоваться концентрациями поглощаемого компонента в каждой из фаз:  $x$  (кг ПК / кг А) — в жидкой фазе и  $y$  (кг ПК / кг ГН) — в газовой фазе. Параметрами равновесного состояния системы также являются температура и давление, при котором находится эта система.

Таким образом, общее число переменных равновесной системы равно 4. При  $\varphi = 3$  три переменные могут быть выбраны произвольно — соответственно условиям технологического процесса, а четвертая будет зависимой. Например, можно произвольно выбрать температуру и давление, а также концентрацию ПК в жидкости ( $x$ ). Тогда для такой системы равновесная концентрация этого компонента в газовой фазе ( $y^p$ ) будет вполне определенной. При другой концентрации ПК в жидкости ( $x'$ ) в равновесной системе другой будет и концентрация  $y^p$ , при  $x''$  будет  $y''^p$  и т.д. Такая зависимость  $y$  от  $x$  при определенных температуре и давлении называется равновесной, в геометрической интерпретации — **линией равновесия**, или **кривой равновесия** (рис. 11.15).

Пусть некая точка А (рис. 11.15, а) (с концентрациями ПК в фазах  $x$  и  $y$ ), характеризующая *рабочее* (неравновесное) состояние контактирующих фаз, лежит выше линии равновесия; тогда при приближении системы к равновесию (по стрелке 1) концентрация поглощаемого компонента в газовой фазе будет уменьшаться, а в жидкой — увеличиваться. Такой характер изменения концентраций ПК в фазах отвечает именно процессу абсорбции. Это означает, что все точки, лежащие выше и левее линии равновесия, составляют *область абсорбции*. Пусть теперь рабочее состояние системы характеризуется точкой В (концентрации  $x'$  и  $y'$ ), расположенной ниже линии равновесия. Здесь, наоборот, при стремлении (по стрелке 2) к равновесному состоянию происходит уменьшение концентрации поглощаемого компонента в жидкой фазе и увеличение его — в

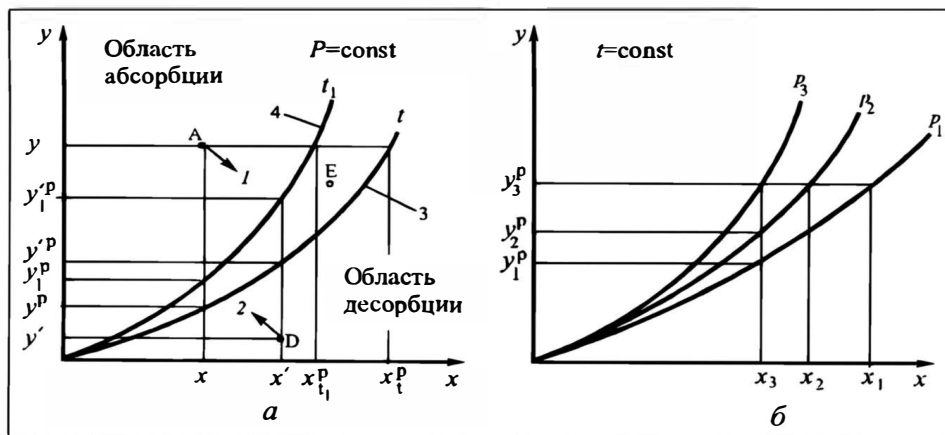


Рис. 11.15. Диаграммы фазового равновесия газ—жидкость:  
а — при  $p = \text{const}$ , б — при  $t = \text{const}$

газовой, т.е. идет процесс десорбции. Рабочая область, расположенная ниже и правее равновесной линии, называется *областью десорбции*.

Приведенная на рис. 11.15 кривая 3 характеризует равновесные концентрации в фазах при некоторой постоянной температуре  $t$ , отсюда еще одно название этой кривой — **изотерма абсорбции**. Если температуру системы  $t$  изменить до  $t_1$ , то прежней концентрации ПК в жидкости  $x$  будет соответствовать новое значение  $y_1^p$ , величине  $x'$  — значению  $y_1^p$  и т.д. При этом с увеличением температуры ( $t_1 > t$ ) растворимость поглощаемого компонента (газа) в жидкости, как правило, понижается:  $x_1^p < x^p$  при одной и той же концентрации ПК в газовой фазе.

Именно этим объясняется необходимость проведения процесса абсорбции при пониженной температуре (см. разд. 11.1) — в таких условиях абсорбент обладает большей поглотительной способностью, а значит, его расход при прочих равных условиях будет меньше. При десорбции же с целью более полного выделения поглощаемого компонента из жидкой фазы необходимо повышать температуру процесса (см. схему на рис. 11.1).

Если точка, характеризующая рабочее состояние системы, лежит между двумя изотермами 3 и 4, например точка  $E$  (см. рис. 11.15, а), то в такой системе будет происходить абсорбция — при температуре  $t$  (область абсорбции при изотерме 3) или десорбция — при температуре  $t_1$  (область десорбции при изотерме 4). Поэтому, воздействуя на температуру системы, можно изменять направление процесса "абсорбция—десорбция".

Рассмотрим теперь влияние полного давления  $p$  в системе газ—жидкость на равновесное распределение компонента между фазами. Для газовой фазы, состоящей из ПК и ГН и близкой по свойствам к идеальному газу, применимо уравнение состояния идеального газа (4.1). Напишем его отдельно для ПК и для всей газовой смеси, содержащей  $n_{\text{ПК}}$  молей ПК в  $n_{\text{см}}$  молях смеси при температуре  $T$  и объеме  $V$ :

$$p_{\text{ПК}}V = n_{\text{ПК}}R_yT, \quad pV = n_{\text{см}}R_yT,$$

где  $p_{\text{ПК}}$  — парциальное давление поглощаемого компонента.

Поделим одно уравнение на другое:

$$\frac{p_{\text{ПК}}}{p} = \frac{n_{\text{ПК}}}{n_{\text{см}}}.$$

Обозначив мольную концентрацию поглощаемого компонента в газовой фазе  $n_{\text{ПК}}/n_{\text{см}} \equiv y$ , имеем:

$$y = \frac{p_{\text{ПК}}}{p}.$$

Отсюда следует, что для газовой фазы:

— при постоянном полном давлении  $p$  равнозначно использование мольной концентрации  $y$  и парциального давления ПК  $p_{\text{ПК}}$ ;

— при постоянной концентрации  $y$  парциальное давление ПК  $p_{\text{ПК}}$  изменяется пропорционально полному давлению  $p$ , т.е.  $p_{\text{ПК}} = yp$ .

В рабочем диапазоне изменения концентраций *равновесная* зависимость  $p_{\text{ПК}}$  от мольной доли компонента в жидкой фазе  $x$  может быть линейной; тогда говорят, что система подчиняется **закону Генри** (как правило, это бывает при не очень высоких значениях  $x$ ):

$$p_{\text{ПК}} = Ex, \tag{11.1}$$

где  $E$  — константа Генри.

Разделим левую и правую части равенства (11.1) на  $p$ :

$$\frac{p_{\text{ПК}}}{p} = y = \frac{E}{p} x;$$

обозначив  $E/p \equiv m$  — коэффициент распределения ПК между газовой и жидкой фазами, получим:

$$m = \left( \frac{y}{x} \right). \tag{11.1a}$$

Для систем, подчиняющихся закону Генри, отношение равновесных концентраций ПК в газовой и жидкой фазах не зависит от уровня концентраций.

Уравнение (11.1а) часто записывают в виде

$$y^p = mx, \quad (11.16)$$

подразумевая, что любому содержанию ПК в жидкости ( $x$ ) соответствует определенная равновесная ( $y^p$ ) концентрация ПК в газовой фазе.

Иногда удобнее зависимость (11.1а) представить в виде

$$x^p = y/m, \quad (11.1в)$$

где  $x^p$  — концентрация ПК в жидкости, находящейся в равновесии с газовой фазой (концентрация ПК в ней равна  $y$ ).

Из приведенных зависимостей следует, что при постоянном значении концентрации ПК в жидкой фазе (например, при  $x = x_3$  на рис. 11.15, б) равновесная концентрация ПК в газовой фазе уменьшается ( $y_1^p < y_2^p < y_3^p$ ) при увеличении давления ( $p_1 > p_2 > p_3$ ). Кривые равновесия (при отклонении системы от закона Генри) при постоянной температуре  $t$  и различных давлениях ( $p_1 > p_2 > p_3$ ) показаны на рис. 11.15, б (при  $x \leq x_3$  отрезки кривых можно считать прямыми).

При неизменной концентрации ПК в газовой фазе его растворимость в жидкости с повышением давления увеличивается ( $x_1 > x_2 > x_3$  при  $p_1 > p_2 > p_3$ ). Поэтому абсорбцию (см. рис. 11.1) выгодно проводить при повышенном давлении, а десорбцию — при пониженном (при атмосферном или под вакуумом). Работу проводят под вакуумом в том случае, если десорбция при атмосферном давлении — недостаточно полная. При понижении давления газовой смеси в *газовых турбинах* высвобождаемую энергию используют либо для последующей подачи регенерированного абсорбента (*III* на рис. 11.1) в колонну *под давлением*, либо на другие нужды.

Равновесные зависимости строят, как правило, на основе опытных данных. Если распределение ПК между фазами подчиняется закону Генри, то по формулам (11.1) возможен аналитический расчет равновесных концентраций ПК в фазах.

В случае *многокомпонентных идеальных* (подчиняющихся закону Генри) газовых смесей равновесное распределение каждого поглощаемого компонента между фазами также может быть рассчитано аналитически по формулам (11.1).

В случае *многокомпонентных реальных* газовых смесей распределение каждого поглощаемого компонента между фазами зависит от содержания в системе других поглощаемых компонентов, т.е. происходит искривление линий равновесия. Аналитический расчет равновесных концентраций отдельных компонентов в фазах становится затруднительным, а порой — невозможным. Тогда равновесные зависимости устанавливаются опытным путем.

### 11.3.2. Фазовое равновесие при абсорбции, сопровождаемой химической реакцией

При протекании *необратимой* химической реакции между поглощаемым компонентом и абсорбентом (или его активной частью) для равновесного состояния характерно *нулевое* содержание компонента в газовой фазе (линия 1 на рис. 11.16) — до тех пор, пока количество поглощаемого компонента меньше требуемого по стехиометрии количества поглотителя. При полном связывании поглотителя (или его активной части) поглощаемый компонент будет распределяться между фазами, как и в случае физической абсорбции, в соответствии с линиями равновесия.

Для *обратимой* химической реакции между поглощаемым компонентом и абсорбентом (или его активной частью) содержание компонента в газовой фазе ( $y_{обр}$ ) определяется константой равновесия химической реакции, а при его избытке он также будет перераспределяться между фазами по законам физической абсорбции (линия 2 на рис. 11.16).

Наличие горизонтального участка на линии равновесия позволяет использовать хемосорбцию для глубокой очистки газа-носителя от поглощаемого компонента. В случае необратимой химической реакции такая очистка может быть практически полной.

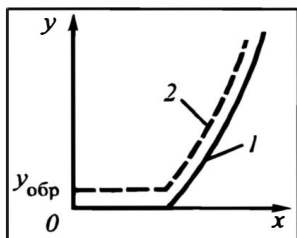


Рис. 11.16. Линии равновесия газ—жидкость в случае хемосорбции:

1 — необратимая реакция, 2 — обратимая реакция

### 11.3.3. Фазовое равновесие в некоторых специальных случаях

К числу таких случаев отнесем равновесие при ощутимой *летучести абсорбента*, а также при некоторой (тоже ощутимой) *растворимости газа-носителя в абсорбенте*. В обоих случаях по крайней мере одна из фаз будет содержать все три компонента: ГН, ПК и А. Составы таких смесей представляют в треугольной диаграмме (о ее свойствах см. разд. 10.2.3).

Применительно к процессу абсорбции в вершинах треугольника (чистые компоненты) расположим ГН, ПК и А. Тогда бинарные газовые смеси (ГН+ПК), в том числе и исходная газовая смесь, лежат на стороне ГН—ПК треугольника, а бинарные жидкие (ПК+А) — на стороне ПК—А. Здесь *абсолютные* концентрации отдельных компонентов характеризуются длинами перпендикуляров, опущенных из точек соответствующих смесей на стороны треугольника, или отрезками на сторонах треугольника (см. разд. 10.2.3).

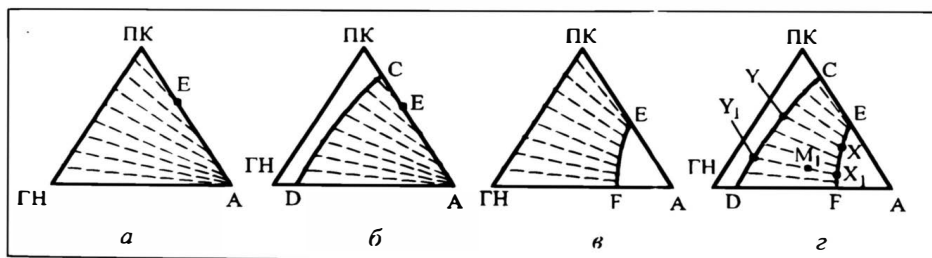


Рис. 11.17. Треугольные диаграммы фазового равновесия:

*а* — ГН нерастворим в абсорбенте А, абсорбент нелетуч; *б* — ГН нерастворим в абсорбенте, летучий абсорбент; *в* — ГН частично растворим в абсорбенте, абсорбент нелетуч; *г* — ГН частично растворим в абсорбенте, летучий абсорбент

При *абсолютной нерастворимости* ГН в абсорбенте и *нелетучести абсорбента А* их смесь (любая точка на линии ГН—А) разделяется на *чистый газ-носитель* ГН и *чистый абсорбент А*. Введенный в систему поглощаемый компонент распределяется между газовой и жидкой фазами, образуя равновесные *бинарные смеси*, лежащие на сторонах ГН—ПК (газовая фаза) и ПК—А (жидкая фаза). В треугольной диаграмме равновесие таких смесей может быть представлено семейством *нод*, соединяющих равновесные составы фаз при фиксированных температуре и давлении (рис. 11.17, *а*). Здесь точка Е соответствует максимальной растворимости ПК в абсорбенте А в реальных условиях. При увеличении растворимости (в результате повышения давления, понижения температуры) точка Е смещается в сторону ПК.

В отсутствие тройных смесей (простейший случай) равновесие таких систем проще и удобнее представлять в диаграмме  $y-x$ , что и было сделано в разд. 11.3.1. Кстати, диаграмму  $y-x$  можно рассматривать как частный случай треугольной диаграммы с *прямым углом* между сторонами ПК—ГН и ПК—А (при переходе к относительным концентрациям).

Рассмотрим последовательно возможные варианты диаграмм фазового равновесия.

При *ощутимой летучести абсорбента*, когда содержание его паров в газовой фазе сопоставимо с содержанием других компонентов, составы газовой фазы будут характеризоваться точками на линии DC (рис. 11.17, *б*). Здесь отрезок ГН—D характеризует содержание паров абсорбента в газе-носителе, а отрезок ПК—С — содержание паров абсорбента в поглощаемом компоненте (газе). При этом точки D и С отвечают насыщению парами абсорбента газа-носителя и газа-поглощаемого компонента соответственно. Ноды, соединяющие в этом случае равновесные составы газовой и жидкой фаз, заканчиваются на линии DC. Область ГН—ПК—С—D на рис. 11.17, *б* — это область *гомогенной газовой смеси*. Область CDAEC — *гетероген-*

ная область, все точки которой при расслаивании дают две равновесные фазы: газовую на линии CD и жидкую — на линии EA.

При частичной растворимости газа-носителя в нелетучем абсорбенте в равновесном треугольнике существует область растворов ПК и ГН (и их смесей) вблизи вершины А (рис. 11.17, в). Здесь ноды “упираются” в линию FE, отвечающую трехкомпонентным смесям в жидкой фазе. Отрезок FA характеризует максимальную растворимость газа-носителя в абсорбенте (при фиксированных температуре и давлении), а область FEA является областью гомогенных растворов.

При частичной растворимости газа-носителя в летучем абсорбенте (наиболее общий случай) ноды, соединяющие равновесные составы газовой и жидкой фаз, ограничены линиями DC и FE (рис. 11.17, г). Любой точке Y состава газовой фазы отвечает равновесная точка X состава жидкой фазы, лежащая на другом конце ноды, проходящей через точку Y: Любая тройная смесь компонентов, характеризуемая точкой в гетерогенной области DCEF (это может быть механическая смесь всех трех компонентов), разделяется на две тройные смеси — газовую и жидкую фазы. При достаточно интенсивном контактировании фаз разделение происходит по ноды, т.е. с образованием равновесных составов. Так, гетерогенная смесь состава  $M_1$  разделяется (по правилу рычага, разумеется, — см. разд. 10.2.4) на газовую смесь состава  $Y_1$  и раствор ПК и ГН в абсорбенте состава  $X_1$ .

Представленные на рис. 11.17 диаграммы фазового равновесия являются изотермами-изобарами, т.е. относятся к конкретной температуре и давлению. При повышении температуры летучесть абсорбента увеличивается, и кривая DC смещается вправо. Растворимость газа-носителя в абсорбенте при возрастании температуры понижается, и, следовательно, кривая FE также смещается вправо. Соответственно, при понижении температуры кривые DC и FE смещаются влево, и при некоторой температуре  $t_{\text{нл}}$  кривая DC совпадает со стороной ГН—ПК треугольника; летучесть абсорбента в этом случае пренебрежимо мала, т.е. его можно считать практически нелетучим. С ростом полного давления  $p$  в системе летучесть абсорбента уменьшается. Поэтому при увеличении  $p$  линия DC приближается к стороне ГН—ПК треугольника; при этом линия FE также смещается влево, так как растворимость ГН в абсорбенте (точка F) и ПК в абсорбенте (точка E) увеличиваются при повышении давления.

## 11.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АБСОРБЕРОВ

Технологический расчет абсорбера конкретизируется в зависимости от постановки задачи. В наиболее часто встречающихся в инженерной практике задачах проектирования он обычно включает расчет необходимого расхода абсорбента и

геометрических размеров абсорбера (высоты, диаметра и т.п.), при которых обеспечиваются необходимая степень разделения газовой смеси и заданная производительность по газовой фазе или по поглощаемому компоненту. Реже технологам приходится решать задачу эксплуатации, когда для абсорбера известных размеров с конкретными внутренними контактирующими устройствами требуется определить конечную концентрацию поглощаемого компонента в газовой смеси при известных потоках фаз и их начальных составах.

Методы решения обеих задач (проектирования и эксплуатации) для массообменных процессов класса 3(2-2)<sup>1</sup> — для различных схем движения потока (противоток, прямоток, перекрестный ток по ступеням) с идеальным перемешиванием фаз или в режиме идеального вытеснения в каждой ступени, а также с непрерывным контактом фаз — подробно изложены в гл. 10. Именно к таким процессам относится абсорбция *нелетучим* поглотителем при *отсутствии растворимости* в нем газ-носителя. В настоящей главе отметим лишь некоторые особенности расчета процессов абсорбции, связанные:

- с выделением теплоты при абсорбции (неизотермическая абсорбция);
- с летучестью поглотителя, т.е. частичным переходом его в газовую фазу;
- с протеканием химической реакции между поглощаемым компонентом и абсорбентом;
- с поглощением нескольких компонентов из газовой смеси.

Предварительно рассмотрим общие подходы (для всех случаев абсорбции) к определению основных размеров аппаратов: его поперечного сечения (диаметра — в случае колонных аппаратов) и высоты.

Будем рассчитывать абсорберы *непрерывного действия*, так как периодические процессы абсорбции, как правило, малоэффективны, труднее в управлении и поэтому практически не используются в промышленности.

#### 11.4.1. Поперечное сечение абсорбера

Необходимую площадь поперечного сечения абсорбера непрерывного действия в задаче проектирования находят на основе уравнений расхода (1.17), (1.18) по формуле (10.30):

$$f_a = \frac{G}{\rho w} = \frac{V}{w}, \quad (11.2)$$

где  $G$  и  $V$  — массовый и объемный расходы той сплошной фазы, которая лимитирует пропускные способности абсорбера;  $w$  — скорость движения этой фазы в расчете на полное сечение аппарата.

В подавляющем большинстве случаев объемный расход газовой фазы существенно больше, нежели жидкой, поскольку плотность газа на 2—3 порядка ниже, чем у жидкости. Поэтому поперечное сечение абсорберов рассчитывают по потоку  $V$  газовой фазы. Очевидным исключением являются барботажные абсорберы со сплошной жидкой фазой (см. рис. 11.10).

Входящая в формулу (11.2) рабочая скорость сплошной фазы должна выбираться из условий обеспечения оптимальных режимов работы с учетом направления движения фаз (противоток или прямоток).

При *противоточном* движении фаз скорость сплошной фазы должна быть несколько ниже *критической*  $w_{кр}$ , при которой *нарушается* или *совсем прекращается* противоток (переходя в прямоток). Так, в *пленочных* аппаратах и в *насадочных* колоннах с противоточным движением фаз такой *критической* скоростью является “скорость захлебывания”  $w_{захл}$  (см. разд. 10.1.3). Иногда максимальную скорость сплошной фазы ограничивают допустимым уносом капель из аппарата.

Максимальная скорость сплошной жидкой фазы в *полых барботажных* аппаратах (см. рис. 11.10, *а* — здесь также противоток) ограничена скоростью подъема газовых пузырей в неподвижной среде. При больших скоростях течения жидкой фазы газовые пузыри будут захватываться жидкостным потоком.

В *тарельчатых барботажных* аппаратах противоточного типа (см. рис. 11.10, *б*) максимальная рабочая скорость газовой фазы определяется допустимым уносом капель жидкости на расположенную выше тарелку. Напомним, что брызгоунос приводит к *нарушению противотока* и, следовательно, к уменьшению движущей силы процесса.

Наоборот, в пленочных абсорберах с *восходящим прямотоком*, а также в распылительных абсорберах с *прямотоком в каждой ступени* (см. рис. 11.14, *а, б*) скорость газа должна быть *достаточной*, чтобы при наличии жидкости газ увлекал ее за собой.

При *нисходящем прямотоке* в пленочных и насадочных абсорберах упомянутых ограничений в скорости газового потока не существует. Практически она лимитируется повышенным выносом капель жидкости и гидравлическим сопротивлением газовой фазе.

Отметим, что теоретический подход к определению критических (граничных) скоростей пока возможен лишь в простейшем случае — для пленочных аппаратов с организованным течением пленки — на основе закономерностей течения жидких пленок в присутствии газового потока\*.

---

\* См., например, [3].

Во всех других случаях пользуются эмпирическими зависимостями\* для критической скорости, учитывающими физические свойства газа и жидкости, соотношения их потоков и характеристики аппаратуры (в насадочных аппаратах — характеристики насадки).

В качестве примера приведем широко применяемую для процессов абсорбции и ректификации эмпирическую формулу для определения *расчетной* (на сечение незаполненного аппарата) скорости  $w_{\text{захл}}$  газа (пара), соответствующей предельной нагрузке насадочного аппарата (началу захлебывания). Пусть  $\epsilon_n$  — свободный объем (порозность) насадки\*\*,  $F_{\text{уд}}$  — удельная поверхность насадки\*\*,  $\rho_g$  и  $\rho_j$  — плотности газа (пара) и жидкости,  $\mu_j$  — вязкость жидкости,  $L$  и  $G$  — массовые расходы жидкости и газа (пара). При принятых обозначениях формула для  $w_{\text{захл}}$  имеет вид

$$\frac{w_{\text{захл}}^2}{g \epsilon_n^3} \frac{F_{\text{уд}}}{\rho_j} \frac{\rho_g}{\mu_j} = A \exp \left[ -B \left( \frac{L}{G} \right)^{1/4} \left( \frac{\rho_g}{\rho_j} \right)^{1/8} \right],$$

причем все величины берутся в СИ;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $A$  и  $B$  — коэффициенты.

Значения безразмерного коэффициента  $B$  во всех формулах, приводимых в учебниках и справочной литературе, равны 4. Значения же размерного коэффициента  $A$  различны для разных типов насадки: для колец Рашига он почти в 2 раза ниже, чем для седел Берля. Кроме того, из-за нечеткости в терминологии при определении *критической* скорости приводятся различные значения этого коэффициента:  $A = 0,348$  — для скорости захлебывания и  $A = 0,397$  — для близкой к ней скорости эмульгирования. Труднообъяснимым является понижение коэффициента  $A$  до 0,249 при прохождении пара (вместо газа) через слой орошаемой насадки в случае *ректификационных* насадочных аппаратов (см. гл. 12). Такие расхождения в значениях коэффициента  $A$  связаны, по-видимому, с не вполне обоснованным набором параметров в левой и правой частях приведенного выше уравнения и с ограниченной его точностью. Критическую скорость газа понимают или в аспекте целесообразного рабочего режима, или как предельно допустимую физически, выше которой начинается *захлебывание* аппарата. Поэтому при использовании различных формул необходимо внимательно отслеживать их назначение.

При выборе рабочей скорости газа заметно ниже скорости захлебывания, во-первых, увеличится поперечное сечение аппарата согласно уравнению (11.2) и, во-вторых, снизится эффективность массопередачи за счет уменьшения коэффициента массоотдачи в газовой фазе, зависящего от скорости движения газового потока относительно жидкостных пленок на элементах насадки. Поэтому рабочую скорость газа в насадочных абсорберах рекомендуется принимать достаточно близкой к скорости захлебывания:

$$w = (0,8 \div 0,9) w_{\text{захл}}. \quad (11.3)$$

\* См. [3, 7, 8, 10 и др.].

\*\* Для принятого типоразмера насадки значения  $\epsilon_n$  и  $F_{\text{уд}}$  приводятся, например, в [1, 6, 11].

### 11.4.2. Высота абсорберов с непрерывным контактом фаз

При непрерывном контакте газа и жидкости высота рабочей зоны абсорбера  $H$  зависит от необходимой поверхности массообмена  $F$ .

В условиях **поверхностной задачи** величина  $F$  определяется по количеству передаваемого вещества, скорости и движущей силе процесса массопередачи. Расчет  $F$  и  $H$  основан на уравнении (10.22). Обозначим (рис. 11.18, а):  $G$  — расход газовой фазы (по инертной ее части), кг ГН/с;  $L$  — расход чистого абсорбента, кг А/с;  $y_H$  и  $y_K$  — начальная и конечная *относительные* концентрации поглощаемого компонента в газе, кг ПК/кг ГН;  $x_H$  и  $x_K$  — *относительные* концентрации поглощаемого компонента в исходном абсорбенте (в случае чистого абсорбента  $x_H = 0$ ) и насыщенном (отработанном). Поверхность массопередачи  $F$  условно представим в виде вертикальной линии, разделяющей газовую и жидкую фазы.

Поток  $M$  компонента, переходящего за единицу времени из газовой фазы в жидкую, можно найти из уравнений материального баланса по поглощаемому компоненту для контуров  $K_1$  и  $K_2$ :

$$\begin{aligned} \text{для контура } K_1 \quad & G y_H - G y_K - M = 0, \text{ откуда} \\ & M = G(y_H - y_K); \end{aligned} \quad (11.4)$$

$$\begin{aligned} \text{для контура } K_2 \quad & L x_H + M - L x_K = 0, \text{ откуда} \\ & M = L(x_K - x_H). \end{aligned} \quad (11.4a)$$

В гл. 10 показано, что при таком выражении расходов фаз ( $L$  и  $G$  неизменны по высоте абсорбера) и концентраций уравнения рабочих линий представляют собой прямые, проходящие:

— через точки  $(x_H, y_K)$  и  $(x_K, y_H)$  — при противотоке фаз (как показано на рис. 11.18, б);

— через точки  $(x_H, y_H)$  и  $(x_K, y_K)$  — при прямотоке.

(Подробнее — см. разд. 10.7.1: уравнения (10.23), (10.24) и рис. 10.15 и 10.16.)

Согласно КФ-классификации рассматриваемый процесс абсорбции относится к классу 3(2-2)1. Полученные в гл. 10 формулы для расчета массообменных процессов класса 3(2-2)1 полностью применимы к абсорбции *нелетучим* поглотителем. Так, поверхность массопередачи  $F$  может быть найдена по одной из формул (10.31):

$$F = \frac{M}{k_x \Delta x_{cp}} = \frac{M}{k_y \Delta y_{cp}}, \quad (11.5)$$

где  $k_x$  и  $k_y$  — коэффициенты массопередачи на языке фазы “х” и “у” соответственно;  $\Delta x_{cp}$  и  $\Delta y_{cp}$  — средние движущие силы процесса абсорбции также на языке соответствующей фазы.

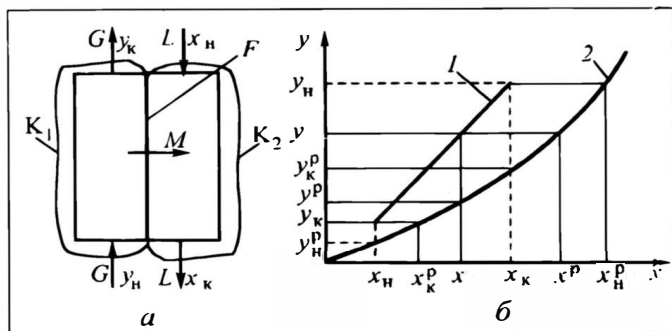


Рис. 11.18. К расчету противоточных абсорберов с непрерывным контактом фаз:  
 а — упрощенная схема аппарата, б — диаграмма  $y-x$ ,  
 1 — рабочая линия, 2 — линия равновесия

Для общего случая физической абсорбции с *кривой* линией равновесия при противотоке фаз средние движущие силы  $\Delta x_{\text{ср}}$  и  $\Delta y_{\text{ср}}$  находят по формулам, аналогичным (10.29). Соответственно

$$\Delta x_{\text{ср}} = \frac{x_K - x_N}{S_x} = \frac{x_K - x_N}{\int_{x_N}^{x_K} \frac{dx}{x^P - x}};$$

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{y_N - y_K}{S_y} = \frac{y_N - y_K}{\int_{y_K}^{y_N} \frac{dy}{y - y^P}}. \quad (11.6)$$

О физическом смысле чисел единиц переноса  $S_x$  и  $S_y$  (как об отношении пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массообмена) и методах их расчета см. разд. 10.8.3.

Для частного случая абсорбции с *прямой* линией равновесия ( $m = \text{const}$ ) среднюю движущую силу вычисляют как среднелогарифмическую величину из движущих сил на концах аппарата:  $\Delta x_1$  и  $\Delta x_2$  или  $\Delta y_1$  и  $\Delta y_2$ . Применительно к противотоку справедливы формулы (10.28); в рассматриваемом случае:  $\Delta x_1 = x_N^P - x_K = y_N/m - x_K$ ;  $\Delta x_2 = x_K^P - x_N = y_K/m - x_N$ ;  $\Delta y_1 = y_N - y_K^P = y_N - mx_K$ ;  $\Delta y_2 = y_K - y_N^P = y_K - mx_N$ .

Рассчитав необходимую поверхность массопередачи  $F$  насадочных абсорберов, находят *высоту слоя насадки*:

$$H = \frac{F}{F_{\text{уд}} f_a}, \quad (11.7)$$

причем поперечное сечение абсорбера  $f_a$  уже найдено по (11.2); см. также разд. 11.4.1.

Для пленочных устройств в виде  $n$  параллельных труб, по внутренней поверхности которых течет пленка жидкости толщиной  $\delta$ , а вдоль оси движется газ, поверхность массопередачи  $F$  равна

$$F = \pi n(d_{\text{вн}} - 2\delta)H;$$

отсюда может быть найдена высота труб  $H$ .

В условиях **поточковой (балансовой) задачи** массопереноса величина поверхности  $F$ , а также высота рабочей зоны  $H$  роли не играют. В этом случае  $H$  выбирается либо из условий гидродинамики (приемлемое гидравлическое сопротивление абсорбера), либо из условия обеспечения теплоотвода, либо из опыта проектирования и эксплуатации подобных абсорберов. Необходимо лишь в ходе проектирования принять достаточные значения  $H$ , чтобы задача оставалась поточковой.

В случае собственно пленочных аппаратов (трубчатые, листовые) поточковая задача (поток поглощаемого компонента прямо пропорционален расходу абсорбента) реализуется тогда, когда коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta_x$  (м/с) в несколько раз больше отношения  $\Gamma/H$ , где  $\Gamma$  — плотность орошения в м<sup>3</sup>/(м·с). Практически уже при  $\beta_x = 2(\Gamma/H)$  расчет по балансовым соотношениям дает ошибку не более 10% по сравнению с точным решением. При значениях  $\beta_x/(\Gamma/H) > 2$  скорость диффузии компонента в пленке настолько велика, а время завершения диффузии настолько мало, что последним можно пренебречь по сравнению с продолжительностью стадии подвода вещества в абсорбер с газом или, что как раз характерно для абсорбции, отвода вещества из абсорбера с потоком абсорбента.

Расчет высоты насадочных (и других абсорберов) по методу ВЕП (см. разд. 10.8.4) здесь также правомерен, причем для расчета ВЕП тоже используются эмпирические соотношения, а подсчет числа единиц переноса  $S_x$  и  $S_y$  производится, как правило, графическим или численными методами. Заметим, что при равенстве углов наклона рабочей и равновесной (при  $m = \text{const}$ , естественно) линий, т.е. при их параллельности, числа единиц переноса  $S_x$  и  $S_y$  одинаковы и совпадают с числом теоретических тарелок.

Весьма приближенным и не соответствующим физическим процессам в реальных пленочных абсорберах (подмена задачи!) является метод расчета абсорберов на основе высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС). Величина последней находится по эмпирическим формулам, имеющим крайне ограниченную область достоверного применения. Этим методом можно воспользоваться лишь в тех случаях, когда для рабочих условий конкретного рассчитываемого процесса абсорбции с приемлемой точностью известны ВЭТС или метод ее расчета. Некорректность и ненадежность этого метода обсуждены в разд. 10.12.5.

### 11.4.3. Высота абсорберов со ступенчатым контактом фаз

Высоту тарельчатой части абсорберов ( $H_T$ ) со ступенчатым контактом фаз на тарелках (рис. 11.19) определяют по формуле

$$H_T = h_T(n - 1), \quad (11.8)$$

где  $n$  — необходимое число реальных тарелок в проектируемом аппарате;  $h_T$  — расстояние между двумя соседними тарелками; в зависимости от диаметра аппарата величину  $h_T$  принимают от 0,2 до 0,8 м.

При расчете полной высоты аппарата  $H$  необходимо также учесть высоту зоны аппарата над верхней тарелкой  $H_B$  и высоту ее под нижней тарелкой  $H_H$ . Высота  $H_B$  должна обеспечивать хорошую сепарацию газового потока от брызг, уносимых с верхней тарелки; как правило, она в 1,5 — 2 раза больше расстояния между тарелками  $h_T$  и составляет 0,6 — 1,2 м. Высота  $H_H$  определяется в соответствии с конструктивными решениями отвода абсорбента и ввода газового потока в аппарат. На практике эта величина также превышает  $h_T$  и составляет обычно 1—1,5 м.

Число реальных тарелок  $n$  рассчитывают с помощью КПД тарелки  $\eta_T$ , базирываясь на требуемом числе теоретических тарелок  $n_T$ , они связаны соотношением  $n = n_T/\eta_T$ . Расчет числа теоретических ступеней (тарелок)  $n_T$  может быть выполнен графически в диаграмме  $y$ — $x$  путем построения “ступенек” между рабочей и равновесной линиями в случае, если последняя — кривая (рис. 10.34). При прямой линии равновесия возможен аналитический расчет числа теоретических тарелок — см. формулы (10.44) и (10.44а), записанные на языке фазы “ $x$ ”; аналогичные выражения можно получить и на языке фазы “ $y$ ” — по схеме, использованной в разд. 10.12.2. Подчеркнем, что незнание точных значений КПД тарелок делает этот метод расчета высоты тарельчатых аппаратов сугубо приближенным.

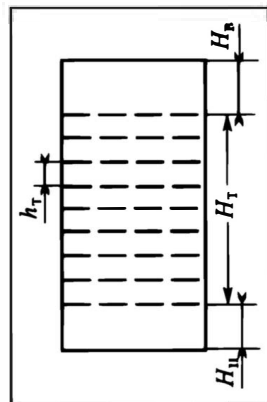


Рис. 11.19. К расчету аппаратов со ступенчатым контактом фаз

### 11.4.4. О целесообразности рециркуляции рабочих потоков

Рециркуляция потоков в абсорбере возможна в различных вариантах:

— возврат части абсорбента с конечной концентрацией поглощаемого компонента  $x_k$  и присоединение его к потоку исхо-

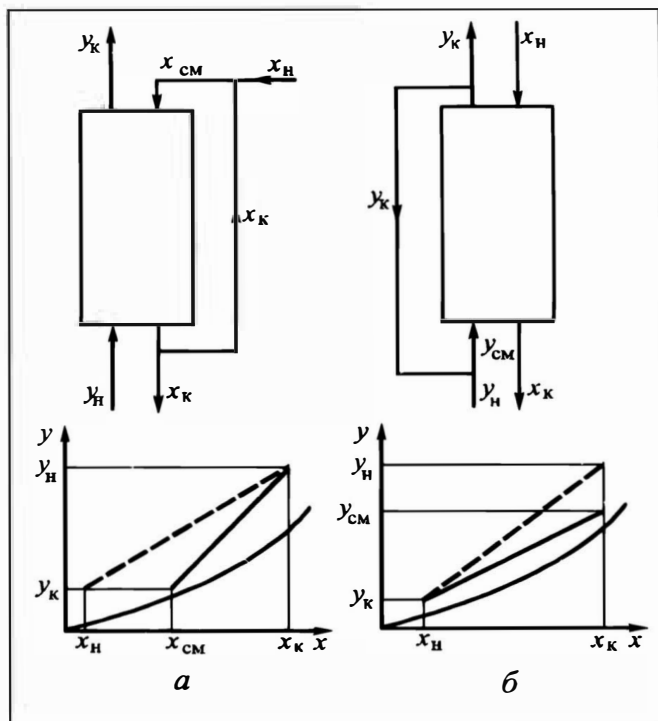


Рис. 11.20. Схемы работы абсорберов с рециркуляцией потоков и диаграммы  $y-x$ :  
 $a$  — рециркуляция абсорбента,  $b$  — рециркуляция газа.

Рабочие линии: сплошные — при рециркуляции потоков, пунктирные — в отсутствие рециркуляции

дного абсорбента, подаваемого сверху в абсорбционный аппарат (рис. 11.20,  $a$ );

— возврат части газового потока с конечной концентрацией  $y_k$  и присоединение его к потоку исходного газа, подаваемого снизу в абсорбционный аппарат (рис. 11.20,  $b$ );

— возврат части обоих уходящих потоков — газового и жидкостного — и присоединение их к исходным газовому и жидкостному потокам соответственно.

Схемы работы абсорберов с рециркуляцией потоков абсорбента и газа, а также диаграммы  $y-x$  представлены на рис. 11.20. При смешении отработанного абсорбента (концентрация  $x_k$ ) со свежим (концентрация  $x_n$ ) получается абсорбент с промежуточной концентрацией  $x_{cm}$ , определяемой по правилу рычага, а рабочая точка для верхнего сечения (рис. 11.20,  $a$ ) имеет координаты  $x_{cm}$ ,  $y_k$ . Аналогично, при смешении газов с концентрацией поглощаемого компонента в них  $y_n$  и  $y_k$  получается некоторая промежуточная концентрация  $y_{cm}$ , которая вместе с

концентрацией  $x_k$  определяет положение рабочей точки для нижнего сечения аппарата на рис. 11.20, б.

Из рисунков видно, что рабочие линии процесса при наличии рецикла (сплошные линии) расположены *ближе* к равновесной кривой, чем без рецикла (штриховые линии). Степень рециркуляции (количество возвращаемого потока на единицу исходного) в задачах проектирования (с фиксированными граничными концентрациями ПК в потоках фаз) ограничена значением, при котором рабочая линия пересечет линию равновесия; движущая сила массопередачи в этом случае становится равной нулю — процесс прекратится. При увеличении степени рециркуляции (в пределах возможного) уменьшается движущая сила процесса массопередачи, а следовательно, увеличиваются необходимые размеры аппарата (см. разд. 11.4.2 и 11.4.3). Здесь вполне правомерен вопрос: для чего же тогда нужна рециркуляция?

**Рециркуляция абсорбента.** При малых расходах  $L$ , т.е. при низких плотностях орошения  $L/(f_{ap})$  абсорбента, жидкости может оказаться недостаточно для хорошего смачивания элементов насадки. В этом случае в массообмене участвует лишь часть (“активная”) поверхности насадочных тел  $F_a < F$ . Отсюда — низкая эффективность работы аппарата в целом. При рециркуляции абсорбента в работу включается дополнительная поверхность контактирования жидкости и газа, так что  $F_a \rightarrow F$ . Кроме того, растет коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta_x$  за счет турбулизации пленочного течения; такой рост особенно эффективен в случае низкой пропускной способности  $\beta_x F$ . Если при этом *увеличение пропускной способности* стадии массоотдачи  $\beta_x F$  и массопередачи в целом  $k_x F$  (или  $k_y F$ ) компенсирует *уменьшение движущей силы и дополнительные затраты* энергии на перекачку абсорбента снизу вверх, то рециркуляция абсорбента оправдывает себя. Ее применение также целесообразно при необходимости отвода большой теплоты абсорбции: на линии возврата абсорбента устанавливают холодильник (на рис. 11.20, а не показан). О необходимости поддержания рабочей температуры процесса за счет охлаждения *жидкости* подробнее см. в разд. 11.2.2.

**Рециркуляция газа.** Увеличение скорости газа в аппарате приводит к росту коэффициента массоотдачи в газовой фазе, а вместе с ним — коэффициентов массопередачи  $k_y$ ,  $k_x$ . Одновременно происходит некоторое увеличение поверхности массопередачи — за счет утончения жидкостной пленки на элементах насадки и дополнительного каплеобразования между ними. На рециркуляцию газа идут при малых расходах газовой фазы в случаях, когда положительные эффекты от ее использования перевешивают негативные, связанные с уменьшением

движущей силы и увеличением гидравлического сопротивления орошаемой насадки. Степень рециркуляции газа ограничена не только уменьшением (до нулевого значения) движущей силы процесса, но и скоростью захлебывания; при этом ограничение по скорости захлебывания может сказаться раньше.

Расчет основных размеров абсорберов при известных рабочих и равновесных линиях в случае рециркуляции потоков не отличается от изложенного выше; необходимо лишь учесть увеличение потока фазы, по которой берется определяющая скорость  $w$ .

Метод построения рабочих линий и *проектного расчета* абсорбера при рециркуляции обоих потоков остается прежним. Подчеркнем, что на этот крайне редкий вариант работы абсорбера следует идти лишь в том случае, когда увеличение плотности орошения и скорости газа не может быть достигнуто простым уменьшением поперечного сечения аппарата.

При *эксплуатации* действующего абсорбера на рециркуляцию обоих потоков следует идти, если расход исходных потоков существенно уменьшился (например, производительность по исходному газу). В соответствии с материальным балансом должен быть уменьшен и расход исходного абсорбента. Это приводит к неблагоприятной (в гидродинамическом плане) обстановке для процесса массопередачи: большие толщины пограничных пленок из-за малой турбулизации потоков и низкие коэффициенты массоотдачи  $\beta_x$  и  $\beta_y$ . В этом случае рециркуляция обоих потоков приведет к увеличению  $\beta_x$  и  $\beta_y$  и, следовательно,  $k_x$ ,  $k_y$ .

Не вызывает затруднений и расчет других схем с рециркуляцией потоков, например многоступенчатой противоточной абсорбции с рециркуляцией жидкости в каждой ступени. Подход к построению рабочих линий и расчету размеров абсорбера остается прежним.

## 11.5. ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ СЛУЧАЕВ АБСОРБЦИИ

### 11.5.1. Неизотермическая абсорбция

В случае адиабатной абсорбции (отсутствие отвода теплоты, выделяющейся при поглощении ПК) температура газа и жидкости повышается по мере увеличения в последней концентрации поглощаемого компонента ( $x$ ). Если изменение температуры ощутимо сказывается на положении линии равновесия, то такую абсорбцию называют **неизотермической**. Зависимость температур газа  $\theta$  и жидкости  $t$  от концентрации в ней поглощаемого компонента можно получить путем совместного рассмотрения материальных и тепловых балансов, а также уравнений тепло- и массообмена между газом и жидкостью.

Обозначим (рис. 11.21, а):  $L$  — поток абсорбента;  $t_n$  — его начальная температура;  $x_n$  — концентрация поглощаемого ком-

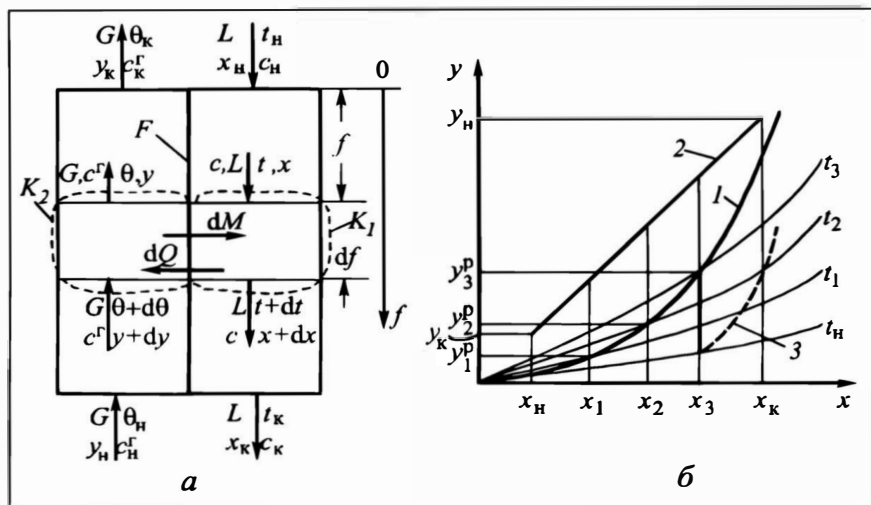


Рис. 11.21. К расчету неизоотермической абсорбции:

$a$  — упрощенная схема работы абсорбера,  $b$  — диаграмма  $y-x$ ,

1 — кривая равновесия при переменной по высоте аппарата температуре процесса, 2 — рабочая линия, 3 — линия равновесия после охлаждения жидкости с концентрацией  $x_3$  до первоначальной температуры  $t_H$

понента в исходном абсорбенте (для чистого исходного абсорбента  $x_H = 0$ );  $G$  — поток газа-носителя;  $y_H$  — концентрация ПК в исходном газе;  $\theta_H$  — его начальная температура;  $t$  и  $\theta$  — соответственно температуры абсорбента и газа в произвольном сечении и  $y$  — в газе.

Введем понятие **относительной теплоемкости абсорбента**  $c$ ; это теплоемкость смеси абсорбента и поглощаемого компонента в расчете на 1 кг чистого абсорбента:  $c = 1 \cdot c_A + x c_{ПК}^*$ , где  $c_A$  — теплоемкость чистого абсорбента, а  $c_{ПК}^*$  — поглощаемого компонента в конденсированной фазе (жидкости).

Аналогично для газовой фазы введем понятие **относительной теплоемкости газа**  $c^G$ ; это теплоемкость смеси газа-носителя и поглощаемого компонента в расчете на 1 кг газа-носителя:  $c^G = 1 \cdot c_{ГН} + y c_{ПК}$ , где  $c_{ГН}$  — теплоемкость чистого газа-носителя, а  $c_{ПК}$  — теплоемкость поглощаемого компонента в неконденсированной фазе (газе). Соответственно,  $c_H$  и  $c_H^G$  — относительные теплоемкости абсорбента и газа на входе в аппарат, а  $c_K$  и  $c_K^G$  — на выходе из аппарата.

Тепловой эффект абсорбции характеризуется **удельной дифференциальной теплотой абсорбции** (растворения)  $q_a$  компонента, поглощенного жидкой фазой. Величина  $q_a$  зависит от кон-

центрации ПК в абсорбенте (строго говоря — и от его температуры). Величину  $q_a$  (и ее зависимость от концентрации  $x$ ) находят в справочниках и специальной литературе по абсорбции\*. При малых концентрациях  $x$  величина  $q_a$  может быть принята постоянной.

Материальный баланс по ПК для бесконечно малого жидкостного пространственного контура  $K_1$  (рис. 11.21, а) за единицу времени в соответствии с основным балансовым соотношением (1.8) может быть записан как

$$dM + Lx - L(x + dx) = 0,$$

откуда межфазный поток поглощаемого компонента через поверхность массопередачи  $df$  составляет

$$dM = Ldx. \quad (a)$$

Такой же баланс для элементарного газового контура  $K_2$

$$G(y + dy) - Gy - dM = 0$$

дает

$$dM = Gdy. \quad (б)$$

Полная теплота абсорбции, выделяющаяся в жидкости (при поглощении ею ПК), расходуется на нагрев как жидкости, так и газа. Это означает, что существует тепловой поток  $dQ$  через поверхность  $df$  из жидкости в газ. Величину этого теплового потока найдем из теплового баланса по контуру  $K_2$  за единицу времени:

$$Gc^r(\theta + d\theta) + dQ - Gc^r\theta = 0,$$

откуда

$$dQ = -Gc^rd\theta.$$

Тепловой баланс по элементарному пространству, объединяющему контуры  $K_1$  и  $K_2$ , за единицу времени с учетом источника теплоты при растворении ПК в абсорбенте имеет вид

$$Gc^r(\theta + d\theta) + Lct - Gc^r\theta - Lc(t + dt) + q_a dM = 0.$$

Отсюда после сокращений и с учетом выражения (a) имеем

$$Gc^rd\theta - Lcdt + q_a Ldx = 0. \quad (в)$$

Уравнение передачи *теплоты* от жидкости к газу через межфазную поверхность  $df$ :

$$dQ = k(t - \theta)df,$$

или

$$-Gc^rd\theta = k(t - \theta)df, \quad (г)$$

где  $k$  — коэффициент теплопередачи при непосредственном контактировании газа и жидкости.

---

\* См., например, [10, 12].

Уравнение передачи *вещества* (ПК) через поверхность  $df$ :

$$dM = k_y(y - y_p)df,$$

или с учетом выражения (а)

$$Ldx = k_y(y - y_p)df, \quad (д)$$

где  $k_y$  — коэффициент массопередачи (на языке фазы “у”).

Система уравнений (а)—(д) описывает процессы тепло- и массопередачи в системах газ—жидкость при наличии теплоты абсорбции. Для определения выходных параметров процесса эта система уравнений должна быть решена при следующих граничных условиях:

$$f = 0, \quad t = t_n, \quad x = x_n, \quad f = F, \quad \theta = \theta_n, \quad y = y_n.$$

В общем случае решение такой системы возможно только численными методами.

Для осуществления анализа и количественной оценки влияния неизотермичности процесса на массообмен примем допущение о столь интенсивном теплообмене между газом и жидкостью, что в любом сечении аппарата  $\theta = t$ . Тогда уравнение (в) приобретает вид

$$(Gc^r - Lc)dt + q_a Ldx = 0.$$

Разделим переменные

$$dt = \frac{Lq_a}{Lc - Gc^r} dx$$

и проинтегрируем в пределах от начального (вход абсорбента) до произвольного сечения, т.е. от  $x_n$  до  $x$  и от  $t_n$  до  $t$ :

$$\int_{t_n}^t dt = \int_{x_n}^x \frac{Lq_a}{Lc - Gc^r} dx.$$

Поделим на  $L$  числитель и знаменатель подынтегрального выражения правой части равенства и запишем  $c$  и  $c^r$  как функции концентраций ПК в жидкости и в газе:

$$t = t_n + \int_{x_n}^x \frac{q_a}{(1 \cdot c_A + xc_{пк}^*) - (G/L)(1 \cdot c_{гн} + yc_{пк})} dx.$$

Концентрация ПК в газе ( $y$ ) связана с концентрацией ПК в жидкости ( $x$ ) уравнением рабочей линии противоточного процесса (10.24). Подставим это выражение для  $y$  в знаменатель подынтегрального выражения и преобразуем его; в результате получим:

$$t = t_n + \int_{x_n}^x \frac{q_a}{x_n (1 \cdot c_A + x_n c_{пк}) - (G/L)(1 \cdot c_{гн} + y_k c_{пк}) + (c_{пк}^* - c_{пк})x} dx. \quad (11.9)$$

При несложной зависимости  $q_a$  от  $x$  иногда возможно аналитическое нахождение интеграла в (11.9); при произвольной зависимости  $q_a$  от  $x$  температура  $t$  в любом сечении аппарата может быть найдена численными методами.

В простейшем случае  $q_a = \text{const}$  (как отмечалось ранее, это справедливо при малых концентрациях  $x$ ) интегрирование (11.9) приводит к выражению

$$t = t_H + \frac{q_a}{c_{\text{ПК}}^* - c_{\text{ПК}}} \ln \frac{\phi + (c_{\text{ПК}}^* - c_{\text{ПК}})x}{\phi + (c_{\text{ПК}}^* - c_{\text{ПК}})x_H}, \quad (11.10)$$

где  $\phi \equiv (1 \cdot c_A + c_{\text{ПК}} x_H) - (G/L)(1 \cdot c_{\text{ГН}} + c_{\text{ПК}} y_H)$ .

Итак, температура  $t$  в любом сечении аппарата в случае не-изотермической абсорбции при принятых ранее допущениях может быть рассчитана по уравнению (11.10).

Очевидно, что конечная температура  $t_K$  на выходе абсорбента из аппарата получится, если вместо  $x$  подставить значение  $x_K$ .

Во многих учебниках\* для расчета температуры  $t$  жидкости в любом сечении аппарата предлагается формула

$$t = t_H + \frac{q_a}{c_H} (x - x_H), \quad (e)$$

полученная из теплового баланса в предположении малой теплоемкости газа по сравнению с теплоемкостью жидкости. Но в действительности пренебрежимо мала (разница — в 3 порядка) *объемная*, но не *массовая* теплоемкость газа по сравнению с теплоемкостью жидкости, а расчет ведется по массовым (или мольным) потокам. Кроме того, входящая в формулу (e) теплоемкость  $c_H$  принципиально изменяется с  $x$ , что не учитывается при выводе этой формулы.

На рис. 11.15, а были показаны лишь две изотермы: при  $t$  и  $t_1$ ; в принципе такие изотермы можно построить (расчетным путем или из опыта) для любых температур. Базируясь на изотермах  $y-x$  при различных температурах, для произвольных концентраций  $x_1, x_2, x_3 \dots$  по (11.9) или (11.10) можно рассчитать температуры  $t_1, t_2, t_3 \dots$  и по соответствующим изотермам найти равновесные значения  $y_1^P, y_2^P, y_3^P \dots$ . Соединив точки  $x_1, y_1^P; x_2, y_2^P; x_3, y_3^P \dots$ , получим изобарную линию равновесия (кривая 1 на рис. 11.21, б) при не-изотермическом процессе абсорбции.

Из рис. 11.21, б видно, что при не-изотермической абсорбции может значительно уменьшиться движущая сила процесса, так как линия равновесия 1 приближается к рабочей (линия 2). Уменьшение движущей силы процесса требует повышенной поверхности массопередачи, а следовательно, и размеров аппарата. Расчет последних при известных рабочей и равновесной линиях остается прежним.

---

\* См. [3, 4, 7, 9].

С целью повышения эффективности процесса абсорбции с выделением теплоты растворения ПК жидкость охлаждают одним из двух способов:

— размещая поверхность теплообмена прямо в рабочем объеме абсорбента (с подводом в теплообменник охлаждающего агента);

— выводя абсорбент из аппарата и охлаждая его в выносном холодильнике, а затем возвращая в абсорбер.

Предположим, что после повышения концентрации ПК в жидкости до уровня  $x_3$  ее направляют в теплообменник, в котором она охлаждается до первоначальной температуры  $t_n$ ; затем жидкость вновь нагревается за счет теплоты абсорбции — при повышении концентрации теперь уже от  $x_3$  до  $x_k$ . Тогда изобара равновесия на участке  $x_3$ — $x_k$  изобразится штриховой линией 3 (см. рис. 11.21, б), расположенной ниже линии равновесия 1.

Наличие скачка (при  $x = x_3$ ) на линии равновесия, отвечающего понижению температуры в теплообменнике, делает расчет числа теоретических ступеней еще более неточным. Дело в том, что горизонталь очередной ступени может либо пройти над “горбом”, либо в него упереться, а это сказывается на числе теоретических ступеней. Здесь рекомендуется рассчитывать поверхность массопередачи отдельно для каждой из зон (на рисунке — две зоны, в общем случае — любое число зон) по уравнению (11.5). Кроме того, предпочтительнее вести расчет на языке фазы “у”, поскольку из-за наличия “горба” в области рабочих концентраций  $y < y_3^p$  отсчет движущей силы на языке фазы “х” становится неопределенным: то ли до линии 1, то ли до линии 3.

### 11.5.2. Абсорбция нескольких компонентов из газовой смеси

В ряде случаев из газовой смеси необходимо поглощать не один, а несколько компонентов. При этом требования к извлечению отдельных компонентов могут быть различными. Расчет необходимых размеров абсорбера должен быть выполнен с учетом требований по всем извлекаемым компонентам.

Ввиду сложного влияния прочих компонентов на распределение каждого из них между газовой и жидкой фазами, равновесная зависимость  $y_i = f(x_i)$  для любого  $i$ -го компонента чаще всего нелинейна, т.е. не подчиняется закону Генри. Будучи представленной в общей диаграмме  $y$ — $x$ , каждая из этих равновесных зависимостей характеризуется своей линией: на рис. 11.22 каждая такая линия помечена буквами, соответствующими отдельным компонентам: А, В или С (компоненты здесь выстроены в порядке уменьшения растворимости в абсорбенте).

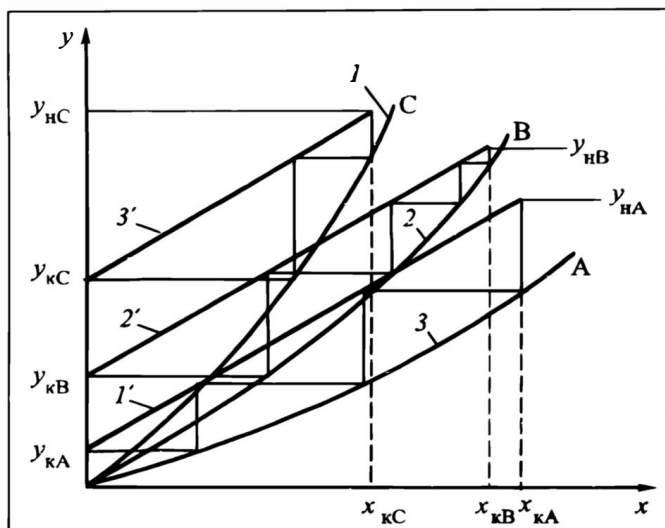


Рис. 11.22. К расчету высоты абсорбера при поглощении из газа нескольких компонентов:

1, 2, 3 — равновесные зависимости; 1', 2', 3' — рабочие линии

При использовании *относительных концентраций* (на 1 кг инерта — газа-носителя или чистого абсорбента) для каждого компонента получаются *прямые* рабочие линии, связывающие сопряженные концентрации этого компонента в газовой и жидкой фазах. Поскольку потоки инертов  $L$  и  $G$  по колонне постоянны и не зависят от содержания в них извлекаемых компонентов, то рабочие линии по каждому компоненту имеют одинаковый угол наклона, тангенс которого равен  $L/G$ . Место их расположения зависит от заданных концентраций, например начальных  $y_{нi}$  и конечных  $y_{ки}$  в газовой фазе. В случае чистого исходного абсорбента ( $x_{ни} = 0$  для любого  $i$ -го компонента) рабочие линии начинаются от оси ординат и заканчиваются при их пересечении с горизонталью начального содержания  $i$ -го компонента в газовой смеси ( $y_{ни}$ ).

Высота абсорбера должна быть выбрана такой, чтобы обеспечить заданную степень извлечения *по каждому* компоненту. Иными словами, по каждому из них необходимо рассчитать высоту абсорбера, базируясь, как обычно, на отвечающих ему рабочей и равновесной линиях, и выбрать наибольшую, соответствующую самому трудному разделению.

В приведенном на рис. 11.22 примере наиболее жесткие условия — по извлечению компонента В: здесь требуется наибольшее число теоретических ступеней — четыре. Реальное число тарелок в абсорбере по извлечению каждого компонента зависит от КПД. Если КПД тарелки по компонентам не оди-

наков, то число реальных тарелок в абсорбере устанавливается по компоненту, требующему максимального их числа. Заметим: расчет высоты абсорбера через число теоретических ступеней выбран здесь лишь для большей наглядности. Подробнее о расчете высоты абсорберов см. разд. 11.4.2 и 11.4.3.

### 11.5.3. Абсорбция при химическом взаимодействии поглощаемого компонента с абсорбентом

Во многих практически важных процессах абсорбции поглощение газа жидкостью сопровождается химическим взаимодействием фаз. При этом поглощаемый компонент, достигнув границы раздела фаз, вступает в химическую реакцию с абсорбентом или с его активной частью. В этом случае концентрация ПК в фазе  $x$  по нормали  $n$  от межфазной границы к ядру жидкостного потока будет уменьшаться более интенсивно, чем при физической абсорбции. На рис. 11.23, *а* представлены кривые распределения концентраций ПК в диффузионных пограничных пленках со стороны газа толщиной  $\delta_d^r$  и со стороны жидкости ( $\delta_d$ ) — как для физической абсорбции (кривая 1 — штриховая линия), так и для хемосорбции (кривая 2 — сплошная).

Отметим сразу, что в случае хемосорбции концентрация ПК в жидкости на границе раздела фаз ( $x_{n2}$ ) ниже, чем в случае физической абсорбции ( $x_{n1}$ ). При определенных условиях (значениях скорости химической реакции, концентраций) она может быть равна нулю, и тогда, естественно, и концентрация ПК в газе на границе раздела ( $y_{n2}$ ) в соответствии с двухплено-

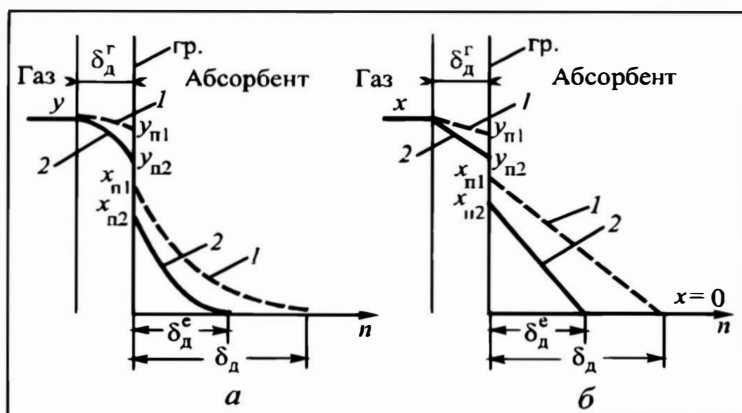


Рис. 11.23. Распределение концентрации поглощаемого компонента вблизи границы раздела фаз (гр.):

*а* — реальное, *б* — в соответствии с двухпленочной моделью массопередачи;  
1 — при физической абсорбции, 2 — при хемосорбции

чной моделью массопередачи также равна нулю. В этом случае основное сопротивление массопередаче будет сосредоточено в газовой фазе, а скорость абсорбции в целом будет определяться скоростью диффузии ПК через пограничный слой  $\delta_d^r$ . Как и для двухпленочной модели массопередачи при физической абсорбции (разд. 10.6.1), здесь также будем считать *линейным* изменение концентраций в диффузионных пограничных пленках  $\delta_d^r$  со стороны газа и  $\delta_d^e$  — со стороны жидкости (рис. 11.23, б). Уменьшение толщины пленки ( $\delta_d^e < \delta_d$ ), в которой концентрация ПК в жидкости уменьшается от  $x_n$  до 0, приводит к увеличению коэффициента массоотдачи при хемосорбции, определяемого соответственно уравнениям (1.13) и (10.7) как

$$\beta_x^e = \frac{D}{\delta_d^e} \quad (11.12)$$

по аналогии с коэффициентом массоотдачи при физической абсорбции  $\beta_x = D/\delta_d$ .

Подчеркнем, что введением эквивалентного коэффициента массоотдачи производится *осознанная* подмена задачи: при сохранении формы уравнения конвективного массопереноса эквивалентный коэффициент массоотдачи  $\beta_x^e$  учитывает не только скорость самой конвективной массоотдачи, но и скорость химической реакции.

В основе расчета основных размеров аппарата формально лежат все те же уравнения конвективной массоотдачи:

— для поверхности  $\Delta F$

$$\Delta M = \beta_x^e \Delta x \Delta F,$$

а при  $x = 0$  значение  $\Delta x \equiv x_n - x = x_n$ , и

$$\Delta M = \beta_x^e x_n \Delta F; \quad (11.13)$$

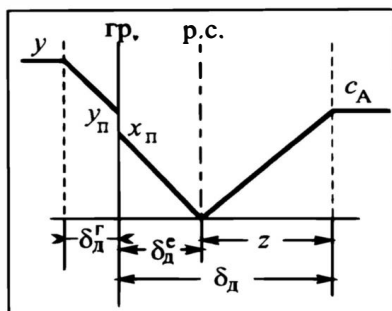
— для поверхности  $F$

$$M = \beta_x^e x_n F. \quad (11.13a)$$

В общем случае скорость хемосорбции зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости массопередачи между фазами. В зависимости от того, какая скорость определяет общую интенсивность процесса переноса вещества, различают кинетическую и диффузионную области протекания процессов хемосорбции.

В **кинетической области** скорость собственно химического взаимодействия существенно меньше скорости массопередачи, и потому именно химическая реакция лимитирует скорость всего процесса. Расчет необходимых размеров аппарата в этом случае производится с учетом только кинетики химических реакций.

Рис.11.24. Профили концентраций поглощаемого компонента ( $y$ ) и активного компонента абсорбента ( $c_A$ ) вблизи границы раздела фаз для мгновенной реакции (гр. — граница раздела фаз; р.с. — реакционное сечение)



В диффузионной области лимитирующей стадией является диффузия компонентов в зону реакции; скорость этой стадии зависит от их физических свойств и гидродинамической обстановки вблизи границы раздела фаз. Размеры абсорбера в этом случае определяются с использованием основного уравнения массообмена (10.22).

Если скорости химической реакции и массопередачи сопоставимы по величине, то говорят о смешанной задаче переноса, или о его протекании в диффузионно-кинетической области.

Если в случае смешанной задачи обе скорости (химической реакции и массопередачи) велики, то лимитирующей стадией может стать стадия подвода ПК в аппарат (или его отвода из аппарата). В этом случае говорят о потоковом характере переноса вещества, а задача расчета — потоковая (подробнее о потоковых задачах см. разд. 10.10).

В случаях диффузионной и смешанной задач переноса, когда скорость химической реакции интенсифицирует как массоотдачу в жидкой фазе, так и в целом массопередачу из одной фазы в другую, вводят понятие о коэффициенте ускорения абсорбции  $\phi \equiv \beta_x^e / \beta_x$  за счет химической реакции. Величина этого коэффициента зависит от скорости и порядка химической реакции, ее константы равновесия\*.

В качестве примера рассмотрим определение коэффициента ускорения  $\phi$  для быстрой (с позиций сопоставимости пропускных способностей) необратимой реакции между поглощаемым компонентом В и активным компонентом А абсорбента с образованием нелетучего продукта S:



Обозначим здесь (рис.11.24), как и ранее (см. рис. 11.23), толщины газовой и жидкостной пленок соответственно  $\delta_d^r$  и  $\delta_d$ , причем коэффициент массоотдачи при физической абсорбции ( $\beta_x$ ) связан с  $\delta_d$  через коэффициент диффузии  $D$  поглощаемого компонента В в жидкости:  $\beta_x = D/\delta_d$ . В процессе хемосорбции

\* Подробнее об этом см. [2, 10].

поглощаемый компонент В и активный компонент А абсорбента будут диффундировать навстречу друг другу. При мгновенной реакции компоненты В и А не могут существовать совместно в свободном состоянии. Поэтому на некотором удалении от границы раздела фаз ( $\delta_d^e$ ) — в “реакционном сечении” — концентрации В и А равны нулю: в этом сечении молекулы В и А встречаются друг с другом и вступают в химическую реакцию. В соответствии со стехиометрией реакции мольные потоки, диффундирующие к “реакционному сечению”, связаны соотношением

$$M_A = nM_B, \quad M_B = M_A/n.$$

Пусть  $z \equiv \delta_d - \delta_d^e$  — толщина слоя, через который диффундирует активный компонент А абсорбента;  $c_A$  — его концентрация;  $D_A$  — коэффициент диффузии компонента А в жидкостной пленке. Тогда удельные (отнесенные к  $1 \text{ м}^2$  межфазной поверхности) потоки этих веществ можно выразить по закону Фика (см. рис. 11.24); в интегральной форме, постулируя линейное изменение концентраций в модельных пограничных пленках, имеем:

$$\frac{M_B}{F} = \frac{D}{\delta_d^e} (x_{\Pi} - 0); \quad (\text{ж})$$

$$\frac{M_A}{F} = \frac{D_A}{z} (c_A - 0). \quad (\text{з})$$

Поскольку

$$\beta_x = \frac{D}{\delta_d} = \frac{D}{\delta_d^e + z}, \quad (\text{и})$$

то

$$\frac{1}{\beta_x} = \frac{\delta_d^e}{D} + \frac{z}{D}. \quad (\text{к})$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (к) найдем из (ж):

$$\frac{\delta_d^e}{D} = \frac{Fx_{\Pi}}{M_B}, \quad (\text{л})$$

а второе — с помощью (з); при этом

$$z = \frac{D_A F c_A}{M_A}, \quad \text{и} \quad \frac{z}{D} = \frac{D_A F c_A}{D M_A}. \quad (\text{м})$$

Подставляя (л) и (м) в выражение (к), получаем

$$\frac{1}{\beta_x} = \frac{Fx_{\Pi}}{M_B} + \frac{D_A}{D} \frac{Fc_A}{M_A}. \quad (\text{н})$$

В последнее уравнение входят два взаимосвязанных потока:  $M_A$  и  $M_B$ . Поскольку интенсивность массопереноса характеризуется потоком поглощаемого компонента  $M_B$ , то последний в уравнении (н) оставляем, а  $M_A$  выражаем через  $M_B$ . Получаем:

$$\frac{1}{\beta_x} = \frac{Fx_{\Pi}}{M_B} + \frac{D_A}{D} \frac{Fc_A}{M_B n} = \frac{Fx_{\Pi}}{M_B} \left( 1 + \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D} \right),$$

или

$$\frac{M_B}{F} = \beta_x x_{\Pi} \left( 1 + \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D} \right). \quad (11.15)$$

Сравнивая выражения (11.15) и (11.13а), находим:

$$\beta_x^e = \beta_x \left( 1 + \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D} \right);$$

отсюда коэффициент ускорения абсорбции

$$\phi \equiv \frac{\beta_x^e}{\beta_x} = 1 + \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D}. \quad (11.16)$$

Неизвестная концентрация  $x_{\Pi}$  на границе раздела фаз может быть рассчитана при известных коэффициентах массоотдачи  $\beta_x$  и  $\beta_y$  из равенства удельных потоков  $M_B/F$  поглощаемого компонента (В) через пограничные диффузионные пленки со стороны газа и жидкости:

$$\beta_y(y - y_{\Pi}) = \beta_x^e(x_{\Pi} - 0) = \beta_x(x_{\Pi} - 0) \left( 1 + \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D} \right). \quad (o)$$

Положим в целях упрощения, что система подчиняется закону Генри. Тогда  $y_{\Pi} = mx_{\Pi}$ , и из правой и левой частей выражения (o) следует

$$\beta_y y - \beta_y m x_{\Pi} = \beta_x x_{\Pi} + \beta_x x_{\Pi} \frac{c_A}{nx_{\Pi}} \frac{D_A}{D},$$

откуда после сокращений и очевидных преобразований получается:

$$x_{\Pi} = \frac{\beta_y y - \beta_x \frac{c_A}{n} \frac{D_A}{D}}{\beta_x + m\beta_y}. \quad (11.17)$$

Из формулы (11.17) видно, что в случае фиксированной концентрации поглощаемого компонента в газе ( $y = \text{const}$ ) значение  $x_{\Pi}$  уменьшается при увеличении концентрации  $c_A$  активного компонента абсорбента. Это приводит к уменьшению

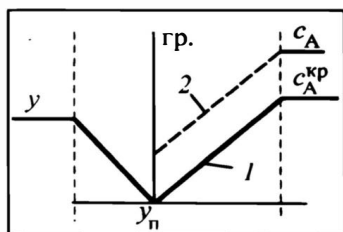


Рис. 11.25. Профили концентраций поглощаемого компонента ( $y$ ) и активного компонента абсорбента ( $c_A$ ) вблизи границы раздела фаз при различных концентрациях последнего в основной массе:

1 —  $c_A = c_A^{\text{кр}}$ , 2 —  $c_A > c_A^{\text{кр}}$

толщины пограничной пленки  $\delta_d^e$  (т.е. приближению “реакционного сечения” к границе раздела фаз) и, следовательно, к увеличению скорости абсорбции; согласно (11.12) увеличивается  $\beta_x^e$ . Максимальная скорость абсорбции будет при некоторой критической концентрации  $c_A^{\text{кр}}$ , когда  $x_n = 0$ . В этом случае числитель выражения (11.7) становится равным нулю:

$$\beta_y y - \beta_x \frac{c_A^{\text{кр}}}{n} \frac{D_A}{D} = 0,$$

откуда

$$c_A^{\text{кр}} = n \frac{D}{D_A} \frac{\beta_y}{\beta_x} y. \quad (11.18)$$

На рис. 11.25 сплошными линиями показаны профили концентраций ПК в газовой пленке и активного компонента  $c_A$  в абсорбенте вблизи границы раздела фаз при  $x_n = y_n = 0$ , когда “реакционное сечение” совпадает с границей раздела фаз.

При концентрации активного компонента  $c_A > c_A^{\text{кр}}$  скорость абсорбции такая же, как и при  $c_A = c_A^{\text{кр}}$ . В обоих случаях она определяется скоростью диффузии поглощаемого компонента через пленку в газовой фазе. “Реакционное сечение” при  $c_A > c_A^{\text{кр}}$  также совпадает с границей раздела фаз, но концентрация активного компонента на границе раздела фаз больше нуля (см. точку пересечения линии 2 с границей раздела на рис. 11.25). Это означает, что на границе раздела фаз имеется избыток активного компонента абсорбента.

Итак, проведенный анализ позволяет установить оптимальную концентрацию активного компонента поглотителя ( $c_A^{\text{опт}} = c_A^{\text{кр}}$ ), соответствующую максимальной скорости абсорбции при данной концентрации ПК в газовой фазе ( $y$ ).

Таким же образом можно решить и обратную задачу: для абсорбента с заданной концентрацией  $c_A$  активного компонента найти максимальную концентрацию ПК в газовой фазе  $y_{\text{max}}$ , при которой абсорбция будет протекать с максимальной скоростью. Из (11.18) следует:

$$y_{\text{max}} = \frac{D_A}{nD} \frac{\beta_x}{\beta_y} c_A. \quad (11.19)$$

### 11.5.4. Абсорбция летучим поглотителем

При абсорбции *летучим поглотителем* (абсорбентом) фазовое равновесие систем газ—жидкость удобно представлять в треугольной диаграмме (см. рис. 11.17, б, г). Расчет размеров аппарата выполним с помощью треугольной диаграммы для общего случая абсорбции *летучим поглотителем* и при некоторой *растворимости газа-носителя в абсорбенте* (см. рис. 11.17, г).

Рассмотрим работу противоточного абсорбера. Обозначим (см. рис. 11.26):  $L$  и  $G$  — жидкостный и газовый потоки в произвольном сечении аппарата;  $x^{\text{ПК}}, x^{\text{А}}, x^{\text{ГН}}$  — абсолютные (на 1 кг фазы абсорбента) концентрации ПК, чистого компонента А и газа-носителя ГН в *жидкостном* потоке в произвольном сечении;  $y^{\text{ПК}}, y^{\text{А}}, y^{\text{ГН}}$  — концентрации ПК, А и ГН в *газовом* потоке в произвольном сечении; индексами “н” и “к” помечены концентрации компонентов в потоках на входе (начальные) и выходе (конечные) соответственно.

В отличие от массообменных процессов класса 3(2-2)1 здесь нет компонентов, потоки которых по высоте аппарата оставались бы постоянными. Потоки газовой ( $G$ ) и жидкой ( $L$ ) фаз также переменны по высоте аппарата, так как в каждой из фаз изменяются потоки всех трех компонентов. Здесь рабочие линии процесса массопередачи, связывающие концентрации какого-либо компонента в газовой и жидкой фазах, в диаграмме  $y$ — $x$  не были бы прямыми, так как отношение  $L/G$  по высоте аппарата не остается постоянным. Нужен какой-то иной спо-

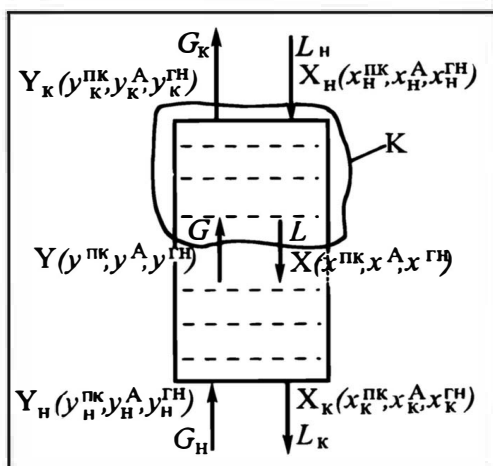


Рис. 11.26. Обозначения и концентрации потоков при абсорбции летучим абсорбентом

соб представления зависимости сопряженных (рабочих) составов жидкой  $X(x^{\text{ПК}}, x^A, x^{\text{ГН}})$  и газовой  $Y(y^{\text{ПК}}, y^A, y^{\text{ГН}})$  фаз. Общий подход к установлению зависимостей рабочих составов фаз оставим прежним.

Возьмем произвольное сечение аппарата с составами фаз  $X(x^{\text{ПК}}, x^A, x^{\text{ГН}})$  и  $Y(y^{\text{ПК}}, y^A, y^{\text{ГН}})$  и выделим контур К (см. рис. 11.26), охватывающий это сечение и *верхнюю* часть аппарата. Выбор способа замыкания контура на верхнее или нижнее сечение аппарата зависит от того, где известны составы *обеих* фаз; выбранный нами контур соответствует наиболее часто встречающемуся на практике случаю задания исходных составов абсорбента  $X_{\text{н}}$  и газа  $Y_{\text{н}}$ , а также уходящего газового потока  $Y_{\text{к}}$ . Составим материальный баланс для выделенного пространственного контура К по *общим массовым потокам фаз* за единицу времени:

$$G + L_{\text{н}} - G_{\text{к}} - L = 0,$$

откуда

$$L - G = L_{\text{н}} - G_{\text{к}}.$$

Следовательно, потоки жидкой и газовой фаз могут изменяться от сечения к сечению, но в любом сечении разность между жидкостным и газовым потоками фаз *одна и та же*:

$$L - G = \text{idem} \equiv S. \quad (\text{п})$$

Физический смысл  $S$ : это расчетный поток (здесь — массовый), получаемый при вычитании газового потока из жидкостного в любом сечении аппарата.

Материальный баланс по *поглощаемому компоненту* для того же контура К (см. рис. 11.26) за единицу времени:

$$\underbrace{Gy^{\text{ПК}} + L_{\text{н}}x_{\text{н}}^{\text{ПК}}}_{\text{Пр}} - \underbrace{G_{\text{к}}y_{\text{к}}^{\text{ПК}} - Lx^{\text{ПК}}}_{Y_{\text{х}}} = \underbrace{0}_{\text{Нак}},$$

откуда

$$Lx^{\text{ПК}} - Gy^{\text{ПК}} = L_{\text{н}}x_{\text{н}}^{\text{ПК}} - G_{\text{к}}y_{\text{к}}^{\text{ПК}} = \text{idem} \equiv Sx_{\text{с}}^{\text{ПК}}. \quad (\text{р})$$

Следовательно, потоки ПК с жидкой и газовой фазами изменяются от сечения к сечению, но разность потоков ПК, переносимого этими фазами, во всех сечениях *одна и та же*.

Эта постоянная для всех сечений аппарата разность потоков ПК представлена по аналогии с другими составляющими в равенстве-тождестве (р) как произведение полного массового расчетного разностного потока  $S$  на концентрацию ПК в нем  $x_{\text{с}}^{\text{ПК}}$ .

Из (р) с учетом (п) получаем:

$$x_{\text{с}}^{\text{ПК}} = \frac{Lx^{\text{ПК}} - Gy^{\text{ПК}}}{L - G}. \quad (\text{с})$$

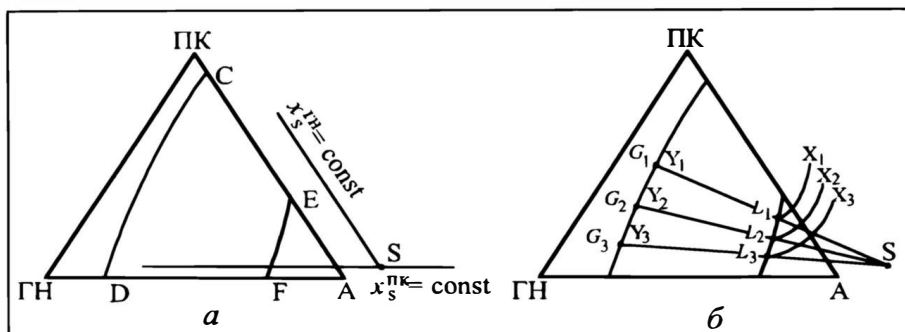


Рис. 11.27. К расчету непрерывной противоточной абсорбции летучим абсорбентом:

*a* — доказательство наличия полюса, *б* — лучи полюса

Поскольку числитель и знаменатель в (с), как видно из (п) и (р), одинаковы для любого сечения абсорбера, то и  $x_s^{ПК}$  — некоторая *постоянная для всех сечений аппарата* концентрация ПК. В поле треугольной диаграммы линии постоянных концентраций ( $x^{ПК} = \text{const}$ ) параллельны стороне ГН—А треугольника. Характерная для конкретного аппарата линия  $x_s^{ПК} = \text{const}$  может быть расположена как выше, так и ниже стороны ГН—А. Предположим, что она находится выше стороны треугольника (как показано на рис. 11.27, *a*).

Аналогичный материальный баланс для того же контура К (см. рис. 11.26) за единицу времени может быть составлен по другому компоненту, например *по газу-носителю* (ГН):

$$Gy^{ГН} + L_n x_n^{ГН} - G_k y_k^{ГН} - Lx^{ГН} = 0,$$

откуда

$$Lx^{ГН} - Gy^{ГН} = L_n x_n^{ГН} - G_k y_k^{ГН} = \text{idem} \equiv Sx_s^{ГН}. \quad (\tau)$$

Следовательно, и потоки ГН с жидкой и газовой фазами изменяются от сечения к сечению, но разность потоков ГН, переносимого этими фазами, также одна и та же во всех сечениях. Сочетая (п) и (т), получаем:

$$x_s^{ГН} = \frac{Lx^{ГН} - Gy^{ГН}}{L - G} = \text{const}. \quad (\gamma)$$

Линия, отвечающая постоянной концентрации  $x_s^{ГН}$ , параллельна стороне ПК—А треугольника и может быть расположена по одну и другую стороны от нее (на рис. 11.27, *a* она расположена правее и выше).

Разумеется, аналогичный материальный баланс может быть составлен и для третьего компонента. В этом, однако, нет необходимости, так как концентрация этого компонента в тройной смеси однозначно определяется остальными двумя.

Пересечение двух линий ( $x_s^{\text{ПК}} = \text{const}$  и  $x_s^{\text{ГН}} = \text{const}$ ) дает точку S в поле треугольной диаграммы (внутри треугольника или вне его) с концентрациями  $x_s^{\text{ПК}}$ ,  $x_s^{\text{ГН}}$  и  $x_s^{\text{А}} = 1 - x_s^{\text{ПК}} - x_s^{\text{ГН}}$ . Эта точка S называется полюсом; через нее проходит прямая (луч), соединяющая точки сопряженных составов газовой и жидкой фаз в любом сечении аппарата (рис. 11.27, б).

Таким образом, если рабочие (сопряженные) концентрации отдельных компонентов в газовой и жидкой фазах для процессов класса 3(2-2)1 в диаграмме  $y-x$  были связаны рабочей линией, то для тройных смесей в треугольной диаграмме эта связь реализуется с помощью полюса. При известном составе одной из фаз (например, точка  $X_3$  на пограничной кривой жидкой фазы — см. рис. 11.27, б) можно найти состав другой фазы в том же сечении абсорбера, проведя луч через эту точку и полюс до пересечения с пограничной кривой второй фазы (точка  $Y_3$ ).

В соответствии с правилом рычага II рода при закреплении “опоры” в точке S имеем:

$$L \overline{SX} = G \overline{SY}.$$

Отсюда можно найти *переменное* (по высоте аппарата) отношение  $L/G$  — в отличие от постоянного  $L/G$  для процессов класса 3(2-2)1. При равенстве расходов фаз ( $G = L$ ) полюс, соответствующий выражениям (с) и (у), лежит на бесконечном удалении от треугольника, а лучи параллельны друг другу. При уменьшении отношения  $L/G$  полюс смещается влево. Проанализируем, как смещение полюса отражается на движущей силе процесса массопередачи.

Обозначим (рис. 11.28) точками Y и X сопряженные составы газовой и жидкой фаз; они находятся на линиях DC и FE соответственно. Концентрации ПК в них —  $y^{\text{ПК}} \equiv y$  и  $x^{\text{ПК}} \equiv x$ . Составу X жидкой фазы отвечает (по ноде — штриховая линия) равновесный состав газовой фазы  $Y^P$ , причем концентрацию ПК в ней обозначим  $y^P$ . Разность  $(y - y^P)$  является движущей силой процесса массопередачи ПК из газовой в жидкую фазы. При смещении полюса S влево точка Y перемещается вверх по линии DC, и движущая сила процесса  $(y - y^P)$  увеличивается. Об ограничении роста движущей силы поговорим чуть позже.

При смещении полюса S вправо точка Y приближается к точке  $Y^P$ , и движущая сила уменьшается. Для некоторого отношения  $(L/G)_{\min}$  луч и нода совпадают: движущая сила  $(y - y^P)$  в этом случае равна нулю, и массоперенос отсутствует. Это соответствует минимальному расходу абсорбента  $L_{\min}$  при известной производительности по газу G.

При расположении полюса правее точки, отвечающей минимальному расходу абсорбента, происходит десорбция ПК из жидкой фазы в газовую.

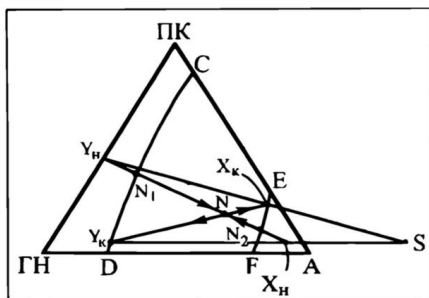
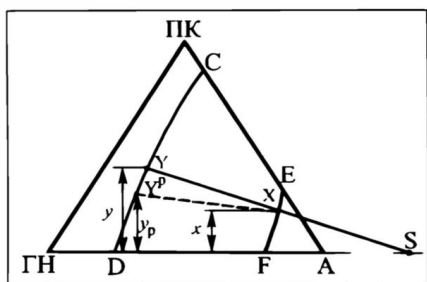


Рис. 11.28. Рабочие и равновесные составы газовой и жидкой фаз при непрерывной абсорбции летучим абсорбентом

Рис. 11.29. К нахождению полюса при абсорбции летучим поглотителем

Оптимальный расход абсорбента  $L_H$  определяется, как и в случае других процессов, в том числе и класса 3(2-2)1, на основании экономического расчета, учитывающего как капитальные расходы (стоимость аппарата), так и эксплуатационные (стоимость абсорбента, затраты на его подачу и т.д.):

$$L_H = \sigma_{\text{opt}} L_{\text{min}}, \quad (11.20)$$

где  $\sigma_{\text{opt}} > 1$  — оптимальный коэффициент избытка абсорбента сверх минимального, соответствующий минимуму суммарных затрат.

В реально работающих и проектируемых абсорберах коэффициент избытка абсорбента  $\sigma$  может по разным причинам отличаться от  $\sigma_{\text{opt}}$ .

Для расчета необходимых размеров аппарата требуется знать локальные движущие силы. Последние легко определить (см. выше) при наличии полюса  $S$  — его месторасположение находится из следующих соображений. В точке  $S$  пересекаются все лучи, в том числе и относящиеся к верхнему и нижнему сечениям — соответственно, прямые, проходящие через точки  $X_H$ ,  $Y_K$  и  $X_K$ ,  $Y_H$  (см. рис. 11.26). Графически положение полюса  $S$  в треугольной диаграмме при известных составах фаз на входе в аппарат (точки  $X_H$  и  $Y_H$ ) и на выходе из него (точки  $X_K$  и  $Y_K$ ) находят как точку пересечения прямых (лучей), проходящих через указанные пары точек (рис. 11.29).

Положение точки  $X_H$  определяется составом исходного (обычно — регенерированного) абсорбента; при использовании чистого абсорбента точка  $X_H$  совпадает с вершиной  $A$  треугольника. Исходная газовая смесь состоит из газа-носителя (ГН) и поглощаемого компонента (ПК); ее состав характеризуется точкой  $Y_H$  на стороне ГН—ПК треугольника. Состав уходящей из абсорбера газовой смеси (точка  $Y_K$ ) чаще всего задан; он обусловлен приемлемой (технологически, экономически, эко-

логически) остаточной концентрацией поглощаемого компонента в газовой фазе, в рассматриваемом случае — при некотором содержании в ней паров *летучего* абсорбента. Отработанный абсорбент (точка  $X_k$ ) наряду с растворенным в нем поглощаемым компонентом содержит также некоторое количество растворенного газа-носителя; точка  $X_k$  лежит на линии  $FE$  насыщенных растворов абсорбента.

В некоторых задачах проектирования могут быть заданы все четыре состава — четыре точки:  $Y_n$ ,  $Y_k$ ,  $X_n$ ,  $X_k$ . Тогда оба граничных луча ( $X_k Y_n$  и  $X_n Y_k$ ) известны, и положение полюса устанавливается простым нахождением точки пересечения этих лучей. Одновременно определяются рабочие потоки фаз — исходный  $L_n$  ( $G_n$  — задан) и конечные  $G_k$  и  $L_k$ . С этой целью попарно соединяют прямыми точки  $Y_n$  и  $X_n$ ,  $Y_k$  и  $X_k$ . Точка пересечения прямых ( $N$ ) представляет собой точку материального баланса, т.е. сложения входящих в абсорбер смесей или уходящих из него. По характерным измеренным отрезкам  $Y_n N$ ,  $N X_n$  и другим и известной производительности по исходному газу  $G_n$  определяют все остальные граничные потоки. Например, поток абсорбента  $L_n$ , обеспечивающий заданные составы уходящих газовых и жидких смесей, находят по правилу рычага I рода:

$$G_n \cdot \overline{Y_n N} = L_n \cdot \overline{N X_n}.$$

Чаше в *задачах проектирования* состав  $X_k$  не задан; он зависит от принятого расхода абсорбента. При известном, найденном по (11.20), расходе *исходного* абсорбента  $L_n$  конечный состав  $X_k$  можно найти из системы уравнений материального баланса (как по общим потокам, так и по отдельным компонентам) абсорбера в целом.

Удобнее, однако, определить точку  $X_k$  путем графического представления материального баланса с использованием правила рычага при сложении и вычитании растворов. Суммарно в абсорбер в единицу времени поступают свежий газ (точка  $Y_n$ ) в количестве  $G_n$  и абсорбент (точка  $X_n$ ) в количестве  $L_n$ . Точка  $N$  материального баланса такой расчетной (реально не существующей в абсорбере) смеси определяется сложением  $G_n$  и  $L_n$  по правилу рычага (лучше — II рода). Но уходящие потоки  $L_k$  и  $G_k$  при суммировании должны давать ту же расчетную смесь  $N$ . Поэтому из заданной точки  $Y_k$  надо провести прямую через уже найденную точку  $N$  до пересечения с линией насыщенных растворов абсорбента; точка пересечения даст искомый конечный состав  $X_k$ . По физическому смыслу — это операция *вычитания* растворов: из  $N$  вычитаем  $Y_k$  и получаем  $X_k$ . Кстати, с помощью правила рычага по точкам  $N$ ,  $X_k$  и  $Y_k$  можно определить конечные потоки  $L_k$  и  $G_k$ .

Рис. 11.30. К расчету поверхности массо-  
передачи противоточного абсорбера

Подчеркнем, что прямые  $X_H Y_H$  и  $X_K Y_K$  представляют собой линии результирующего смещения и разделения; к линиям *равновесного* разделения (нодам) они никакого *отношения* не имеют.

Точка N должна находиться в гетерогенной области DCEF, соответствующей наличию двух фаз. При весьма малых расходах абсорбента точка N может занять положение  $N_1$  (или даже левее нее), соответствующее полному переходу абсорбента в газовую фазу; второй (жидкой) фазы при этом не существует. Наоборот, при весьма больших расходах абсорбента получим точку  $N_2$  (или правее), что соответствует полному растворению газовой смеси в жидкости с образованием насыщенного (в случае получения точки  $N_2$ ) или ненасыщенного (справа от точки  $N_2$ ) гомогенного раствора.

Таким образом, при известном расходе исходной газовой смеси  $G_H$  расход абсорбента  $L_H$  должен быть больше наименьшего, определяемого по точке  $N_1$ , но меньше наибольшего, соответствующего точке  $N_2$  (см. рис. 11.29).

С целью расчета необходимой поверхности массопередачи  $F$  противоточного абсорбера (рис. 11.30) для рассматриваемого общего случая составим материальный баланс по *поглощаемому компоненту* для элементарного контура K для газовой фазы за единицу времени, учитывая, что переменными здесь являются как  $y$ , так и  $G$ :

$$\underbrace{Gy + d(Gy)}_{\text{Пр}} - \underbrace{Gy - dM}_{\text{Ух}} = \frac{0}{\text{Нак}},$$

отсюда после сокращения

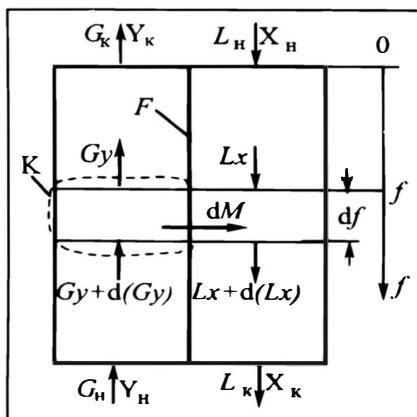
$$dM = d(Gy).$$

Уравнение массопередачи на языке фазы “у” для элементарной поверхности  $df$  остается прежним:

$$dM = k_y(y - y^p)df.$$

Приравнявая правые части двух последних равенств, имеем:

$$d(Gy) = k_y(y - y^p)df.$$



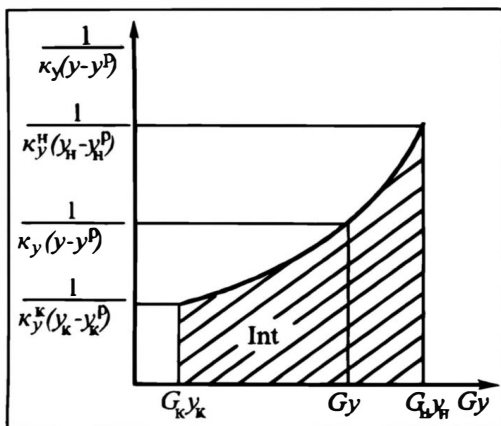


Рис.11.31. Графическое вычисление интеграла в формуле (11.21)

Разделяем переменные и интегрируем от 0 до  $F$  и от  $G_k y_k$  до  $G_H y_H$ :

$$F = \int_{G_k y_k}^{G_H y_H} \frac{d(Gy)}{k_y (y - y^p)}. \quad (11.21)$$

Вычисление интеграла в уравнении (11.21) возможно лишь численными методами. Коэффициент массопередачи  $k_y$  и произведение  $Gy$  берут при соответствующей концентрации ПК в газовой фазе ( $y$ ). Последней отвечает сопряженная концентрация  $x$  — в жидкой фазе; определяется она с помощью треугольной диаграммы. В соответствии с правилом рычага  $L(x - x_s^{пк}) = G(y - y_s^{пк})$ . Учитывая, что  $L - G = S = L_H - G_H$ , можно найти непосредственную связь  $G$  с  $y$ :

$$(G + S)(x - x_s^{пк}) = G(y - x_s^{пк}),$$

откуда

$$G(y - x_s^{пк}) - G(x - x_s^{пк}) = S(x - x_s^{пк})$$

и

$$G = S \frac{x - x_s^{пк}}{y - x}.$$

Более наглядно графическое интегрирование (рис.11.31). Здесь площадь под кривой  $1/[k_y(y - y^p)] - Gy$  в пределах от  $G_k y_k$  до  $G_H y_H$  равна интегралу в правой части уравнения (11.21), а значит, и требуемой поверхности массопередачи  $F$ .

В случае постоянного по высоте абсорбера коэффициента массопередачи  $k_y$  его можно вынести за знак интеграла. Если при этом постоянен и газовый поток  $G$  [такой процесс относится к классу 3(2-2)1], то из (11.21) получаем:

$$\frac{k_y F}{G} = \int_{y_k}^{y_H} \frac{dy}{y - y^p} = S_y,$$

т.е. приходим к известному для этого случая выражению [см. пояснения к формуле (10.27)].

## 11.6. О ПРОЦЕССАХ ДЕСОРБЦИИ

Десорбцию проводят с целью выделения абсорбированных компонентов и регенерации отработанного абсорбента для его последующего использования. Этот процесс можно проводить различными способами:

- путем взаимодействия встречных потоков регенерируемого абсорбента и десорбирующего агента (обычно — воздуха или водяного пара, реже — инертного газа);
- нагреванием абсорбента (растворимость в нем ПК падает с ростом температуры);
- понижением рабочего давления над абсорбентом.

На практике широко применяются комбинированные методы десорбции (например, десорбция при снижении давления над абсорбентом и одновременном его нагреве).

### *Десорбция в потоке инертного газа или водяного пара*

Если температуры инертного газа и поступающего на десорбцию абсорбента близки, а теплотой абсорбции (при десорбции эта теплота поглощается) можно пренебречь, то процесс можно считать изотермическим. Рабочая линия такого процесса десорбции расположена ниже равновесной зависимости (см. область десорбции на рис. 11.15, а). Если абсорбент *нелетуч*, а десорбирующий агент в нем *нерастворим*, то в расчетах удобны **относительные концентрации** поглощаемого компонента на 1 кг инерта:  $x$  (кг ПК/кг абсорбента) — в жидкой фазе и  $y$  (кг ПК/кг десорбирующего агента) — в газовой; при этом рабочие линии — прямые (рис. 11.32). Тангенс угла наклона рабочей линии процесса десорбции, как и в случае абсорбции, зависит от соотношения потоков жидкой и газовой фаз ( $L/G$ ).

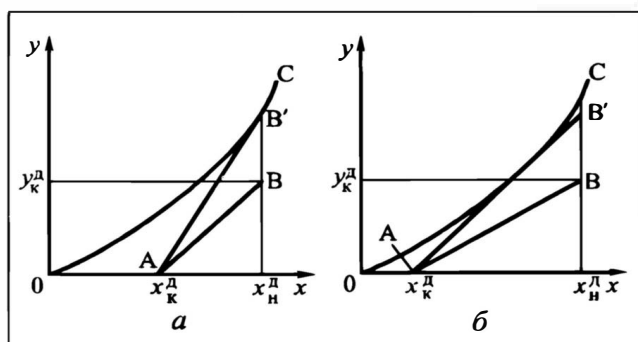


Рис. 11.32. Расположение рабочей линии при десорбции:

*а* — пересечение рабочей линии с равновесной, *б* — касание рабочей линии с равновесной  
 АВ — рабочая линия, ОС — линия равновесия (изотерма сорбции), АВ' — положение рабочей линии при минимальном расходе десорбирующего агента

Расход десорбирующего газа  $G$  чаще всего не задан (известны обычно расход абсорбента, а также начальная и конечная концентрации ПК в нем); поэтому  $G$  определяют на основании технико-экономического расчета — так же, как и расход абсорбента при абсорбции:

— находят минимальный расход десорбирующего агента  $G_{\min}$  (концентрация ПК в уходящем газовом потоке  $y_k^d$  максимальна), при котором рабочая линия пересекает равновесную в точке с абсциссой  $x_k^d$  (рис. 11.32, а) или касается линии равновесия (рис. 11.32, б). Здесь движущая сила процесса равна нулю, размеры и стоимость аппарата стали бы бесконечно большими;

— устанавливают оптимальный (рабочий) расход десорбирующего агента, соответствующий минимальным суммарным эксплуатационным и капитальным затратам:

$$G = \sigma_{\text{opt}} G_{\min};$$

здесь  $\sigma_{\text{opt}} > 1$  — оптимальный коэффициент избытка десорбирующего агента.

Расчет основных размеров десорбера производится в той же последовательности, что и расчет абсорбера (см. разд. 11.4). Движущая сила на языке фазы “у” при десорбции будет, естественно,  $(y^p - y)$  вместо  $(y - y^p)$  при абсорбции, а на языке фазы “х” —  $(x - x^p)$  вместо  $(x^p - x)$ .

Отметим широкое использование водяного пара в качестве десорбирующего агента — особенно в тех случаях, когда выделяемый компонент (ПК) нерастворим в воде. Последнее условие обеспечивает легкость отделения ПК из парогазовой смеси путем ее конденсации и поочередного слива (декантации) отдельных жидкостных слоев.

### *Нагревание абсорбента*

Этот метод десорбции получил наибольшее распространение в технике вследствие своей простоты.

Часто десорбцию осуществляют, подводя теплоту к абсорбенту через теплопередающую поверхность (десорбция глухим паром). В этом случае вместе с десорбируемым компонентом нередко испаряется часть абсорбента. Для разделения такой смеси используют процесс перегонки: образующуюся смесь паров направляют в ректификационную колонну для разделения ее на чистые компоненты. Подробнее о процессах перегонки см. гл. 12.

### *Понижение давления над абсорбентом*

Этот способ десорбции технологически является одним из наиболее простых. Он особенно выгоден в тех случаях, когда абсорбцию проводят при повышенных давлениях. Десорбция

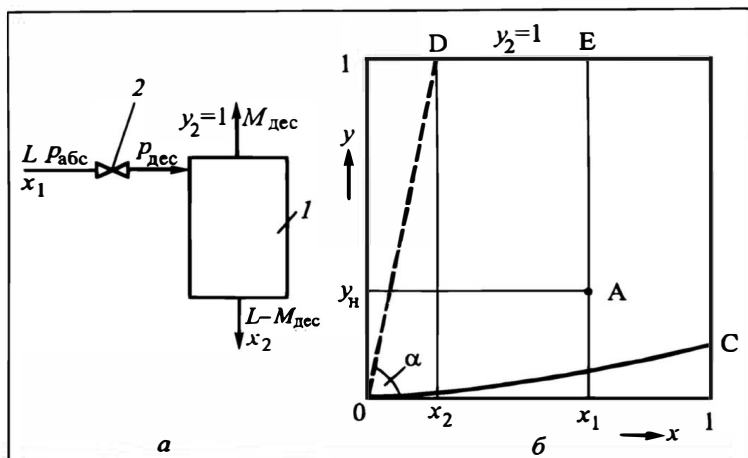


Рис. 11.33. Десорбция за счет снижения давления жидкости:

$a$  — схема аппарата,  $b$  — изображение процесса в диаграмме  $y-x$ ;

$1$  — десорбер,  $2$  — дроссельный вентиль;

$OC$  — равновесная линия при  $P_{абс}$ ,  $OD$  — равновесная линия при  $P_{дес}$ ;  $A$  — точка, характеризующая состояние системы в конце процесса абсорбции (при противотоке фаз),  $ED$  — рабочая линия процесса десорбции

здесь может быть реализована путем снижения давления до атмосферного. Можно проводить десорбцию и под вакуумом, однако в этом случае возникают дополнительные затраты на отсасывание десорбированного компонента вакуум-насосом.

Схема процесса десорбции при снижении давления показана на рис. 11.33,  $a$ . Абсорбент с относительной концентрацией поглощаемого компонента  $x_1'$  (и абсолютной —  $x_1$ ) после абсорбции подается в десорбер  $1$ , где рабочее давление  $P_{дес}$  заметно ниже, чем  $P_{абс}$  при абсорбции; сброс давления от  $P_{абс}$  до  $P_{дес}$  осуществляется с помощью дроссельного вентиля  $2$ . Из потока абсорбента  $L'$  (в расчете на инерт) получают потоки ПК в газовой фазе ( $M_{дес}$ ) и регенерированного абсорбента  $[L'(1 + x_1) - M_{дес}]$  с низкой концентрацией  $x_2'$ . Разумеется,  $x_1'$  равна конечной концентрации ПК в абсорбенте после абсорбции  $x_k$ , а  $x_2'$  — начальной его концентрации в абсорбенте, подаваемом на абсорбцию,  $x_n$ .

Задача технологического расчета состоит в определении концентрации  $x_2'$  при сбросе давления от  $P_{абс}$  до  $P_{дес}$ , а также уходящих из десорбера потоков.

Поскольку рассматриваемый процесс десорбции протекает с изменением материальных потоков (инерт отсутствует), то от относительных концентраций и потоков инертов целесообразно перейти к абсолютным. Переход к абсолютной концентрации  $x_1$

осуществляется (см. разд. 10.2.1) по формуле

$$x_i = \frac{x_i'}{1 + x_i'};$$

соответственно, абсолютный поток смеси на десорбцию составляет  $L = L'(1 + x_1')$ .

Идеализируем процесс десорбции, приняв упрощающие допущения:

- абсорбент абсолютно нелетуч, следовательно, абсолютная концентрация ПК в газовом потоке  $M_{\text{дес}}$  составляет  $y_2 = 1$  (здесь  $p_{\text{ПК}} = p_{\text{дес}}$ );

- тепловыми эффектами, сопровождающими процесс десорбции, пренебрегаем;

- в десорбере-сепараторе происходит полное (равновесное) разделение чистого ПК и абсорбента с концентрацией, равной  $x_2$ .

Отказ от идеализации процесса потребовал бы учета летучести абсорбента, так что стало бы  $y_2' < 1$ . Кроме того, пришлось бы учесть тепловые эффекты, обусловленные дросселированием и переходом ПК из жидкой фазы в газовую (явление, обратное неизотермическому поглощению ПК абсорбентом) — все это связано с изменением температуры процесса десорбции.

Процесс десорбции удобно строить в диаграмме  $y-x$  (рис. 11.33, б), где  $y$  и  $x$  — абсолютные концентрации ПК в газовой и жидкой фазах соответственно ( $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ). Допустим, что точка А здесь соответствует насыщенному абсорбенту (концентрация ПК в нем  $x_k$ ), покидающему абсорбер в контакте с исходным газом (при противотоке) состава  $y_n$ . Естественно, что точка А расположена выше линии равновесия ОС для рабочего давления  $p_{\text{абс}}$ .

При десорбции путем сброса давления концентрация ПК в газовой фазе  $y_2 = 1$ , т.е. линия равновесия совпадает с верхней стороной квадрата.

Процесс десорбции ПК из абсорбента при резком (с помощью дроссельного вентиля) сбросе давления во многом сходен с процессом самоиспарения жидкости при ее дросселировании до давлений ниже упругости насыщенных паров для рабочей температуры (см. разд. 9.3). В случае абсолютной нелетучести абсорбента при снижении давления жидкости из нее десорбируется (“самоиспаряется”) только ПК. Процесс протекает практически мгновенно, жидкость после дросселирования необходимо направить в десорбер (он играет роль сепаратора), где и происходит отделение газового потока от абсорбента.

Концентрация ПК в жидкости при этом уменьшается до значения  $x_2$ , равновесного с его содержанием в газовой фазе для рабочих давления в десорбере  $p_{\text{дес}}$  и температуры. Связь равновесных концентраций ПК в фазах устанавливается с помощью коэффициента распределения  $m = (y/x)_p$ . В исследуемом случае  $y = y_2 = 1$ , и  $m$  приобретает смысл показателя растворимости ПК в абсорбирующей жидкости.

Пусть коэффициент распределения ПК между фазами  $m$  не зависит от уровня концентраций — это часто характерно для не очень больших значений  $x_2$  и  $p_{\text{дес}}$ . Тогда линия OD (штриховая линия на рис. 11.33, б), определяющая растворимость ПК в жидкой фазе при рабочих условиях десорбции, — прямая. Ее положение характеризуется значением  $m$  и углом  $\alpha$ :

$$m = y_2/x_2 = 1/x_2 = \operatorname{tg} \alpha.$$

Отсюда в условиях равновесной сепарации остаточная концентрация ПК в жидкой фазе составит:

$$x_2 = 1/m. \quad (a)$$

Коэффициент распределения  $m$  связан с константой Генри  $E$  и рабочим давлением  $p$  соотношением  $m = E/p$ , так что положение прямой OD в диаграмме  $y-x$ , а значит, и остаточная концентрация  $x_2$  (абсцисса рабочей точки десорбции) зависят от рабочего давления в десорбере  $p = p_{\text{дес}}$ :

$$x_2 = p_{\text{дес}}/E. \quad (a')$$

Для установления степени извлечения (доли отгона) ПК в десорбере  $e = M_{\text{дес}}/L$  составим материальный баланс по потокам поглощаемого компонента для контура, охватывающего десорбер (см. рис. 11.33, а):

$$Lx_1 - M_{\text{дес}}y_2 - (L - M_{\text{дес}})x_2 = 0.$$

Отсюда при  $y_2 = 1$

$$L(x_1 - x_2) = M_{\text{дес}}(1 - x_2)$$

и

$$e = \frac{x_1 - x_2}{1 - x_2}. \quad (б)$$

Используя выражение (а) и связь  $m$  и  $E$ , получаем для  $p = p_{\text{дес}}$  в случае прямой линии равновесия:

$$e = \frac{x_1 - 1/m}{1 - 1/m} = \frac{x_1 - p_{\text{дес}}/E}{1 - p_{\text{дес}}/E},$$

или

$$e = \frac{x_1 E - p_{\text{дес}}}{E - p_{\text{дес}}}. \quad (11.22)$$

Из (11.22) следует, что при снижении давления десорбции  $p_{\text{дес}}$  степень отгона  $e$  увеличивается, но она не может превышать абсолютную долю ( $x_1$ ) поглощаемого компонента в абсорбенте, поступающем на десорбцию.

Давление десорбции  $p_{\text{дес}}$  подбирают таким, чтобы остаточная (абсолютная) концентрация ПК в абсорбенте *после десорб-*

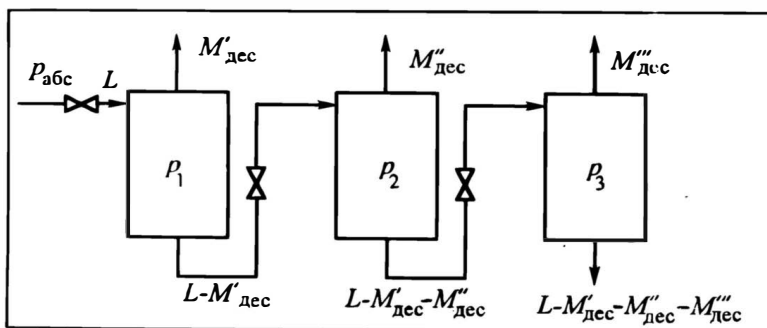


Рис. 11.34. Схема десорбции при ступенчатом понижении давления

ции  $x_2$  отвечала требованиям к исходному абсорбенту при абсорбции, т.е. чтобы  $x_2' = x_n$ , где относительная концентрация  $x_2' = x_2 / (1 - x_2)$ .

Иногда десорбцию проводят при снижении давления жидкости в несколько ступеней (рис. 11.34). В первой ступени давление жидкости снижают от давления абсорбции ( $p_{абс}$ ) до некоторого промежуточного давления  $p_1$ . При этом десорбируется некоторое количество газа  $M'_{дес}$ . Оставшаяся жидкость ( $L - M'_{дес}$ ) поступает во вторую ступень, где давление снижается до  $p_2$  и выделяется  $M''_{дес}$  газа, и т.д. При многоступенчатом снижении давления часть десорбированного газа имеет повышенное давление, что в ряде случаев оказывается благоприятным фактором при его дальнейшем использовании. Если при абсорбции было извлечено из исходного газа несколько компонентов, то многоступенчатое снижение давления жидкости позволяет в некоторой степени разделить выделяемые при десорбции компоненты, так как в первой ступени в газовую фазу выделяются наименее растворимые компоненты, во второй ступени — более растворимые и т.д.

## 11.7. ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АБСОРБЕРОВ

Жидкость в абсорбер подается, как правило, сверху и стекает самотеком по элементам насадки или по сливным трубам, организующим перелив жидкости с тарелки на тарелку. Поэтому вопрос о потере напора для жидкости при прохождении ее через абсорбер не рассматривается; достаточно лишь подать ее в аппарат сверху и соответствующим образом распределить в абсорбере.

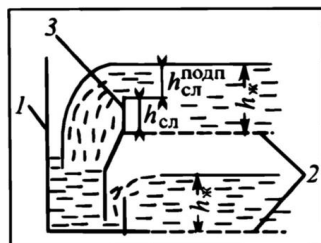
Для обеспечения требуемого газового потока  $G$  через абсорбер нужен напор, достаточный для компенсации всех гидравлических потерь, связанных с прохождением газа по аппарату. Повышение давления газа (его сжатие) сопровождается затратами энергии, иногда — весьма существенными. Необходимая мощность дутьевого устройства зависит от скорости газового потока; поэтому выбор оптимальной скорости газа в аппарате производится с помощью технико-экономического расчета, учитывающего этот расход энергии.

Ниже рассмотрим по отдельности расчет необходимого перепада давления в абсорберах со ступенчатым контактом фаз — на тарелках и с непрерывным — при прохождении газа в пленочных и насадочных аппаратах. Расчет мощности при создании необходимого перепада давления газового потока приведен в разд. 4.3.2.

**Тарельчатые абсорберы.** Полное гидравлическое сопротивление одной тарелки ( $\Delta p_i$ ) любой конструкции складывается из статического сопротивления слоя жидкости на тарелке ( $\Delta p_{ж}$ ), потерь напора на преодоление местных сопротивле-

Рис. 11.35. К определению высоты слоя жидкости на тарелках с переливными устройствами:

1 — корпус колонны, 2 — тарелки, 3 — сливная перегородка



ний на сухой (неорошаемой) тарелке ( $\Delta p_c$ ) и сопротивления, вызываемого силами поверхностного натяжения ( $\Delta p_o$ ):

$$\Delta p_i = \Delta p_{\text{ж}} + \Delta p_c + \Delta p_o. \quad (11.23)$$

Величину  $\Delta p_{\text{ж}}$ , зависящую от высоты  $h_{\text{ж}}$  слоя жидкости плотностью  $\rho_{\text{ж}}$  на тарелке (рис. 11.35), определяют по формуле гидростатического давления (2.6):

$$\Delta p_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}}^{\text{всп}} g h_{\text{ж}}, \quad (11.24)$$

где  $\rho_{\text{ж}}^{\text{всп}}$  — плотность вспененной жидкости (точнее — газожидкостной смеси) на тарелке, причем  $\rho_{\text{ж}}^{\text{всп}} = (0,5 \div 0,7) \rho_{\text{ж}}$ .

На тарелках *непровального* типа полная высота слоя жидкости  $h_{\text{ж}}$  в формуле (11.24) формируется (см. рис. 11.35) высотой сливной перегородки  $h_{\text{сл}}$  и величиной подпора жидкости над перегородкой  $h_{\text{сл}}^{\text{подп}}$ ;  $h_{\text{ж}} = h_{\text{сл}} + h_{\text{сл}}^{\text{подп}}$ . Значение  $h_{\text{сл}}^{\text{подп}}$  зависит от массового расхода жидкостного потока  $L(1+x)$  и, по опытным данным, принимается обычно равным  $h_{\text{сл}}^{\text{подп}} = (0,65 \div 0,7) L_{\text{в}}^{2/3}$ . Плотность орошения  $L_{\text{в}}$  (объемный расход жидкости, отнесенный к единице длины  $B$  сливной перегородки) связана с массовым расходом абсорбента  $L$  соотношением  $L_{\text{в}} = L(1+x)/(\rho_{\text{ж}} B)$ .

Потери напора газа при прохождении его через местные сопротивления (прорезы колпачка, отверстия ситчатых тарелок и т.п.) определяют по формуле (2.30а):

$$\Delta p_c = \xi w_{\text{отв}}^2 \rho / 2, \quad (11.25)$$

где  $w_{\text{отв}}$  — скорость газа в отверстиях (прорезах и т.п.) тарелки. При известной скорости газа  $w$  в колонне величина  $w_{\text{отв}}$  находится из уравнения расхода с учетом доли свободного сечения отверстий тарелки  $\varphi_{\text{св}}$ :  $w_{\text{отв}} = w / \varphi_{\text{св}}$ .

Коэффициенты местных сопротивлений  $\xi$  для тарелок различных конструкций приведены в справочной литературе\*. Влияние уровня жидкости на тарелке на коэффициент местного сопротивления  $\xi$  при этом, как правило, не учитывается.

Сопротивление, обусловленное силами поверхностного натяжения, получим, обозначив:  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе газ-жидкость;  $d_e$  — эквивалентный диаметр каналов для прохода газа через отверстия тарелки ( $d_e = d_0$  в случае круглых отверстий диаметром  $d_0$ ). Приравняем теперь формальное и физическое обоснованное выражения для сил поверхностного натяжения в отверстиях:  $\Delta p_o \cdot \pi d_e^2 / 4 = \pi d_e \sigma$ . Отсюда

$$\Delta p_o = 4\sigma / d_e. \quad (11.26)$$

Полное сопротивление абсорбционной колонны, содержащей  $n$  тарелок, складывается из сопротивления всех тарелок:

$$\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i.$$

Если в ходе процесса (т.е. по высоте колонны) физические свойства абсорбента ( $\rho_{\text{ж}}$ ,  $\sigma$ ) изменяются незначительно, а гидродинамические характеристики

\* См., например, [1, 6].

тарелок ( $h_{\text{сл}}$ ,  $h_{\text{сл}}^{\text{полп}}$  и  $h_{\text{ж}}$ ) остаются неизменными, то потери напора на отдельных тарелках близки между собой ( $\Delta p_i \approx \Delta p_1$ ), и полное сопротивление колонны  $\Delta p$  можно найти как произведение  $\Delta p_1 n$ .

На тарелках *провального* типа слой жидкости создается и поддерживается при скоростях газа, превышающих некоторое минимальное значение, ниже которого вся жидкость протекает через отверстия тарелки. Наоборот, при очень больших скоростях газа все сечение отверстий тарелки занято газовым потоком, и жидкость не может перетекать с тарелки на тарелку — это *режим захлебывания колонны*. Рабочая скорость газового потока должна быть ниже скорости захлебывания. Ее принимают такой, чтобы на тарелке образовывался слой жидкости высотой 0,05 — 0,10 м, соответствующий величине  $\Delta p_{\text{ж}} = 250 \div 350 \text{ Па}$ . При этом через одни и те же отверстия тарелок поочередно или одновременно проходят и газ, и жидкость. Доля отверстий, занятая стекающей жидкостью, зависит от соотношения расходов газовой и жидкой фаз и составляет обычно 10 — 20% от площади всех отверстий.

Дополнительные сведения о расчете гидравлического сопротивления тарелок провального типа и оптимальной скорости газа можно найти в специальной и справочной литературе\*.

Гидравлическое сопротивление **плёночных** и **насадочных** аппаратов с большей (в случае плёночных абсорберов) или меньшей (для насадочных) точностью можно определить с использованием традиционно применяемого уравнения Дарси—Вейсбаха (2.17). Трудность здесь — в определении эквивалентного диаметра  $d_e$  каналов для прохода газа и в неточности определения коэффициентов гидравлического сопротивления в присутствии жидкостного потока.

**Трубчатые плёночные аппараты.** Эквивалентный диаметр  $d_e$  каналов для прохода газа здесь меньше внутреннего диаметра труб  $d$  на две толщины ( $2\delta$ ) стекающей жидкостной пленки. Из-за значительного срыва и выноса капель из пленки и дополнительных затрат энергии на поддержание в потоке газа их во взвешенном состоянии гидравлическое сопротивление плёночных аппаратов превышает расчетное значение для гладких труб. Для учета влияния капель в расчетные зависимости для коэффициента гидравлического сопротивления вводят эмпирические поправки. Наиболее распространенной поправкой является множитель  $(1 + 300\delta/d)$  к уравнению Дарси—Вейсбаха для гладких труб внутреннего диаметром  $d = 2\delta$ .

**Насадочные аппараты.** В этих аппаратах, заполненных насадкой с известными значениями  $F_{\text{уд}}$  и  $\epsilon_n$ , эквивалентный диаметр канала для газового потока может быть найден с помощью формулы (ж) разд. 2.2.2, в которой:  $f = f_{\text{св}}$  — площадь поперечного сечения потока,  $\Pi$  — смоченный периметр канала. Домножим числитель и знаменатель правой части этой формулы на высоту слоя насадки  $H$  и ее объем  $V$ :

$$d_e = \frac{4 f_{\text{св}} H V}{\Pi H V}.$$

Учитывая, что  $\epsilon_n = V_{\text{св}}/V = f_{\text{св}} H/V$  и  $F_{\text{уд}} = F_{\text{бок}}/V = \Pi H/V$ , получаем:

$$d_e = \frac{4 f_{\text{св}} H}{V} \frac{V}{\Pi H} = \frac{4 V_{\text{св}}}{V} \frac{V}{F_{\text{бок}}} = \frac{4 \epsilon_n}{F_{\text{уд}}}. \quad (11.27)$$

Наряду с затруднениями в определении  $d_e$  (здесь каналы неправильной формы и переменного сечения) возникают большие дополнительные проблемы при расчете длины каналов. Реальное сечение последних для прохода газа, кроме того, в значительной степени зависит от *плотности орошения* (в данном случае — это объемный расход на единицу площади поперечного сечения аппарата). С увеличением последней величина  $d_e$  уменьшается.

\* См. [1, 10, 11].

Расчет гидравлического сопротивления *орошаемой* насадочной колонны  $\Delta p_{\text{ор}}$  чаще всего базируют на гидравлическом сопротивлении *неорошаемой* (сухой) насадки  $\Delta p_{\text{сух}}$ :

$$\Delta p_{\text{ор}} = k \Delta p_{\text{сух}}, \quad (11.28)$$

где  $k$  — коэффициент, учитывающий увеличение сопротивления орошаемой насадки по сравнению с неорошаемой.

Гидравлическое сопротивление сухой насадки  $\Delta p_{\text{сух}}$  находят с помощью уравнения типа (2.17а). Более резонно было бы использовать формулу Эргана (2.67) для сопротивления слоя неподвижной насадки; следуя, однако, установившейся традиции, для расчета  $\Delta p_{\text{сух}}$  будем использовать формулу Дарси—Вейсбаха (2.17). Положим  $l = H_{\text{нас}}$ , а также учтем, что вертикальная составляющая истинной скорости газа в каналах насадки ( $w_{\text{н}}^{\text{в}}$ ) больше расчетной  $w$ , а именно  $w_{\text{н}}^{\text{в}} = w/\epsilon_{\text{н}}$  (где  $\epsilon_{\text{н}}$  — доля свободного сечения насадки).

Тогда расчетная формула (2.17а) примет вид

$$\Delta p_{\text{сух}} = \lambda_{\text{г}} \frac{H_{\text{нас}}}{d_{\text{е}}} \frac{\rho}{2} \left( \frac{w}{\epsilon_{\text{н}}} \right)^2. \quad (11.29)$$

Коэффициент гидравлического сопротивления  $\lambda_{\text{г}}$  учитывает искривление каналов, *суммарные* потери давления на трение и местные сопротивления насадки\*. В зависимости от типоразмера насадки и величины критерия Рейнольдса для газового потока коэффициент  $\lambda$  определяют по тем или иным эмпирическим соотношениям\*\*.

Величина коэффициента  $k$  в формуле (11.28) зависит как от вида насадки и ее размера, так и от плотности орошения и физических свойств абсорбента ( $k > 1$ ). Здесь тоже пока отсутствуют какие-либо установившиеся теоретические подходы к расчету; в настоящее время  $k$  определяют на сугубо эмпирической основе\*\*.

## ЛИТЕРАТУРА к главе 11

1. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. М.: Химия, 1978. 280 с.
2. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Серафимова. Л.: Химия, 1971. 224 с.
3. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
4. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с. (т.1, 400с.; т.2, 368 с.).
5. *Жаворонков Н.М.* Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах. М.: Советская наука, 1944. 224 с.
6. *Идельчик И.Е.* Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение, 1975. 560 с.
7. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.

\* См. [5].

\*\* См. [1, 6, 11].

8. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 574 с.
9. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 494 с.
10. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
11. Справочник химика, т.V. М.—Л.: Химия, 1966. 974 с.
12. Handbook of Chemistry and Physics./ Ed. by Hodgman C.D. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 1955 (37 copyright). 3156 p.

# ДИСТИЛЛЯЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ

В химической технологии, нефтехимической и ряде других отраслей промышленности (пищевой, фармацевтической — вплоть до металлургической) используют широкое многообразие жидких и газовых смесей, подлежащих разделению на достаточно чистые компоненты или фракции различного состава. Разделение таких смесей при контакте жидкой и паровой фаз, сопровождающееся *перераспределением* компонентов между фазами, называется **перегонкой**.

## 12.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В основе перегонки лежит различная летучесть составляющих смесь компонентов (иногда — компонентов и их особых образований), т.е. разная их склонность к переходу из жидкой фазы в паровую или в обратном направлении.

Пусть, например, в сосуде находится *жидкая* смесь метанола и воды с концентрацией метанола 40%. Если эту смесь нагреть до кипения и подвести некоторое дополнительное количество теплоты, то образовавшаяся (в небольшом количестве) паровая фаза, находящаяся в контакте с оставшейся жидкой смесью, будет содержать ~73% метанола, т.е. обогатится метанолом.

Пусть теперь от *парообразной* смеси бензола и толуола, содержащей 40% бензола и находящейся при температуре конденсации, отводится некоторое количество теплоты. Тогда образовавшийся (в небольшом количестве) конденсат, находящийся в контакте с оставшейся паровой фазой, будет содержать ~19% бензола, т.е. обогатится толуолом.

Разная склонность компонентов смеси к переходу в парообразное (либо жидкое) состояние обусловлена разницей их температур кипения (конденсации). Так, при атмосферном давлении температура кипения метанола равна 64,5 °C, а воды — 100 °C; бензола — 80,2 °C, а толуола — 110,6 °C. Очевидно, что метанол в первой из смесей и бензол — во второй будут проявлять большее стремление перейти из жидкой фазы в паровую, а вода и толуол — из паровой в жидкую.

Приведенные примеры иллюстрируют лишь *явление* разделения, т.е. возможность обогащения паровой или жидкой фазы каким-либо компонентом. Но именно это явление лежит в основе *процессов* разделения методами *дистилляции* и *ректификации*, объединенных общим названием: *процессы перегонки*. Такое объединение (в одной главе учебника) обусловлено *общностью физико-химических основ* дистилляции и ректификации

(см. разд. 12.2): основных законов и правил, способов представления равновесия и т.п. Разумеется, при более детальном и глубоком изучении дистилляции и ректификации выявляются и рассматриваются также специфические термодинамические закономерности, присущие каждому из этих процессов\*.

При весьма обширных и в чем-то пересекающихся областях применения процессы дистилляции и ректификации имеют и различия. Можно говорить, что разделение методами дистилляции часто осуществляют, когда не требуется высокой чистоты разделения компонентов, а методами ректификации — когда продукты должны быть более чистыми, и что дистилляционные процессы (особенно в периодических и полунепрерывных режимах) обычно реализуют в случае малотоннажных производств, а ректификационные — в случае крупнотоннажных. Можно указать также на определенные различия в аппаратном оформлении. Однако все это — сопутствующие, но далеко не всегда обязательные признаки и различия дистилляции и ректификации. Основное и существенное (кардинальное) различие, на наш взгляд, состоит в следующем: дистилляция — процесс *непротивоточный*, ректификация — принципиально *противоточный*. Заметим: в учебной и научной литературе это различие не всегда подчеркивается; более того, нечеткость в терминологии подчас размывает границы между этими двумя процессами перегонки.

---

Далее в главе последовательно рассматриваются: физико-химические основы перегонки; процессы дистилляции (анализ и расчет основных технологических схем); процессы ректификации (более подробно).

## 12.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕГОНКИ

### 12.2.1. Состав и свойства смесей

В системах, подвергаемых перегонке, как правило, отсутствует *инерт*, не переходящий из фазы в фазу: *все* компоненты смеси участвуют (в разной мере, естественно, иначе не будет разделения) в межфазном обмене. Поэтому здесь нет оснований для использования *относительных* концентраций, опирающихся на постоянные потоки (количества) инерта; применяют *абсолютные* концентрации — *мольные* и *массовые*. Усло-

---

\* См., например, [9, 26].

вмесь обозначать символами  $x$  и  $a$  мольные и массовые концентрации компонентов в жидкой фазе, символами  $y$  и  $a'$  — в паровой. Способы взаимного пересчета мольных и массовых концентраций изложены в разд. 10.2.1.

Дистилляции и ректификации на практике в общем случае подвергаются **многокомпонентные смеси**, причем каждый из компонентов выделяется соответствующим символом и/или индексом:  $x_A, x_B, y_A; a, b, a'$  и т.д. Разумеется, сумма концентраций всех компонентов любой жидкой или паровой смеси в мольном либо массовом представлении равна единице (или 100% при выражении концентраций в процентах), например

$$\sum_i x_i = 1,$$

где  $i = A, B, \dots$  — обозначение компонентов.

Ниже дистилляция и ректификация в целях простоты и наглядности рассматриваются в основном на примере **бинарных смесей**. Тогда  $x_A + x_B = 1, y_A + y_B = 1, a + b = 1, a' + b' = 1$ . При этом нет необходимости указывать концентрации обоих компонентов, достаточно указать концентрацию одного из них, скажем  $x_A$  и  $y_A$ , поскольку  $x_B = 1 - x_A$  и  $y_B = 1 - y_A$ . И в последующем изложении для бинарных смесей указывается концентрация лишь одного компонента; индекс при  $x$  и  $y$  в этом случае опускается. Нужно только *условиться*, на базе концентраций *какого именно* компонента ведется анализ, и тогда можно опустить индекс у концентрации этого компонента:  $x_A \equiv x$ . Для процессов перегонки за базу *принимают легколетучий* (иначе — **низкокипящий**) компонент (НКК), т.е. имеющий более низкую температуру кипения. И в названии смеси он фигурирует *первым*: например, смесь "метанол—вода" (но не "вода—метанол"). **Высококипящий компонент** (ВКК) указывают *вторым* (последним). Такой порядок перечисления компонентов соблюдается и для многокомпонентных смесей.

Физико-химические (в том числе теплофизические) свойства жидких и паровых смесей, необходимые для анализа и технологического расчета процессов дистилляции и ректификации, определяются свойствами составляющих смесь индивидуальных компонентов и зависят от состава смеси. Наиболее надежные сведения о таких свойствах дает эксперимент. В ряде случаев удастся построить модели, позволяющие учесть взаимодействие компонентов в фазах и с приемлемой точностью рассчитать свойства смеси по свойствам индивидуальных компонентов и их концентрациям. При слабом взаимодействии компонентов свойства смеси с точностью, достаточной для инженерных расчетов, иногда могут быть найдены по аддитивности (см. разд. 10.2.2).

Согласно введенной в разд. 10.1.1 КФ-классификации, процессы перегонки  $\kappa$ -компонентной смеси относятся к классу  $\kappa(\kappa - \kappa)\kappa$ . Для *бинарной смеси* ( $\kappa = 2$ ) — это процессы класса 2(2-2)2.

### 12.2.2. Правило фаз и равновесие в системах жидкость—пар

При достаточно длительном (теоретически — при бесконечно длительном) контакте жидкой и паровой фаз между ними в изолированной системе устанавливается **равновесие**. При этом в сосуществующих фазах *выравниваются* два интенсивных параметра — **температура и давление** (упругость паров), а также **химические потенциалы** каждого из компонентов. Поскольку этими потенциалами для практических целей пользоваться неудобно, то от них переходят к концентрациям: вместо *равных* химических потенциалов компонентов оперируют их **равновесными концентрациями** в жидкой и паровой фазах.

Для качественного анализа равновесия привлекают приведенное в разд. 10.3.1 **правило фаз** (10.1), связывающее вариативность  $\phi$  (число степеней свободы) системы с числом компонентов  $\kappa$  и фаз  $\phi$ ; в случае равновесия "*жидкость—пар*"

$$\phi = \kappa - \phi + 2. \quad (10.1)$$

Правило фаз позволяет получить ряд полезных выводов применительно к рассматриваемым системам в состоянии равновесия.

Пусть компоненты смеси полностью взаимно смешиваются в каждой из фаз, так что общее число фаз  $\phi = 2$  (одна жидкая и одна паровая). Тогда для *бинарной смеси* ( $\kappa = 2$ ), согласно (10.1),  $\phi = 2 - 2 + 2 = 2$ . Значит, в общем случае возможно ввести (задать) два *ограничения*, например давление и состав жидкой смеси; остальные величины (в данном примере — температура кипения и состав паровой смеси) варьировать невозможно: они примут *определенные* значения, отвечающие принятым ограничениям. Это также означает, что при заданных давлении и температуре кипения жидкая и паровая фазы имеют вполне определенные составы.

А вот для *тройной смеси* ( $\kappa = 3$ ) в принятых условиях ( $\phi = 2$ ) получается  $\phi = 3 - 2 + 2 = 3$ . Следовательно, здесь произвольно могут быть заданы три величины (например, давление, температура кипения и концентрация какого-либо компонента в одной из фаз); остальные характеристики системы однозначно примут определенные значения. Это также означает, что при заданном давлении определенную температуру кипения могут иметь жидкие смеси разных составов. Последний вывод тем более справедлив для многокомпонентных смесей ( $\kappa > 3$ ).

Пусть теперь компоненты *бинарной* смеси в жидкой фазе абсолютно взаимно нерастворимы; тогда число фаз  $\phi = 3$ : две жидкие и одна паровая. В этом случае  $\phi = 2 - 3 + 2 = 1$ . Это значит, что, например, при заданном давлении температура кипения смеси и состав паровой фазы определены однозначно — независимо от состава жидкой кипящей смеси.

Качественный анализ равновесных состояний по приведенной выше схеме возможен также для других равновесных условий и систем.

### 12.2.3. Равновесие для идеальных смесей

Первоначально рассмотрим фазовое равновесие "жидкость—пар" в *идеальных* системах: это проще и в то же время позволяет проследить основные тенденции и ввести ряд понятий, используемых при дальнейшем анализе.

*Идеальными называют смеси, компоненты которых при смешении не изменяют объема, а само смешение происходит без тепловых эффектов взаимодействия компонентов.* Иногда считают, что в идеальных смесях *отсутствует взаимодействие молекул*. Такое представление в известной мере правомерно для паровой фазы, когда молекулы достаточно удалены друг от друга; в этом случае паровые смеси следуют уравнению Клапейрона—Менделеева. Применительно к *жидким идеальным* смесям, видимо, правильнее говорить об *одинаковом взаимодействии* друг с другом молекул как *одного и того же*, так и *разных* компонентов. К идеальным часто близки жидкие смеси, состоящие из компонентов, сходных по химическому строению; пример — смеси органических соединений одного гомологического ряда, мало различающихся молярной массой (скажем, бензол—толуол, *n*-гексан—*n*-гептан, метанол—этанол, фенол—крезол, многие изомеры).

В силу отсутствия теплового эффекта смешения теплофизические свойства идеальных смесей (теплоемкость, теплота парообразования и т.д.) могут быть рассчитаны *аддитивно* по свойствам и концентрациям составляющих смесь компонентов.

Идеальные смеси подчиняются закону Рауля, согласно которому *равновесное парциальное давление (упругость пара) какого-либо  $i$ -го компонента над смесью при определенной температуре ( $p_i$ ) равно произведению его упругости пара над чистым компонентом при той же температуре ( $P_i^0$ ) на его мольную долю в жидкой смеси ( $x_i$ ):*

$$p_i = P_i^0 x_i. \quad (12.1)$$

Заметим: по своему написанию закон Рауля сходен с законом Генри (см. разд. 11.3.1). Различие состоит в том, что закон Генри используется при температурах  $t$ , превышающих критическую  $t_{кр}$ , а закон Рауля — при докритических

температурах. Именно поэтому коэффициент пропорциональности  $E$  в законе Генри при  $t > t_{\text{кр}}$  имеет некий условный смысл; в то же время физический смысл аналогичного коэффициента  $P_i^0$  в законе Рауля (12.1) определен вполне четко.

Сумма парциальных давлений всех компонентов паровой смеси равна полному (рабочему, внешнему) давлению  $P$ .

$$P = \sum_i p_i = \sum_i P_i^0 x_i. \quad (12.2)$$

В случае бинарной смеси  $p_A = P_A^0 x$  и  $p_B = P_B^0(1 - x)$ , где  $x \equiv x_A$ . Зависимости  $p_A$  и  $p_B$  от  $x$ , а также

$$P = p_A + p_B = P_A^0 x + P_B^0(1 - x) \quad (12.2a)$$

при некоторой постоянной температуре в полном диапазоне изменения  $0 \leq x \leq 1$  представлены на рис. 12.1: это прямые — восходящая для  $p_A$  и нисходящая для  $p_B$ . В принятом способе назначения НКК  $p_A > p_B$ , поэтому прямая  $P(x)$  по (12.2a) тоже является восходящей.

Из (12.2a) можно выразить  $x = x_A$ :

$$x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}. \quad (12.26)$$

Согласно (12.2a) и (12.26) величине  $x = 1$  отвечает  $P = P_A^0$  (чистый низкокипящий компонент А), а  $x = 0$  отвечает  $P = P_B^0$  (чистый высококипящий компонент В).

Связь полного давления  $P$  с составом паровой фазы найдем, воспользовавшись уравнением идеального газа. Запишем уравнение Клапейрона—Менделеева для  $i$ -го компонента и для всей смеси в целом:

$$p_i V = n_i R_y T; \quad P V = n R_y T; \quad (a)$$

здесь  $n_i$  и  $n$  — число молей компонента  $i$  и общее число молей всех компонентов многокомпонентной смеси соответственно в ее объеме  $V$ .

Поделим первое выражение на второе и произведем сокращение на объем  $V$ , универсальную газовую постоянную  $R_y$  и абсолютную температуру  $T$ . Тогда, имея в виду, что отношение  $n_i/n$  равно  $y_i$  — мольной абсолютной концентрации  $i$ -го компонента в паровой смеси, — получим:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i, \quad y_i = \frac{p_i}{P} = \frac{p_i}{\sum_i p_i}. \quad (12.3)$$

Для бинарной смеси ( $i = A, B$ ) с учетом (12.26) имеем:

$$y_A \equiv y = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A^0 x}{P} = \frac{P_A^0}{P} \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}. \quad (12.3a)$$

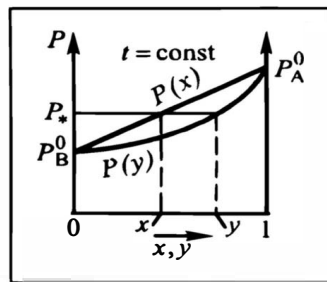
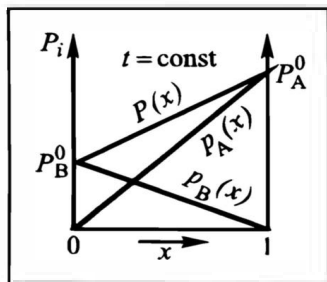


Рис. 12.1. К закону Рауля для идеальных бинарных систем

Рис. 12.2. Зависимости  $P(x)$  и  $P(y)$  и равновесные концентрации для идеальных бинарных систем

Из выражения (12.3а) в форме  $y = P_A^0 x / P$  следует, что  $y \geq x$ , так как  $P_A^0 \geq P$ , причем знак равенства относится к чистым компонентам — низкокипящему ( $P = P_A^0$ ,  $x = y = 1$ ) или высококипящему ( $x = y = 0$ ). Вывод о преимущественном переходе в паровую фазу низкокипящего компонента является частным выражением более общего *первого закона Коновалова* для бинарных систем, гласящего:

*в условиях равновесия паровая фаза в сравнении с жидкой обогащена тем компонентом, добавление которого к жидкости понижает ее температуру кипения (в другой формулировке — "повышает полное давление паров").*

Более глубокое осмысление первого закона Коновалова позволяет трактовать его как одно из проявлений принципа Ле-Шателье.

Зависимость (12.3а) может быть представлена решенной относительно  $P$ :

$$P P_A^0 y - P P_B^0 x = P P_A^0 - P_A^0 P_B^0,$$

откуда

$$P = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_A^0 - (P_A^0 - P_B^0)y}. \quad (12.36)$$

Гиперболическая связь  $P(y)$  совместно с ранее найденной линейной зависимостью  $P(x)$  изображена на рис. 12.2. Разумеется, и здесь величине  $y = 1$  отвечает  $P = P_A^0$ , а  $y = 0$  —  $P = P_B^0$ .

Зависимости типа (12.2), (12.3) записаны для постоянной температуры, так что диаграммы на рис. 12.1 и 12.2 — **изотермы**.

Для определения равновесных составов  $x$  и  $y$  нужно в соответствии с правилом фаз уравнивать в жидкой и паровой фазах оба характерных параметра — давление и температуру. В изотермической диаграмме  $P - x, y$  для бинарной смеси температуры уравнены по определению. Равновесные концентрации при некотором полном давлении  $P_*$  найдем (см. рис. 12.2), уравнивая в фазах также и давления. Для этого следует пересечь кривые  $P(x)$  и  $P(y)$  горизонталью  $P_*$ , тогда абсциссы точек пересечения будут равновесными значениями  $x$  и  $y$ . При другом полном давлении  $P'_*$  получилась бы иная пара равновесных концентраций —  $x'$  и  $y'$ .

Реально в подавляющем большинстве случаев процессы дистилляции и ректификации проводят при постоянном (или примерно постоянном) давлении. Поэтому технолога больше интересуют **изобарные зависимости** и диаграммы — типа  $t(x)$  и  $t(y)$ , а также некоторые другие.

С целью построения зависимости температур кипения идеальных смесей от их состава обратимся к выражениям (12.26) и (12.36). Для принятого рабочего давления  $P = \text{const}$  будем поочередно задаваться температурами в полном диапазоне температур кипения чистых компонентов — высококипящего  $t_B$  и низкокипящего  $t_A$ ; естественно,  $t_B > t_A$ . При  $t = t_B$  по (12.26) и (12.36) имеем  $P = P_B^0$  и получаем  $x, y = 0$  — чистый ВКК. При  $t = t_A$  имеем  $P = P_A^0$  и по тем же уравнениям  $x, y = 1$  — чистый НКК. Для промежуточных температур  $t_B > t > t_A$  по указанным выражениям при  $P = \text{const}$  получаются промежуточные значения  $0 < x < 1$  и  $0 < y < 1$  — свои для каждого значения  $t$  в диапазоне от  $t_B$  до  $t_A$ . Соединив соответствующие точки, получим изображенные на рис. 12.3 зависимости температур кипения (конденсации) от концентраций НКК в жидкой ( $x$ ) и паровой ( $y$ ) фазах — кривые  $t(x)$  и  $t(y)$  при давлении  $P$ .

Для определения равновесных составов фаз с помощью *изобарной* диаграммы  $t - x, y$  (давления в фазах по определению выравнены) необходимо уравнивать еще и температуры. Для некой температуры  $t_*$  (соответствующая горизонталь на рис. 12.3) равновесные концентрации  $x$  и  $y$  получаются как абсциссы точек пересечения этой горизонтали с кривыми  $t(x)$  и  $t(y)$ . При другой температуре  $t'_*$  получилась бы иная пара равновесных значений  $x'$  и  $y'$ .

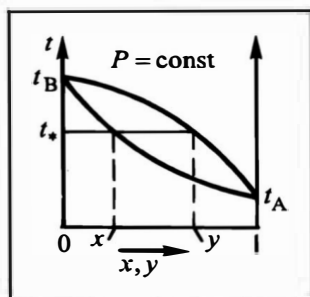


Рис.12.3. Зависимости  $t(x)$  и  $t(y)$  и равновесные концентрации для идеальных бинарных систем

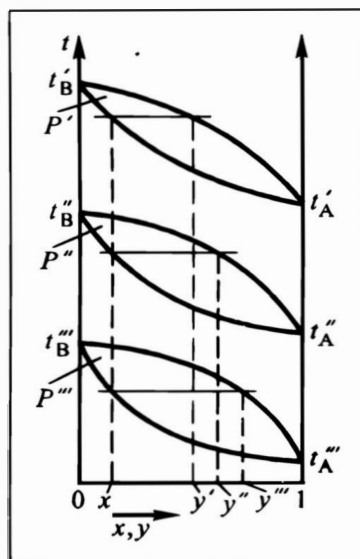


Рис.12.4. Влияние давления на положение зависимостей  $t(x)$  и  $t(y)$  и равновесные концентрации для идеальных бинарных систем

**Влияние давления на положение кривых  $t - x, y$  для бинарной смеси** иллюстрируется на рис. 12.4: с повышением давления возрастают температуры кипения обоих компонентов, так что вся диаграмма  $t - x, y$  смещается в область более высоких температур. При этом уменьшается расстояние между кривыми  $t(x)$  и  $t(y)$ , что приводит к ухудшению возможностей разделения: одному и тому же  $x$  с ростом  $P$  отвечают меньшие равновесные значения  $y$ . На рисунке видно: при  $P' > P'' > P'''$  некоторой концентрации НКК в жидкой фазе ( $x$ ) отвечают различные его концентрации в паровой фазе, причем  $y' < y'' < y'''$ .

Понижение разделяющих возможностей с ростом давления, видимо, связано с характером зависимости температур кипения компонентов от давления. По уравнению Клаузиуса—Клапейрона\*

$$\ln P^0 = a - \frac{b}{T}, \quad \text{так что } T = \frac{b}{a - \ln P^0}, \quad (6)$$

т.е. температура кипения с ростом давления увеличивается весьма медленно, поскольку  $P^0$  стоит под знаком логарифма (причем для подавляющего большинства реальных процессов перегонки  $a \gg \ln P^0$ ). Это приводит к уменьшению разности температур кипения компонентов при повышении давления, а значит, и к понижению разделяющей способности.

Продemonстрированное *качественно* влияние давления на характеристики разделения бинарной смеси находит *количественное* выражение при представлении равновесия в замкну-

\* См. [22].

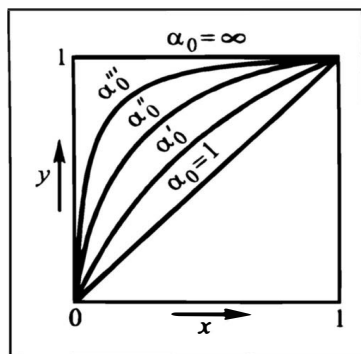


Рис. 12.5. Равновесные кривые в диаграмме  $y-x$  для идеальных бинарных систем при разных коэффициентах разделения

той квадратной диаграмме  $y-x$  путем введения понятия об относительной летучести, иначе — о коэффициенте разделения

$\alpha_0 \equiv P_A/P_B \geq 1$ . С этой целью в промежуточном выражении (12.3а)  $y = P_A^0 x/P$  запишем  $P$  по (12.2а) и поделим числитель и знаменатель

на  $P_B^0$ , вводя  $\alpha_0$ :

$$y = \frac{P_A^0 x}{P_A^0 x + P_B^0 (1-x)} = \frac{\alpha_0 x}{\alpha_0 x + 1 - x}. \quad (12.4)$$

Кривые равновесия  $y = f(x)$  по (12.4) при постоянных  $\alpha_0$  представляют собой равнобочные гиперболы, симметричные относительно диагонали, проведенной из левого верхнего угла в правый нижний (на рис. 12.5 эта диагональ не показана). Из выражения (12.4) следует, что при  $\alpha_0 = 1$  (равные упругости паров компонентов, а значит, и одинаковые их температуры кипения) получается  $y = x$ , т. е. состав паровой смеси тот же, что и жидкой — разделения не происходит. В этом случае кривая (12.4) совпадает с диагональю, соединяющей левый нижний угол с правым верхним, — она показана на диаграмме. При  $\alpha_0 \rightarrow \infty$  (летучесть НКК бесконечно велика в сравнении с летучестью ВКК) получается  $y = 1$ , т. е. в паровой фазе — только один НКК. Кривая (12.4) в этом случае совпадает с верхней горизонтальной стороной квадрата. С такой ситуацией мы встречались в гл. 9 — растворенный компонент был абсолютно нелетуч, и в парах присутствовал только растворитель.

На практике разделению чаще всего подвергаются смеси с сопоставимыми (но не равными) температурами кипения (значит, и упругостями паров чистых компонентов), что отвечает конечному значению  $\alpha_0 > 1$ . В этом случае кривые (12.4) располагаются выше диагонали, причем тем дальше от нее (лучше возможности разделения), чем больше  $\alpha_0$ . Это означает, что при прочих равных условиях обогащение паровой фазы низкокипящим компонентом выше для смесей, характеризующихся большей разницей в температурах кипения. А для данной бинарной смеси обогащение выше при более низких давлениях  $P$ , так как по указанным ранее причинам  $\alpha_0$  возрастает с понижением  $P$ .

Строго говоря, коэффициенты разделения  $\alpha_0$  для идеальных смесей обязательно должны оставаться постоянными в полном диапазоне концентраций, так как при изменении температур кипения с изменением  $x$  упругости паров чистых компонентов  $P_A^0$  и  $P_B^0$  могут изменяться в разной мере. Тогда кривые  $y(x)$  будут для идеальных смесей несколько отличаться от равнобочных гипербол. На практике такое отличие обычно невелико.

Ранее было принято, что технологический расчет процессов перегонки бинарных смесей ведется на базе НКК. Направленный перенос НКК из жидкой фазы в паровую реализуется, когда равновесная концентрация превышает рабочую (сопряженную). Поэтому рабочая область процессов дистилляции и ректификации располагается *ниже кривой равновесия*. Но концентрация НКК в паровой смеси больше, чем в жидкой; поэтому одновременно рабочая область — *выше диагонали*.

#### 12.2.4. Равновесие для реальных бинарных смесей

В реальных системах существует взаимодействие компонентов — обычно слабое в паровой фазе и зачастую существенное — в жидкой (различное для одно- и разноименных молекул). Это взаимодействие сказывается на равновесии, приводя к отклонению от идеальности (в частности, от закона Рауля). Такие системы на практике встречаются значительно чаще, чем близкие к идеальным.

Рассчитать взаимодействие между парой компонентов смеси весьма сложно, поэтому равновесие в реальных бинарных системах устанавливается экспериментально.

Различают "малые" и "большие" отклонения бинарных систем от идеальности.

##### *Малые отклонения от идеальности*

В случае малых отклонений от идеальности линии  $P(x)$  перестают следовать линейной (аддитивной) зависимости (12.2а). При этом кривые  $P(x)$  могут проходить ниже прямой (см. рис. 12.1), отвечающей закону Рауля (*отрицательное отклонение*), или выше (*положительное отклонение*), но во всем диапазоне изменения  $x$  от 0 до 1 они остаются *восходящими*, как показано на рис. 12.6. Иначе: касательная к кривой  $P(x)$  здесь всегда образует острый угол с осью  $x$ , т.е.  $dP/dx > 0$ . Такие смеси называются **зеотропными**.

Растворы (жидкие смеси) первого типа образуются из смешиваемых компонентов с *выделением теплоты*, так что теплота парообразования смеси *превышает рассчитанную аддитивно* по составу смеси. Значит, образование паров из такой жидкой смеси затруднено. Иными словами, в этих растворах связи между молекулами разных компонентов сильнее, нежели между одинаковыми молекулами, поэтому упругость паров над смесью понижена в сравнении с рассчитанной по аддитивности.

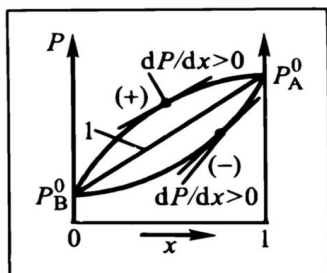
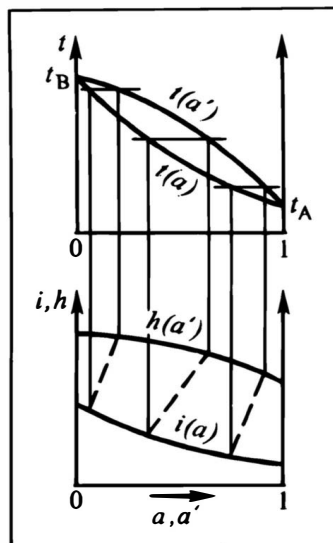


Рис. 12.6. Диаграммы  $P(x)$  для реальных бинарных смесей:

1 — прямая, следующая закону Рауля; (—) и (+) — отрицательное и положительное отклонения от закона Рауля

Рис. 12.7. Диаграммы энтальпия—состав и температура—состав



Растворы второго типа образуются с поглощением теплоты, так что теплота парообразования смеси *меньше рассчитанной по аддитивности*. Значит, образование паров из такой жидкой смеси облегчено. Иными словами, в этих растворах, наоборот, связи между молекулами разных компонентов слабее, нежели между одинаковыми молекулами, — поэтому упругость паров над смесью выше рассчитанной по аддитивности.

Кривые  $P(x)$  и  $P(y)$  для реальных смесей определяются из эксперимента.

Кривые  $t(x)$  и  $t(y)$  тоже определяются экспериментально; они качественно сходны с приведенными на рис. 12.3 (являются *нисходящими* в полном концентрационном диапазоне), но их конкретная форма зависит от свойств компонентов. Кривые равновесия в диаграмме  $y-x$  могут отличаться от симметричных (относительно нисходящей диагонали) гипербол, иначе говоря,  $\alpha_0 = \alpha_0(x)$ .

Первый закон Коновалова сохраняет смысл, характерный для идеальных смесей: в равновесном состоянии паровая фаза в сравнении с жидкой обогащена низкокипящим компонентом. Равновесные составы фаз с помощью диаграмм  $t-x$ ,  $y$  и  $y-x$  определяют графически — таким же построением, как и для идеальных бинарных смесей.

В ряде случаев удобно представить равновесие в диаграммах типа свойство—состав, конкретно — в диаграмме энтальпии—концентрации. При этом в качестве концентраций используют молярные абсолютные величины  $x$  и  $y$  либо (чаще — см. разд. 12.8) массовые абсолютные  $a$  и  $a'$  — для жидкой и паровой фаз соответственно. Обозначим энтальпию паровых смесей  $h =$

$= h(a')$ , а жидких —  $i = i(a)$ . Тогда упомянутая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 12.7 совместно с диаграммой  $t - a, a'$ .

Энтальпийные кривые для пара  $h(a)$  и жидкости  $i(a)$  строятся по экспериментальным данным; как правило, это *кривые*, выпуклость которых зависит прежде всего от формы температурных кривых  $t - a, a'$ , знака разности теплоемкостей компонентов ( $c_a - c_b$ ) и теплот парообразования смесей. Приблизительно энтальпии могут быть аддитивно рассчитаны для отдельных концентраций (см. разд. 6.1, 9.3 и 10.2.2); далее по найденным значениям можно построить упомянутые энтальпийные кривые. Строже — должны быть учтены теплоты смешения компонентов, а также изменение теплоемкостей и теплот парообразования с температурой\*.

**Равновесные точки** на энтальпийных кривых соединяются нодами (здесь — **изотермами**); способ их построения с привлечением диаграммы  $t - a, a'$  (или  $t - x, y$  — при использовании мольных концентраций) ясен из рис. 12.7. Изотермы, соединяющие пары равновесных концентраций, изображены на рисунке штриховыми линиями. Это — вертикали для чистых компонентов ( $x, y = 0; 1$ ) и наклонные (*непараллельные*) прямые в промежуточной области  $0 < x, y < 1$ ; наклон изотерм зависит от формы кривых  $t - x, y$ , т.е. от свойств компонентов и их смесей. Таким образом, энтальпийная диаграмма включает кривые  $h(a)$ ,  $i(a)$  и поле изотерм (равновесных нод).

В энтальпийной диаграмме, разумеется, может быть отражено наличие азеотропа или гетероазеотропа (см. ниже).

### *Большие отклонения от идеальности*

Для некоторых смесей отклонения от идеальности бывают столь велики, что кривые  $P(x)$  проходят через *экстремум*. Конкретное значение  $x$  для точки экстремума зависит от свойств компонентов. Диаграммы  $P(x)$  с экстремумом давления (максимумом или минимумом) показаны на рис. 12.8, а, г. Смеси с экстремальным отклонением от идеальности следуют второму закону Коновалова (см. рис. 12.8, а, б, г, д): *максимуму на кривой давления отвечает минимум на кривой температур кипения; минимуму на кривой давления отвечает максимум на кривой температур кипения*.

Рассмотрим несколько подробнее системы с **максимумом давления и минимумом температуры кипения** (они встречаются чаще). На кривой  $P(x)$  налицо две ветви (рис. 12.8, а) — восходящая (для нее  $dP/dx > 0$ ) и нисходящая ( $dP/dx < 0$ ), а также точка максимума, где касательная горизонтальна и  $dP/dx = 0$ . На диаграмме  $t - x, y$  (рис. 12.8, б) первая область, как и в случае зетропных смесей, в состоянии равновесия характеризуется неравенством  $y > x$ . Однако для второй области  $y < x$ , т.е. па-

\* См. [22].

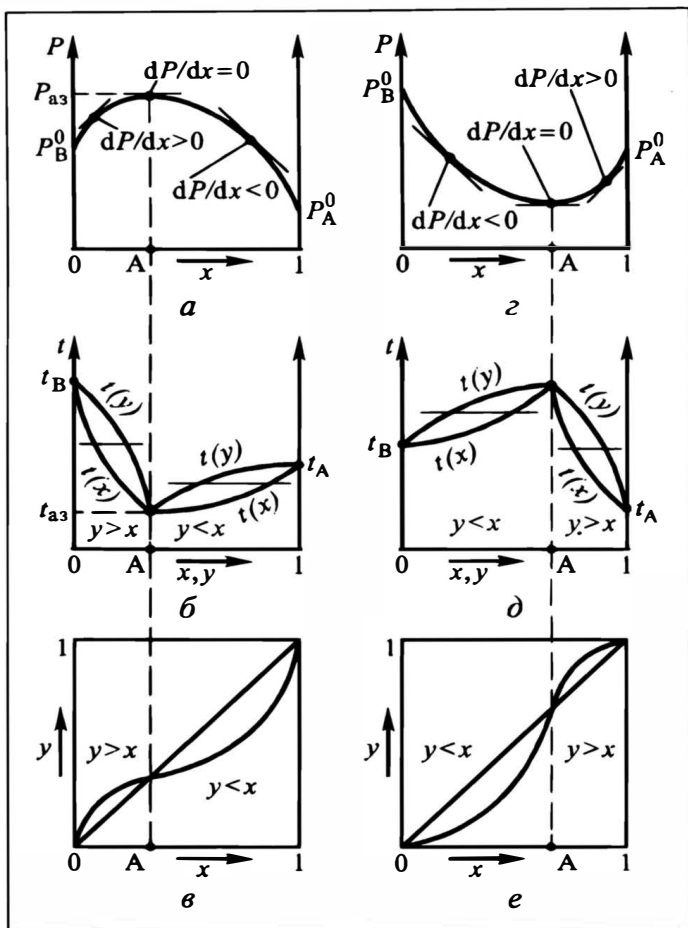


Рис. 12.8. Диаграммы  $P-x$  (а,г),  $t-x,y$  (б,д) и  $y-x$  (в,е) для азеотропообразующих смесей

ровая фаза в сравнении с жидкой обогащена высококипящим компонентом. Если для  $dP/dx > 0$  справедливо  $y > x$ , а для  $dP/dx < 0$  верно  $y < x$ , то резонно предположить, что равенству  $dP/dx = 0$  отвечает  $y = x$ , т.е. равенство равновесных концентраций в жидкой и паровой фазах при определенном составе жидкой смеси  $x_{аз}$ . Смесь такого состава называют **азеотропной** (или нераздельно кипящей), а смесь компонентов, имеющую азеотропную точку A при некоторой концентрации  $x_{аз}$ , — **азеотропообразующей**. На диаграмме  $y-x$  (рис. 12.8, в) для такой смеси также существуют области  $y > x$  и  $y < x$ ; азеотропу ( $y = x$ ) соответствует точка пересечения линии равновесия с диагональю.

Обогащение паровой фазы во второй области *высококипящим* компонентом не следует трактовать как нарушение первого закона Коновалова. Просто азеотропная смесь в приведенном примере рассматривается как "отдельный компонент" — более летучий (низкокипящий), чем оба чистых компонента. И паровая фаза в сравнении с жидкой в *обеих* областях обогащена именно этим *летучим* "компонентом" — в строгом соответствии с первым законом Коновалова в его полной формулировке (см. разд. 12.2.3).

Физический смысл второго закона Коновалова поясним, сопоставляя фрагменты рис. 12.8, *а, б*. Азеотропная смесь с концентрацией  $x_{аз}$  кипит при некоторой температуре  $t = t_{аз}$ . Это означает, что при  $t_{аз}$  упругость паров азеотропной смеси  $P_{аз}$  равна внешнему давлению. Смесь любого иного состава ( $x > x_{аз}$  и  $x < x_{аз}$ ) при температуре  $t_{аз}$ , как видно из диаграммы  $P$ — $x$  на рис. 12.8, *а*, дает более низкую упругость паров  $P < P_{аз}$ ; такая смесь при данном внешнем давлении кипеть не будет. Чтобы она закипела, необходимо повысить упругость ее паров до внешнего давления — это можно сделать, увеличивая ее температуру сверх  $t_{аз}$ . Значит, температура кипения любой смеси, отличающейся по составу от азеотропной, будет выше  $t_{аз}$ . Иными словами, именно для смеси азеотропного состава (ему отвечает максимум давления  $P_{аз}$ ) температура кипения  $t_{аз}$  будет минимальной.

Аналогичный анализ можно провести для азеотропных смесей с *минимумом давления и максимумом температуры кипения*.

В энтальпийной диаграмме существование азеотропа отражается наличием вертикальной изотермы в азеотропной точке — тогда здесь  $y = x$ ; при работе с массовыми концентрациями  $a = a'$ .

Составы азеотропных точек, зависящие от свойств компонентов, смещаются при изменении давления в соответствии с правилом Вревского: *в случае смесей с минимумом температур кипения при повышении давления увеличивается концентрация компонента с большей мольной теплотой парообразования, а в случае смесей с максимумом температур кипения — с меньшей*.

Смещение точки азеотропа с изменением давления может быть использовано для разделения азеотропообразующих смесей, в том числе смесей азеотропного состава, на весьма чистые компоненты.

### *Смеси взаимно нерастворимых компонентов*

Согласно правилу фаз, как показано в разд. 12.2.2, в случае **взаимно нерастворимых** в жидкой фазе компонентов равновесный пар имеет постоянный состав — независимо от состава жидкой смеси. Это утверждение справедливо для всего диапазона концентраций жидкой смеси, разумеется, исключая чистые ВКК и НКК ( $x = 0$ ;  $x = 1$ ). Тогда в парах — тоже чистые компоненты ( $y = 0$ ;  $y = 1$ ). Именно поэтому в диаграмме  $P(x)$  на

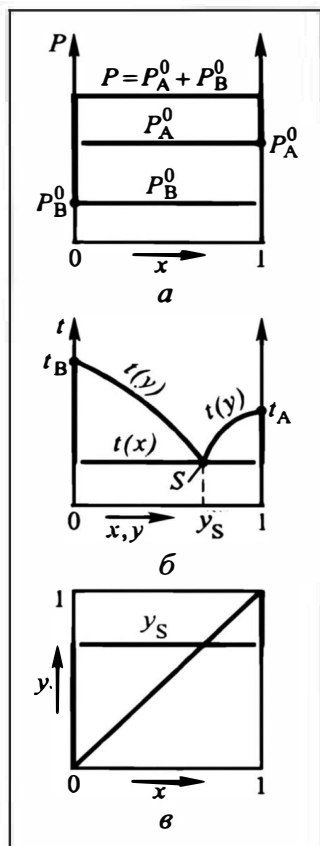


Рис. 12.9. Диаграммы  $P-x$  (а),  $t-x, y$  (б) и  $y-x$  (в) для взаимно нерастворимых компонентов

рис. 12.9, а (и на других фрагментах этого рисунка) линии  $P_A^0$  и  $P_B^0$  условно не доведены до вертикалей, отвечающих чистым компонентам.

Обозначим мольную концентрацию НКК в паре  $y_s$ , массовую —  $a_s'$  и найдем состав пара. В рассматриваемом случае поведение каждого компонента не зависит от присутствия другого; их парциальные давления  $p_A$  или  $p_B$  при определенной температуре для смесей любого состава равны соответственно упругостям паров чистых компонентов  $P_A^0$  или  $P_B^0$  при той же температуре. Значит, полное давление над смесью (в отсутствие инерта, конечно) по закону Дальтона  $P = p_A + p_B$  в рассматриваемом случае составит:

$$P = P_A^0 + P_B^0. \quad (в)$$

По (12.3)  $y_A = p_A/P$ . Тогда для состояния равновесия ( $y_A = y_s$ ) получаются мольные составы пара — по НКК и ВКК:

$$y_s = \frac{P_A^0}{P} = \frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0}, \quad 1 - y_s = \frac{P_B^0}{P_A^0 + P_B^0}. \quad (12.5)$$

Массовая концентрация НКК в паре  $a_s'$  рассчитывается по  $y_s$  согласно формуле пересчета, приведенной в разд. 10.2.1:

$$a_s' = \frac{y_s M_A}{y_s M_A + (1 - y_s) M_B};$$

после подстановки значения  $y_s$  по (12.5) и сокращения на  $(P_A^0 + P_B^0)$  имеем:

$$a_s' = \frac{P_A^0 M_A}{P_A^0 M_A + P_B^0 M_B}. \quad (12.5a)$$

Напомним: жидкость кипит, когда упругость паров равна внешнему давлению, а упругость паров растет с температурой. Для жидких смесей из *взаимно нерастворимых* компонентов упругость паров согласно (в) всегда *выше*, чем для любого из компонентов:  $P > P_A^0, P_B^0$ . Поэтому температура кипения рассматриваемых смесей всегда *ниже*, чем для индивидуальных компонентов:  $t < t_A, t_B$ . И поскольку во всем диапазоне концентраций (исключая  $x = 0; 1$ ) суммарная упругость паров  $P = \text{const}$ , то в этом концентрационном диапазоне и температура кипения смесей  $t = \text{const}$  — см. рис. 12.9, б, где приведены также кривые  $t(y)$ . В этом диапазоне  $y = y_s = \text{const}$  — см. рис. 12.9, в.

*Абсолютно* взаимно нерастворимых компонентов теоретически не существует. К таковым относят компоненты, растворимость которых друг в друге ничтожно мала, так что практически ее можно игнорировать.

### *Гетероазеотропные смеси*

**Гетероазеотропными** называют смеси компонентов, *ограниченно* растворимых друг в друге. Если к жидкому высококипящему компоненту добавить небольшое количество низкокипящего, то образуется раствор НКК в ВКК. Однако при дальнейшем добавлении НКК может наступить **насыщение** — пусть оно характеризуется абсолютной мольной концентрацией НКК в смеси  $x_s'$ . Аналогично: при небольшом количестве высококипящего компонента, добавленного к низкокипящему, образуются растворы ВКК в НКК, пока не возникнет насыщение; обозначим концентрацию НКК в такой насыщенной смеси  $x_s''$ . Таким образом, диапазоны  $0 - x_s'$  и  $x_s'' - 1$  характеризуются взаимной растворимостью компонентов — это **гомогенные** смеси; напротив, в гетерогенной области концентраций НКК от  $x_s'$  до  $x_s''$  компоненты взаимно нерастворимы: любая жидкая смесь в этой области расслаивается на насыщенные растворы с концентрациями  $x_s'$  и  $x_s''$ .

Диаграммы  $P-x$ ,  $t-x$ ,  $y$  и  $y-x$  для рассматриваемых смесей приведены на рис. 12.10. На диаграммах имеются области *переменных* упругостей паров, температур кипения и составов паров — в диапазоне гомогенных растворов, и область *постоянных* суммарной упругости пара, температуры кипения и состава пара (горизонтальные плато) — в гетерогенном диапазоне. В последнем суммарная упругость паров  $P$  выше, а температура кипения  $t$  ниже, чем для обоих чистых компонентов.

Гетероазеотропные смеси могут считаться *общим случаем*, включающим в качестве частных смеси как с азеотропом, так и из взаимно нерастворимых компонентов. В самом деле:

— при смещении точек  $S'$  и  $S''$  к точке  $S$  (т.е. при стягивании горизонтального плато  $S'S''$  в точку) получается азеотропная смесь;

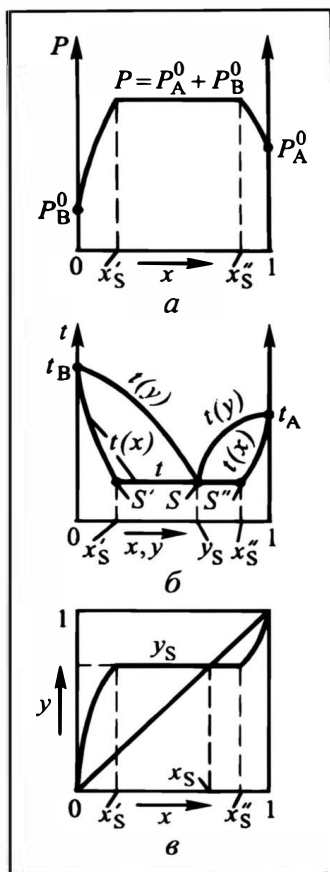


Рис. 12.10. Диаграммы  $P-x$  (а),  $t-x, y$  (б) и  $y-x$  (в) для смесей с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

— при смещении точки  $S'$  к вертикали  $x = 0$  и точки  $S''$  к вертикали  $x = 1$  приходим к смеси взаимно нерастворимых компонентов.

### 12.2.5. Равновесие для многокомпонентных систем

Многокомпонентные ( $\kappa > 2$ ) двухфазные ( $\phi = 2$ ) системы характеризуются векторами (наборами) концентраций в каждой фазе: состав жидкой фазы  $X(x_A, x_B, \dots, x_K)$ , состав паровой фазы  $Y(y_A, y_B, \dots, y_K)$ . Условимся в дальнейшем именовать компоненты А, В, ..., К в порядке нарастания их температур кипения:  $t_A < t_B < \dots < t_K$ . Каждому составу многокомпонентной жидкой фазы  $X$  отвечает определенный равновесный состав паровой фазы  $Y$  (и наоборот).

В случае **тройных** смесей для представления равновесия (и для технологических расчетов) удобно воспользоваться треугольной диаграммой (см. разд. 10.2). В вершинах равностороннего треугольника (рис. 12.11) — индивидуальные компоненты А, В и С,

на сторонах — бинарные смеси АВ, ВС и АС, внутри треугольника — тройные смеси АВС. На рисунке также приведены диаграммы  $t-x, y$  для каждой из упомянутых бинарных смесей.

Равновесные составы отдельных бинарных смесей, как показано в разд. 12.2.2, получаются при проведении в этих диаграммах прямых  $t = \text{const}$  и фиксации их точек пересечения с кривыми  $t(x)$  и  $t(y)$ . Пусть надо знать равновесие при некоторой температуре  $t_2$ , причем  $t_A < t_2 < t_B$ . Тогда равновесные составы могут быть зафиксированы для двух бинарных смесей: АВ и АС; спроецировав эти составы на соответствующие стороны треугольника — АВ и АС, — получим на них точки (отдельно для жидкой и паровой фаз), отвечающие температуре  $t_2$ . Очевидно, изотермы  $t_2$  для тройных смесей АВС есть линии внутри треугольника, соединяющие упомянутые пары точек на его сторонах. Аналогичным образом строятся изотермы для

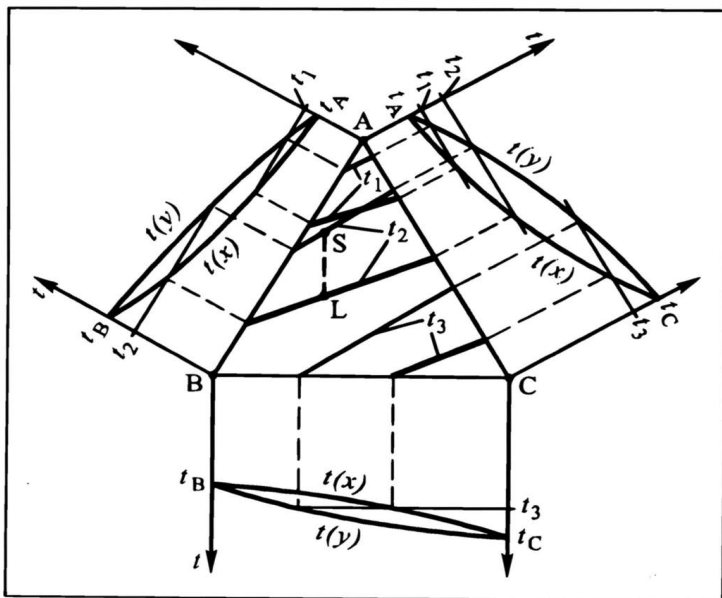


Рис. 12.11. Равновесие в идеальных трехкомпонентных системах

других температур, например  $t_1$  и  $t_3$  (на рисунке  $t_1 < t_2 < t_3$ ); полная диаграмма содержит семейства изотерм (для жидкости и пара) в диапазоне от  $t_A$  до  $t_C$ .

Для **идеальных** систем изотермы — *прямые*; на рис. 12.11 они показаны полужирными линиями применительно к паровой фазе и жирными — применительно к жидкой. Равновесные составы жидкой и паровой фаз характеризуются точками (для  $t_2$  — L и S), делящими одноименные изотермы в одинаковом соотношении. Для **реальных** смесей изотермы пара и жидкости — *кривые* линии; равновесные составы фаз для каждой пары изотерм точнее всего определяются экспериментально. Существуют и расчетные методы\*, позволяющие по равновесию бинарных смесей оценить равновесие тройных; часто это удается сделать достаточно точно, поскольку именно бинарные взаимодействия вносят основной вклад в поведение тройных систем.

В случае  $k > 3$  концентрационные и равновесные представления теряют наглядность: для четырехкомпонентной смеси требуются построения в правильном тетраэдре, т.е. в трехмерном пространстве, а для  $k > 4$  — в многомерном пространстве. Здесь многокомпонентные системы представляют как набор тройных смесей, каждая из которых изображается (изотерми-

\* См. [9, 20, 26].

ческие линии, равновесные составы фаз) в своем концентрационном треугольнике. Детально эти вопросы изложены в специальной литературе\*.

Выше рассмотрены **зеотропные смеси**. В трех- и многокомпонентных смесях могут существовать **азеотропы** и **гетероазеотропы** — бинарные, тройные, многокомпонентные; их рассмотрение выходит за пределы учебника.

В настоящее время разработаны непростые, но достаточно надежные модельные подходы\*, позволяющие по свойствам бинарных и тройных смесей предсказывать свойства весьма сложных многокомпонентных систем и рассчитывать их равновесие.

## 12.3. ДИСТИЛЛЯЦИЯ

### 12.3.1. Общие положения

Под **дистилляцией** понимают процессы переноса компонента (компонентов), осуществляемые между жидкой и паровой фазами **в отсутствие противотока** этих фаз. Дистилляция представляет собой *частичное* испарение (при температуре кипения) жидкой смеси; пар при этом в соответствии с первым законом Коновалова обогащается низкокипящим (НKK) компонентом (или азеотропом с минимумом температуры кипения), а жидкий остаток — высококипящим (ВKK) компонентом (или азеотропом с максимумом температуры кипения). В этом и состоит эффект разделения. *Полное* испарение жидкой смеси к разделению не приводит, так как пар получается того же состава, что и исходная жидкость. Такой процесс имеет практический смысл, когда исходная жидкая смесь содержит нежелательные малолетучие примеси (скажем, смолистые вещества), не переходящие в паровую фазу, — в этом случае полная дистилляция позволяет от них избавиться.

Процесс, обратный дистилляции, состоящий в *частичной* конденсации паровой смеси, называется **парциальной конденсацией**. В ходе такого процесса, также в соответствии с первым законом Коновалова, в конденсат преимущественно переходит ВKK, так что конденсат в сравнении с исходной паровой смесью обогащается высококипящим компонентом, а несконденсировавшийся пар — низкокипящим.

Если отслеживать общее направление межфазного переноса какого-либо из компонентов исходной смеси, то дистилляцию и парциальную конденсацию следует трактовать как *однонаправленные* процессы переноса.

---

\* См. [3, 9, 20, 24, 26].

Процесс дистилляции (в меньшей мере — парциальной конденсации) достаточно широко представлен в химической технологии и близких к ней отраслях промышленности (пищевой, фармацевтической и др.), прежде всего:

— в относительно малотоннажных производствах, осуществляемых преимущественно в периодическом и полунепрерывном режимах;

— в процессах, не требующих получения высокочистых конечных продуктов.

Основные элементы *конструктивного оформления\** процессов дистилляции и парциальной конденсации — это дистилляционные кубы, снабженные обогревающими устройствами, обеспечивающими нагрев и кипение жидкой смеси; конденсаторы; при необходимости — дополнительные теплообменники; емкости; насосы.

Дистилляционный куб представляет собой сосуд с теплообменным устройством в нижней части — встроенным или выносным. Возможные конструкции этих теплообменников (кипятильников) — от паровых рубашек и змеевиков до кожухотрубных аппаратов — рассмотрены в гл. 7; они в общем сходны с теплообменными устройствами, используемыми в процессах выпаривания, прежде всего — периодического (см. гл. 9). Отличительная особенность дистилляционного куба — паровое пространство над поверхностью жидкой смеси.

Конструкции конденсаторов и дополнительных теплообменников (подогревателей, холодильников), выполненных в различных вариантах в зависимости от особенностей дистилляционного процесса, также приводятся в гл. 7.

Технологические схемы процессов дистилляции весьма разнообразны. В учебнике подробно рассмотрен инженерный расчет лишь некоторых из них\*, ряд схем только упомянут (пояснена их сущность).

В целях простоты изложения ниже анализ и расчет процессов проводятся на примере дистилляции бинарных смесей. По КФ-классификации такие смеси относятся к классу 2(2-2)2. В ходе анализа с равным основанием могут быть использованы мольные ( $x$ ,  $y$ ) и массовые ( $a$ ,  $a'$ ) концентрации НКК в жидкой и паровой фазах. Поскольку равновесные данные в литературе представлены в основном для мольных концентраций, то материальные расчеты чаще всего ведут в мольных величинах (потоках, концентрациях). Вместе с тем удельные теплофизические свойства компонентов и фаз в справочниках обычно отнесены к единице массы; поэтому тепловые расчеты чаще ведут на основе массовых величин. Подчеркнем: в подавляющем большинстве процессов дистилляции *отсутствует инерт*; поэтому расчеты ведут на всю смесь, т.е. используют абсолютные концентрации.

---

\* Сведения о таких элементах, а также других схемах дистилляции и их технологическом расчете содержатся в учебной и научной литературе [1, 2, 6, 7, 12, 19, 21 и др.].

При анализе процессов дистилляции используется следующая терминология:

— **исходная смесь** в *жидком* (реже — в *парообразном*) состоянии;

— **дистиллят** (или дистиллат) — отводимые при кипении жидкости *парообразные* продукты; так же именуются *жидкие* продукты, получаемые после конденсации паров;

— **кубовый остаток** — жидкость, остающаяся в кубе в ходе и в результате процесса дистилляции.

При проведении парциальной конденсации вместо термина "кубовый остаток" иногда используют термин "конденсат".

### 12.3.2. Простая дистилляция

К процессам простой дистилляции относятся *постепенная* (иногда — с отбором отдельных фракций) и *однократная*.

#### *Постепенная дистилляция*

**Технологическая схема периодического процесса.** Схема показана на рис. 12.12. В дистилляционный куб 1 с теплообменным устройством (**кипятильником**) заливается исходная бинарная смесь в количестве  $L_n$  молей с начальной концентрацией НКК  $x_n$  при температуре  $t_0$ . Через теплообменную поверхность подводится теплота  $Q$ . Сначала жидкость, как видно из рис. 12.13, нагревается до начальной температуры кипения  $t_n$  (**стадия нагрева** без изменения агрегатного состояния), а затем происходит испарение части жидкости с понижением в ней концентрации НКК и повышением температуры кипения (**стадия дистилляции**). Образующиеся пары отводятся из дистилляционного куба *немедленно* — в момент их образования. Пары поступают в конденсатор-холодильник 2, после которого в виде жидкого дистиллята собираются в приемнике 3. В конце стадии дистилляции количество оставшейся в кубе жидкости равно  $L_k$ , концентрация НКК в ней —  $x_k$ , а конечная температура кипения —  $t_k$ ; концентрация НКК в дистилляте составляет  $x_d$ , а количество последнего —  $\Pi$ . Постепенному изменению концентрации НКК  $x$  в кубовой жидкости сопутствует изменение его концентрации  $y$  в паровой фазе. Идеализируя процесс дистилляции, будем считать, что в каждый момент стадии дистилляции текущие концентрации НКК в жидкой и паровой фазах *равновесны*. Такое допущение отвечает медленной дистилляции или очень большой поверхности контакта паровой и жидкой фаз — тогда успевает установиться межфазное равновесие, и массообмен происходит в условиях потоковой задачи.

**Материальный расчет.** В задачу материального расчета входит выявление связи между характерными количествами фаз и

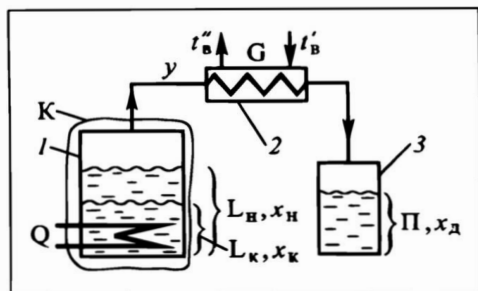


Рис.12.12. Схема простой постепенной дистилляции:

1 — дистилляционный куб, 2 — конденсатор-холодильник, 3 — приемник дистиллята

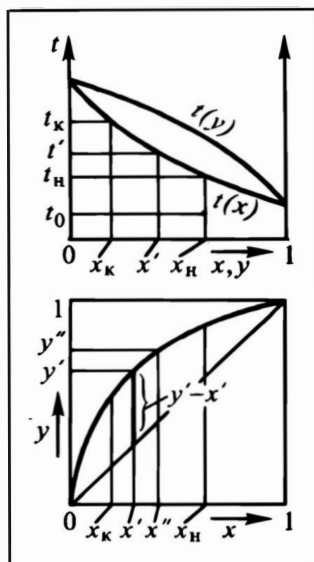


Рис.12.13. К расчету простой постепенной дистилляции

их концентрациями, в частности — определение  $x_d$ . Для отыскания указанной связи составим материальные балансы для контура К (см. рис. 12.12) за весь процесс дистилляции, начиная отсчет времени *после загрузки* исходной смеси в куб и заканчивая его *до выгрузки* кубового остатка. При этом количеством паровой фазы (мольным, массовым) в кубе над жидкостью пренебрегаем, поскольку плотность пара на 2—3 порядка ниже, чем жидкости. Тогда

по количествам исходной смеси и продуктов ( $Pr = 0$ ,  $Ux = P$ ,  $Нак = L_k - L_n$ ):

$$0 - P = L_k - L_n, \text{ или } P = L_n - L_k; \quad (a)$$

по количеству НКК ( $Pr = 0$ ,  $Ux = Px_d$ ,  $Нак = L_k x_k - L_n x_n$ ):

$$0 - Px_d = L_k x_k - L_n x_n, \text{ или } Px_d = L_n x_n - L_k x_k. \quad (б)$$

Из (б) и (а) можно, в частности, выразить  $x_d$ :

$$x_d = \frac{L_n x_n - L_k x_k}{P} = \frac{L_n x_n - L_k x_k}{L_n - L_k}. \quad (12.6)$$

Последнее уравнение, однако, нельзя еще считать расчетным, так как в условиях задачи, как правило, известны обе начальные величины  $L_n$  и  $x_n$ , но лишь одна из конечных —  $L_k$  либо  $x_k$ . Поэтому задача дистилляции обычно формулируется в одной из двух постановок: надо вести процесс до тех пор, пока:

— концентрация НКК в кубе не понизится до заданной величины  $x_k$ ;

— количество остающейся в кубе жидкости не упадет до  $L_k$  молей.

Разумеется, возможны и иные постановки задач дистилляции, например связанные с получением дистиллята заданного состава  $x_d$ ; тогда определению подлежат обе конечные величины —  $L_k$  и  $x_k$ .

В любом случае для решения задачи в дополнение к (12.6) необходима еще связь  $L_k$  и  $x_k$ . Эту связь установим тоже из материальных балансов для контура К (см. рис. 12.12), но за бесконечно малое время  $dt$  и с привлечением равновесных данных (рис. 12.13).

По количествам смесей (фаз):

$$0 - d\Pi = dL, \quad \text{или} \quad d\Pi = -dL; \quad (\text{в})$$

по количествам НКК [Уход его с паровым потоком  $d\Pi$  равен  $y d\Pi$ ; при текущем (к моменту времени  $\tau$ ) количестве НКК в кубовой жидкости  $Lx$  его Накопление за время  $dt$  составит  $d(Lx)$ ]:

$$0 - y d\Pi = d(Lx), \quad (\text{г})$$

причем  $y$  изменяется соответственно  $x$ , оставаясь равновесным с ним.

Раскроем в (г) дифференциал произведения и разделим переменные, подставив  $-dL$  вместо  $d\Pi$ :

$$+ y dL = L dx + x dL \quad \text{и} \quad \frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x}. \quad (\text{д})$$

Интегрируя в пределах от начала до конца стадии дистилляции, получим для процесса в целом:

$$\int_{L_n}^{L_k} \frac{dL}{L} = \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{y - x}, \quad \text{или} \quad \ln \frac{L_n}{L_k} = \int_{x_k}^{x_n} \frac{dx}{y - x}, \quad (12.7)$$

причем пределы интегрирования поменяли местами, чтобы оперировать положительными величинами.

Если интеграл взять не до конца процесса, а до некоторого *текущего* момента стадии дистилляции, когда количество жидкости в кубе равно  $L$ , а концентрация НКК в ней —  $x$  ( $L_n > L > L_k$ ,  $x_n > x > x_k$ ), то

$$\ln \frac{L_n}{L} = \int_x^{x_n} \frac{dx}{y - x}. \quad (12.7a)$$

Выражение (12.7) дает искомую связь  $L_k$  и  $x_k$ . При этом интеграл вычисляем (графически или численными методами), задаваясь поочередно некоторыми значениями  $x$  в промежутке от  $x_k$  до  $x_n$  ( $x'$ ,  $x''$  и т.д.) и отсчитывая для каждого  $x$  по диаграмме  $y-x$  равновесные значения  $y$  ( $y'$ ,  $y''$  и т.д.) — см. рис.

12.13. Если по условиям задачи задана концентрация  $x_k$ , то первоначально вычисляют значение интеграла в правой части, а затем при известном  $L_n$  находят  $L_k$ . Если же задано  $L_k$  (нечастый случай), то приходится подбирать такой нижний предел интегрирования  $x_k$ , чтобы интеграл в правой части (12.7) оказался равным известной левой части.

Заметим: если дистиллируемая смесь является идеальной, то интеграл в правой части (12.7) удастся взять в *квадратурах*, т.е. получить аналитическую связь  $L_k$  и  $x_k$ .

Подставляя теперь в (12.6) отвечающие друг другу значения  $L_k$  и  $x_k$ , находим концентрацию  $x_d$ .

**Тепловой расчет.** Он включает в себя определение количеств теплоты  $Q$  и теплоносителей. В качестве греющего агента чаще всего применяют водяной пар под давлением — обозначим его энтальпию  $h_{гр}$ , температуру конденсации  $T$ . Тепловой расчет ведется раздельно для разных стадий.

Расчет стадии *нагрева* кубовой жидкости полностью аналогичен подробно изложенному в разд. 7.15.11 и 9.5.1 для периодического нагрева жидкости. Приведем здесь кратко основные вехи и результаты анализа. Затраты теплоты на этой стадии при теплоемкости исходной жидкой смеси  $c_n$  и изменении ее температуры от  $t_0$  до  $t_n$  составляют

$$Q_n = L_n c_n (t_n - t_0), \quad (12.8)$$

причем о способах вычисления теплофизических свойств жидких и паровых смесей (по их составу), входящих в это и последующие соотношения, сказано в разд. 6.1, 10.2.2 и 12.2.1.

Если теплоемкость конденсата греющего пара равна  $c_k^*$ , то расход его на стадии нагрева

$$D_n = \frac{Q_n}{h_{гр} - c_k^* T} = \frac{Q_n}{r_{гр}}, \quad (12.9)$$

где  $r_{гр}$  — теплота конденсации греющего пара.

Поверхность нагрева  $F$  определим из уравнения теплопередачи для кубовой жидкости. Поскольку ее температура  $t$  переменна, то тепловой баланс записывается для элементарного промежутка времени  $d\tau$ , за который температура нагреваемой жидкости изменится на  $dt$ :

$$dQ = L_n c_n dt = k_n (T - t) F d\tau,$$

где  $k_n$  — коэффициент теплопередачи от греющего пара к нагреваемой исходной смеси (далее  $k_n$  приближенно принят неизменным в ходе рассматриваемой стадии); температура конденсации греющего пара  $T = \text{const}$  определяется по заданному его давлению.

Отсюда

$$\frac{dt}{T-t} = \frac{k_H F}{L_H c_H} dt,$$

и после интегрирования (с учетом знака "минус" у температуры  $t$  в знаменателе) от 0 до конца стадии нагрева ( $\tau = \tau_H$ ) и от  $t_0$  до  $t_H$  имеем:

$$\ln \frac{T-t_0}{T-t_H} = \frac{k_H F \tau}{L_H c_H} \quad \text{и} \quad F \tau = \frac{L_H c_H}{k_H} \ln \frac{T-t_0}{T-t_H}. \quad (12.10)$$

Расчет стадии *дистилляции* более сложен, так как теплофизические свойства фаз, зависящие от их состава, изменяются во времени вслед за изменением состава. Запишем тепловой баланс для разделяемой смеси, заключенной в контуре К, — разумеется, в дифференциальной форме (для временного интервала  $d\tau$ ). Здесь Приход теплоты от теплообменной поверхности составляет  $dQ$ , Уход ее с парами (их текущая энтальпия  $h$  зависит от концентрации НКК в парах  $y$ ) равен  $hd\Pi$ , Накопление при текущих теплоемкости  $c$  и температуре кипения  $t$  будет  $d(Lct)$ . Тогда после замены  $d\Pi = -dL$ :

$$dQ - hd\Pi = d(Lct) \quad \text{и} \quad dQ = -hdL + d(Lct).$$

Интегрируя от начала до конца стадии дистилляции, получим затраты теплоты на эту стадию (для первого интеграла в правой части поменяем местами пределы интегрирования, чтобы избавиться от знака "минус"):

$$Q_d = \int_{L_K}^{L_H} h dL + (L_K c_K t_K - L_H c_H t_H). \quad (12.11)$$

Интеграл, входящий в (12.11), берется графически или численными методами. Для этого задаются некоторым текущим значением состава кипящей жидкости  $x'$  в промежутке между  $x_K$  и  $x_H$ . Далее, с одной стороны, по уравнению (12.7а) рассчитывают отвечающее ему количество кубовой жидкости  $L'$ ; с другой стороны, по  $x'$  находят равновесное ему значение  $y'$  и по этой концентрации определяют текущую энтальпию пара  $h'$ . В результате получают сопряженные значения  $h'$  и  $L'$ . Повторяя эту операцию для другой текущей концентрации  $x''$ , находят другую пару сопряженных значений  $h''$  и  $L''$  и т.д. — в полном диапазоне  $x$  от  $x_K$  до  $x_H$ , т.е. от  $L_K$  до  $L_H$ . А располагая связью  $h$  и  $L$  в указанном диапазоне, отыскивают значение интеграла.

Для последующего расчета потребуется знать *текущее* значение  $Q$ ; в этом случае интеграл надо брать до текущего значения  $L$ :

$$Q = \int_L^{L_H} h dL + (Lct - L_H c_H t_H). \quad (12.11a)$$

Определение поверхности теплообмена на стадии дистилляции требует записи уравнения теплопередачи для контура К за

бесконечно малый интервал времени:

$$dQ_d = k_d(T - t)Fdt,$$

где коэффициент теплопередачи на стадии дистилляции  $k_d$  является в принципе переменным, поскольку изменяется состав кубовой жидкости.

Решая последнее уравнение относительно  $Fdt$  и интегрируя по всей стадии дистилляции (ее продолжительность обозначим  $\tau_d$ ), имеем:

$$Fd\tau = \frac{dQ}{k_d(T - t)} \quad \text{и} \quad F\tau_d = \int_0^{Q_d} \frac{dQ}{k_d(T - t)}. \quad (12.12)$$

Интеграл в (12.12) также берут, задаваясь промежуточными значениями  $x$  и определяя соответствующие им значения  $Q$  и  $1/[k_d(T - t)]$ . Текущему значению  $x = x'$  отвечает текущее количество теплоты  $Q'$ , найденное по (12.11a). Этому же значению  $x$  соответствует текущая температура кипения  $t'$ . Текущее значение коэффициента теплопередачи  $k'$  определяется способами, изложенными в разд.7.3.2, а необходимые для этого теплофизические свойства рассчитываются по составу смеси  $x'$ . Такие операции повторяют для  $x''$ ,  $x'''$  и т.д. и находят искоемое значение интеграла — графически или численными методами.

Очевидно, что величина  $F$  на стадиях нагрева и дистилляции одна и та же, а величины  $\tau_n$  и  $\tau_d$  — различны ( $\tau_d > \tau_n$ , поскольку на испарение требуется существенно больше теплоты, нежели на нагрев). В *задачах эксплуатации* при известной  $F$  определению подлежат  $\tau_n$  и  $\tau_d$ . В *задачах проектирования* технолог имеет возможность варьировать  $F$  и  $\tau_n$ ,  $\tau_d$ , так как расчет по (12.10) и (12.12) дает их произведения.

Определение расхода хладагента  $G$  на конденсацию пара покажем на примере охлаждающей воды (ее теплоемкость —  $c_b$ ). Пусть вода входит в конденсатор с температурой  $t'_b$  и выходит из него с  $t''_b$ . Количество теплоты  $Q_{\text{конд}}$ , забираемой водой от конденсирующегося пара за весь процесс, получается из теплового баланса для конденсирующихся паров. По их результирующему составу  $x_d$  определим теплоту конденсации паров  $r_d$ , и тогда можно записать сразу:

$$Q_{\text{конд}} = Pr_d. \quad (12.13)$$

Расход охлаждающей воды найдем из теплового баланса:

$$Gc_b t'_b + Q_{\text{конд}} - Gc_b t''_b = 0 \quad \text{и} \quad G = \frac{Q_{\text{конд}}}{c_b(t''_b - t'_b)}. \quad (12.14)$$

Поверхность теплообмена конденсатора  $F_{\text{конд}}$  определяется тем же путем, что и  $F$  для дистилляционного куба на стадии собственно дистилляции.

Дистиллят при постепенной дистилляции можно по ходу процесса собирать в разные приемники  $З$ , составы дистиллятов

в них будут, естественно, различными: первые отобранные фракции — богаче низкокипящим компонентом, нежели последующие. Такой процесс постепенной дистилляции называют **фракционированной дистилляцией**. Расчет этого процесса ведется по изложенной выше канве, но *пофракционно*.

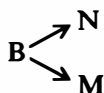
### Однократная дистилляция

**Технологическая схема.** Схема *непрерывного* процесса представлена на рис. 12.14. Поток исходной смеси  $L_n$  состава  $x_n$  проходит подогреватель-испаритель 1, где нагревается от начальной температуры  $t_0$  до парожидкостного состояния при конечной (рабочей) температуре  $t_k$  (т.е. выше начальной температуры кипения этой смеси  $t_n$ ). При температуре  $t_k$  парожидкостная смесь подается в сепаратор 2, и там в изотермических условиях происходит равновесное разделение жидкости (точка М на рис. 12.15, а) состава  $x_k$  и пара (точка N) состава  $y_k$ . Жидкостной поток  $L_k$  отводится снизу сепаратора, а паровой поток  $\Pi$  направляется в конденсатор-холодильник 3, после которого в жидком состоянии при температуре  $t_d$  собирается в промежуточной емкости 4, откуда отправляется к потребителю.

Схематически ход процесса показан на рис. 12.15, а, где в диаграмме  $t-x$ , у точка А (некипящая жидкость) отвечает исходной смеси до подогрева, а точка В — этой смеси в парожидкостном состоянии. Из рисунка видно, что в результате разделения жидкая фаза оказывается обогащенной высококипящим компонентом ( $x_k < x_n$ ), а дистиллят — низкокипящим ( $y_k > x_n$ ).

Предельные возможности разделения ясны из рис. 12.15, б: это наибольшее обогащение жидкости высококипящим компонентом — до  $x_k^{пр}$ , а пара (дистиллята) — низкокипящим до  $y_k^{пр}$ . Поэтому, ставя задачу разделения смеси методом однократной дистилляции, нельзя пытаться получить кубовую жидкость с  $x_k < x_k^{пр}$ , а дистиллят с  $y_k > y_k^{пр}$ .

**Материальный расчет.** Задача материального расчета может быть сформулирована в различных постановках. В подавляющем большинстве случаев известны поток  $L_n$  и состав  $x_n$  исходной смеси, а также ее начальная температура  $t_0$ . Далее требуется найти связь рабочей температуры  $t$  с потоками  $L_k$ ,  $\Pi$  и составами  $x_k$ ,  $y_k$  конечных продуктов — это позволит решать задачи эксплуатации и проектирования. Пусть, например, задана температура  $t_k$ ; тогда в диаграмме  $t-x, y$  (рис. 12.15, а) определяется точка В (вертикаль АВ — нагрев и получение парожидкостной смеси). В сепараторе происходит равновесное разделение жидкости и пара:



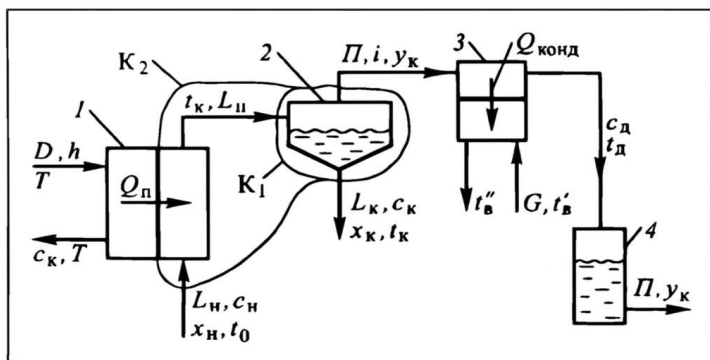


Рис. 12.14. Схема простой однократной непрерывной дистилляции:

1 — подогреватель-испаритель, 2 — сепаратор, 3 — конденсатор-холодильник, 4 — приемник дистиллята

Для определения конечных потоков и составов фаз (4 неизвестные величины) запишем материальные балансы сепаратора (контур  $K_1$  на рис. 12.14):

— по потокам фаз

$$L_H - L_K - \Pi = 0 \quad \text{и} \quad \Pi = L_H - L_K, \quad L_H = \Pi + L_K; \quad (\text{e})$$

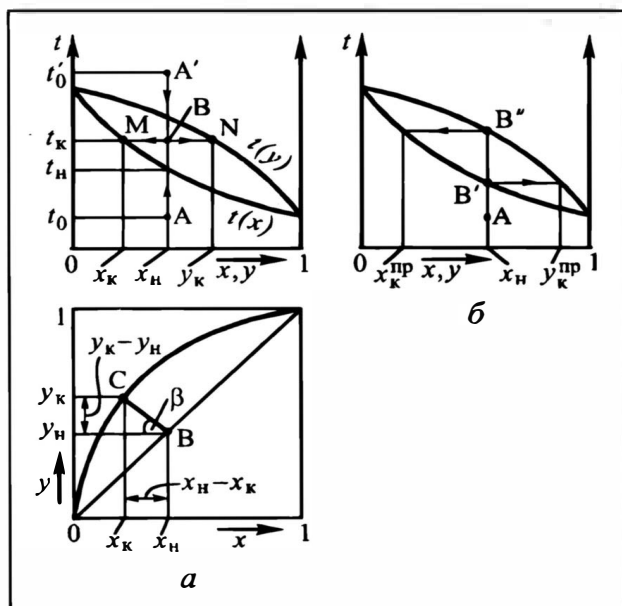


Рис. 12.15. К расчету простой однократной непрерывной дистилляции:

а — расчет процесса в диаграммах  $t-x, y$  и  $y-x$ ; б — предельные возможности разделения

— по потокам НКК

$$L_H x_H - L_K x_K - \Pi y_K = 0 \quad \text{и} \quad \Pi y_K = L_H x_H - L_K x_K, \\ L_H x_H = \Pi y_K + L_K x_K. \quad (\text{ж})$$

Кроме того, располагая диаграммой  $t-x, y'$  или  $y-x$ , мы имеем равновесные связи величин  $t_K, x_K$  и  $y_K$ .

В случае задачи эксплуатации по  $t_K$  определяются (рис. 12.15, а) концентрации  $x_K$  и  $y_K$ , а из системы уравнений (е)—(ж) — потоки  $L_K$  и  $\Pi$ :

$$L_K = L_H \frac{y_K - x_H}{y_K - x_K}, \quad \Pi = L_H \frac{x_H - x_K}{y_K - x_K}, \\ \text{или} \quad \frac{y_K - x_H}{x_H - x_K} = \frac{L_K}{\Pi}. \quad (12.15)$$

Напомним, что все выражения (12.15) представляют собой записанные в разной форме правила рычага: первые два — II рода, третье — I рода.

Пусть теперь технологическая задача состоит в получении определенного потока какой-либо фазы или необходимого ее состава (задачи проектирования); требуется найти оставшиеся неизвестные величины. Продемонстрируем последовательность расчета, если, например, требуется получить дистиллят заданного состава  $y_K$ . Тогда в диаграмме  $t-x, y$  на линии  $t(y)$  по  $y_K$  находим точку N, отсчитываем по ее ординате температуру разделения  $t_K$  и на линии  $t(x)$  определяем концентрацию кубовой жидкости  $x_K$  (точку M). Далее по (12.15) находим конечные потоки фаз. Если же задан один из уходящих потоков, то второй по разности рассчитывается из (е), а составы фаз удобно определять с помощью диаграммы  $y-x$  (рис. 12.15, а). Для этого из точки В пересечения вертикали  $x_H$  с диагональю проводим до пересечения с линией равновесия (точка С) прямую под углом к горизонту  $\beta$ , так что  $\operatorname{tg} \beta = L_K / \Pi$ . Легко видеть, что в то же время  $\operatorname{tg} \beta = (y_K - x_H) / (x_H - x_K)$ . Таким образом, соблюден материальный баланс, выраженный в форме третьего соотношения в (12.15). Рабочую температуру  $t_K$  находим, проецируя точку С на линию  $t(x)$  в диаграмме  $t-x, y$ .

На составы продуктов  $x_K$  и  $y_K$  можно воздействовать с помощью рабочей температуры  $t_K$  (т.е. нагревом смеси в подогревателе-испарителе): из выражений (12.15) следует, что с повышением  $t_K$  (точка В перемещается вверх по вертикали  $x_H$ ):

— возрастает выход дистиллята и уменьшается — кубовой жидкости;

— понижается концентрация НКК в дистилляте и кубовой жидкости.

Тепловой расчет. Он предусматривает определение тепловых потоков и теплоносителей в подогревателе-испарителе и кон-

денсаторе-холодильнике. Такого рода задачи для теплообменников непрерывного действия в *эксплуатационной* и *проектной* постановках достаточно подробно рассмотрены в разд. 7.5—7.7. Здесь приведем без выводов лишь расчетные формулы, подобные полученным в этих разделах — с учетом символики, присущей однократной непрерывной дистилляции (обозначения — см. рис. 12.14):

$$Q_{\Pi} = \Pi h + L_{\kappa} c_{\kappa} t_{\kappa} - L_{\text{H}} c_{\text{H}} t_0; \quad D = \frac{Q_{\Pi}}{h_{\text{гр}} - c_{\kappa}^* T} = \frac{Q_{\Pi}}{r_{\text{гр}}};$$

$$F_{\Pi} = \frac{Q_{\Pi}}{k_{\Pi} \Delta t_{\Pi}}; \quad Q_{\text{конд}} = \Pi(h - c_{\text{д}} t_{\text{д}}); \quad G = \frac{Q_{\text{конд}}}{c_{\text{в}}(t_{\text{в}}'' - t_{\text{в}}')};$$

$$F_{\text{конд}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{k_{\text{конд}} \Delta t_{\text{конд}}}. \quad (12.16)$$

Здесь  $k$  и  $\Delta t$  — коэффициенты теплопередачи и температурные напоры, их принадлежность к соответствующим теплообменникам указана индексами.

Заметим: тепловой поток  $Q_{\Pi}$  найден из теплового баланса по пространственному контуру  $K_2$ , включающему рабочие зоны разделяемой смеси для цепочки из двух аппаратов — 1 и 2 (см. рис. 12.14).

Процесс, обратный рассмотренному, называется **непрерывной однократной парциальной конденсацией**. Для его изображения также подходит технологическая схема на рис. 12.14 — с изменениями, отвечающими состоянию исходной смеси и течению процесса. Исходная смесь в *перегретом парообразном состоянии* (ее температура —  $t_0'$ ) поступает в холодильник-конденсатор 1, откуда выходит в парожидкостном состоянии при определенной температуре  $t_{\kappa}$ . В сепараторе 2 происходит равновесное разделение жидкости и пара, отводимых отдельно. Далее пар в случае необходимости может быть сконденсирован.

Изображение процесса парциальной конденсации в диаграмме  $t$ — $x, y$  сходно с рассмотренным ранее для непрерывной однократной дистилляции, только исходная смесь на рис. 12.15, а отвечает точке  $A'$  в области *перегретого пара* (для рассмотрения принят случай, когда состав исходной смеси тоже равен  $x_{\text{H}}$ ). Последующий анализ повторяет изложенный для однократной непрерывной дистилляции.

### 12.3.3. О дистилляции в токе инертного газа

Процесс простой дистилляции ряда смесей невозможен при атмосферном давлении, если составляющие их компоненты термически нестабильны при температуре кипения. Кроме то-

го, в случае высоких температур кипения приходится использовать дорогие высокотемпературные теплоносители, для которых характерны невысокие коэффициенты теплопередачи (значит, потребуются развитые теплообменные поверхности).

Для понижения рабочей температуры дистилляции следует уменьшать парциальные давления компонентов смеси. Это возможно осуществить, проводя дистилляцию под вакуумом, что, однако, удорожает процесс из-за дополнительных капитальных и энергетических затрат, связанных с вакуумированием. Альтернативой процессу под вакуумом является дистилляция при атмосферном давлении в токе инертного газа: на его долю приходится часть общего давления газовой (паровой) фазы, так что дистилляция компонентов смеси происходит под более низким остаточным давлением, а значит, и при более низкой температуре кипения. Важно, что дистилляцию в токе инертного газа можно проводить вообще не при температуре кипения, а при *испарении* жидкой смеси ниже ее температуры кипения. Изменяя расход инертного газа, можно воздействовать на рабочую температуру процесса — обеспечение определенного ее значения является одной из задач организации технологического процесса.

Расчет дистилляции с потоком инертного газа в принципе не должен отличаться от расчета при атмосферном давлении. Скажем, в случае постепенной или однократной непрерывной дистилляции он ведется по канве, изложенной для этих процессов в разд. 12.3.2; только равновесные данные следует брать не для полного давления газовой фазы, а для приходящегося на долю дистиллируемой смеси. В идеале (при полном насыщении инертного газа компонентами дистиллируемой смеси — при бесконечно большой интенсивности контакта) парциальные давления компонентов определяются по данным об упругости их паров при рабочей температуре, а давление, приходящееся в паровой фазе на долю дистиллируемой смеси, — суммированием этих парциальных давлений. Сложность заключается в том, что реально контакт инертного газа и дистиллируемой смеси далек от совершенного, так что степень насыщения инертного газа парами  $\varphi < 1$ . При этом величина  $\varphi$  обычно колеблется от 0,65 до 0,95, возрастая с увеличением высоты жидкостного слоя, через который барботирует инертный газ, и с уменьшением диаметра газовых пузырьков, а также с приближением к температуре кипения. В настоящее время величина  $\varphi$  рассчитывается по полуэмпирическим зависимостям\*.

Основой расчета дистилляции в токе инертного газа является соотношение потоков инерта (индекс "ин") и дистиллируе-

---

\* См. [6, 7, 27].

мой смеси (индекс "дс") в газовой фазе. Найдем их мольное (или, что для газов то же самое, — объемное) отношение  $V_{\text{ин}}/V_{\text{дс}}$ . По закону Дальтона рабочее давление в газовой фазе  $P$  складывается из парциальных давлений компонентов. Обозначим равновесные (отвечающие рабочей температуре) парциальные давления бинарной дистиллируемой смеси компонентов А и В соответственно  $p_A$  и  $p_B$ . Тогда в идеале

$$P = p_{\text{ин}} + p_A + p_B = p_{\text{ин}} + p_{\text{дс}},$$

а с учетом неполноты насыщения инертного газа

$$P = p_{\text{ин}} + \varphi p_{\text{дс}} = p_{\text{ин}} + \varphi(p_A + p_B),$$

откуда

$$p_{\text{ин}} = P - \varphi(p_A + p_B). \quad (3)$$

Концентрация (мольная, объемная) инерта в газовой фазе, равная доле инерта в парогазовом потоке, согласно (12.3) составляет

$$\frac{V_{\text{ин}}}{V_{\text{ин}} + V_{\text{дс}}} = \frac{P - \varphi(p_A + p_B)}{P}.$$

Из этого равенства определим искомое соотношение  $V_{\text{ин}}/V_{\text{дс}}$ :

$$\frac{V_{\text{ин}}}{V_{\text{дс}}} = \frac{P - \varphi(p_A + p_B)}{\varphi(p_A + p_B)} = \frac{P}{\varphi(p_A + p_B)} - 1. \quad (и)$$

Отсюда получается требуемый поток инертного газа  $V_{\text{ин}}$ , обеспечивающий заданную производительность  $V_{\text{дс}}$  по паровому потоку дистиллируемой смеси, т.е. по дистилляту.

Для идеальных смесей парциальные давления  $p_A$  и  $p_B$  выражаются по закону Рауля, что позволяет аналитически связать отношение  $V_{\text{ин}}/V_{\text{дс}}$  с концентрациями компонентов в жидкой фазе.

В случае *непрерывного* осуществления дистилляции с инертным газом отношение  $V_{\text{ин}}/V_{\text{дс}}$  остается неизменным в ходе процесса. В случае же *периодического* процесса нужно постепенно уменьшать парциальное давление паров дистиллируемой смеси  $p_{\text{дс}}$ , чтобы в ходе процесса поддерживать постоянной рабочую температуру. Поэтому вслед за уменьшением концентрации НКК в кубовой жидкости и увеличением ее температуры кипения приходится увеличивать парциальное давление инерта  $p_{\text{ин}}$ , а значит, и отношение  $V_{\text{ин}}/V_{\text{дс}}$ . Заметим, что и степень насыщения инертного газа парами дистиллируемой смеси  $\varphi$  тоже, строго говоря, не остается постоянной при изменении состава кубовой жидкости, что дополнительно осложняет расчет процесса.

При дистилляции с инертным газом рабочая температура процесса не зависит жестко от полного давления. Увеличивая поток инертного газа  $V_{\text{ин}}$ , т.е. понижая парциальное давление дистиллируемой смеси  $p_{\text{дс}}$ , можно обеспечить весьма низкую рабочую температуру, что важно при дистилляции *термолабильных* веществ. Однако из инертного газа трудно полностью извлечь пары дистиллируемых компонентов. К тому же низкие коэффициенты теплопередачи приводят здесь к необходимости использования громоздких теплообменников с большими поверхностями.

В качестве инертного газа может быть использован **перегретый** или **насыщенный водяной пар**. Если после конденсации получаемая при дистилляции смесь и вода *взаимно нерастворимы*, то они легко отделяются друг от друга декантацией. Следует, однако, указать, что дистилляция с водяным паром требует значительно более высоких энергетических затрат, нежели с инертным газом. Кроме того, при некоторой (пусть — небольшой) взаимной растворимости воды и дистиллята процесс будет происходить с обводнением (чаще всего нежелательным) дистиллята и с некоторыми его потерями с водным слоем.

Коэффициенты теплоотдачи при дистилляции с водяным паром относительно высоки, и потому поверхности теплообмена — достаточно компактны.

Некоторые подходы к более детальному технологическому расчету дистилляции в токе инертного газа и с водяным паром приводятся в учебной и научной литературе\*.

#### 12.3.4. О молекулярной дистилляции

Молекулярная дистилляция стоит особняком в ряду дистилляционных процессов: разделение здесь проводится при очень низких рабочих давлениях (порядка 10—150 *мПа*) и основано на специфических эффектах *молекулярного течения* (см. разд. 2.9). Низкое давление позволяет вести процесс при низких рабочих температурах (еще и за счет испарения при температурах ниже точки кипения); в сочетании с малым временем контакта разделяемой жидкой смеси с поверхностью нагрева это важно для разделения *термолабильных смесей*. Речь идет о химических соединениях, имеющих высокие температуры кипения и разлагающихся при дистилляции под атмосферным давлением, о биологически активных веществах (лекарственные препараты, некоторые пищевые продукты), вообще не выдерживающих температуры свыше 40—50 °С.

---

\* См., например, [3, 6, 7].

Рис. 12.16. Аппарат для молекулярной дистилляции:

1 — подогреватель, 2 — греющая поверхность, 3 — охлаждающая рубашка, 4 — охлаждающая поверхность, 5 — распределитель исходной жидкости, 6 — устройство вывода дистиллята, 7 — штуцер отвода кубового остатка;

I — исходная смесь, II — дистиллят, III — кубовый остаток, IV — хладагент, V — газы к вакуум-насосу

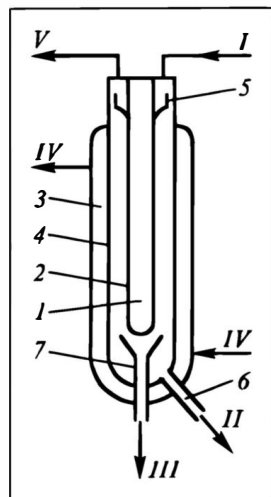


Схема аппарата\* для проведения молекулярной дистилляции показана на рис. 12.16.

Процесс осуществляется в кольцевом пространстве между обогревающей 2 и охлаждающей 4 цилиндрическими поверхностями. Обогрев производится подогревателем 1 (электрическим или с помощью теплоносителя), охлаждение — хладагентом, подаваемым в охлаждающую рубашку 3. Дистиллируемую жидкость I через распределительный узел 5 подают на греющую поверхность, по которой жидкость стекает в виде тонкой пленки. За счет подвода теплоты она частично испаряется (при температуре ниже точки кипения). Молекулы компонентов испаряемой смеси конденсируются на охлаждаемой поверхности, температура которой значительно (на 50° и более) ниже, чем греющей; этого вполне достаточно, чтобы обратный поток молекул компонентов от охлаждающей поверхности к греющей считать несущественным и в последующем анализе не учитывать, трактуя молекулярную дистилляцию как **однонаправленный массоперенос**. Конденсат, образующийся на холодной стенке и стекающий по ней тонкой пленкой, отводится из аппарата в виде дистиллята II, а неиспарившаяся жидкость — в виде кубового остатка III. Вакуум в рабочем (кольцевом) пространстве создается и поддерживается вакуум-насосом (на рисунке показан поток V отсасываемых газов).

При осуществлении молекулярной дистилляции могут возникнуть затруднения, связанные с нарушением вакуума из-за десорбции растворенных в жидкости газов и термического разложения составляющих смеси. Поэтому дистиллируемую смесь подвергают предварительной дегазации, а разложения смеси избегают тщательным подбором рабочей температуры.

Эффект разделения при молекулярной дистилляции оценивают, как и в других дистилляционных процессах, определяя соотношение мольных потоков отдельных компонентов, равное отношению их парциальных давлений  $p_i$ . В случае процессов дистилляции и ректификации бинарных смесей для такой оценки используют **коэффициент разделения**, равный отношению упругостей паров чистых компонентов  $P^0$  при рабочей температуре:  $\alpha_0 \equiv P_A^0 / P_B^0$  (см. разд. 12.2.3). Отношение мольных потоков (применительно к бинарным идеальным смесям,

\* Подробнее об аппаратном оформлении процессов молекулярной дистилляции см. [6, 7, 16, 19].

подчиняющимся закону Рауля ) составляет:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A^0 x_A}{P_B^0 x_B} = \alpha_0 \frac{x}{1-x}, \quad (\kappa)$$

где  $x \equiv x_A$  — молярная концентрация НКК в жидкости.

В случае молекулярной дистилляции в основе оценки эффекта разделения лежат выражение (2.86) и вытекающий из него вывод, что *массовый* поток какого-либо компонента (с парциальным давлением  $p$  и молярной массой  $M$ ) пропорционален комплексу  $p\sqrt{M/T}$ , причем рабочая температура  $T$  берется в  $K$ . Переход к *мольному* потоку осуществляется делением массового потока на молярную массу; таким образом, *молярный* поток компонента пропорционален комплексу  $p/\sqrt{MT}$ . Если речь идет об идеальной бинарной смеси ( $p_i = P_i^0 x_i$ ), то отношение молярных потоков составит:

$$\frac{p_A/\sqrt{M_A T}}{p_B/\sqrt{M_B T}} = \frac{P_A^0 \sqrt{M_B}}{P_B^0 \sqrt{M_A}} \frac{x}{1-x} = \alpha_{\text{мд}} \frac{x}{1-x}. \quad (\lambda)$$

Здесь  $\alpha_{\text{мд}} \equiv P_A^0 \sqrt{M_B} / P_B^0 \sqrt{M_A}$  имеет смысл **коэффициента разделения в процессе молекулярной дистилляции**.

Сопоставление коэффициентов разделения  $\alpha_{\text{мд}}$  по (л) и  $\alpha_0$  по (к) показывает, что  $\alpha_{\text{мд}} = \alpha_0 \sqrt{M_B/M_A}$ . Это означает, что:

— при разделении смесей, для которых низкокипящему компоненту отвечает меньшая молярная масса (например, смесей углеводородов какого-то гомологического ряда), молекулярная дистилляция дает в  $\sqrt{M_B/M_A}$  раз более высокий эффект, нежели простая дистилляция;

— молекулярной дистилляцией могут быть разделены смеси компонентов с одинаковыми температурами кипения и азеотропные смеси, если составляющие их компоненты имеют разные молярные массы.

Из выражения (л) следует, что разделяющий эффект при молекулярной дистилляции постепенно понижается по мере удаления от сечения ввода исходной смеси, поскольку при преимущественном испарении летучего компонента его концентрация  $x$  в нисходящем потоке жидкости уменьшается. Ухудшение процесса возможно также из-за *обратного потока* компонентов от холодной поверхности к горячей.

Обоснованность игнорирования обратного потока какого-либо компонента от холодной поверхности продемонстрируем на типичном числовом примере. Пусть температура горячей пленки равна  $T_1 = 300 \text{ K}$ , а холодной —  $T_2 = 250 \text{ K}$  ( $\Delta T = T_1 - T_2 = 50^\circ$ ); молярная теплота испарения  $r = 40 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}$ . С целью оценки воспользуемся уравнением Клапейрона для упругостей паров  $p_{1,2}$  применительно к температурам  $T_1$  и  $T_2$ , пренебрегая некоторым изменением  $r$  в этом температурном диапазоне:

$$\ln p_1 = A - \frac{r}{R_y T_1}, \quad \ln p_2 = A - \frac{r}{R_y T_2},$$

где  $R_y = 8314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$  — универсальная газовая постоянная.

Вычитая из второго выражения первое и потенцируя, получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{r}{R_y} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{r(T_1 - T_2)}{R_y T_1 T_2} \quad \text{и} \quad \frac{p_2}{p_1} = \exp \left( -\frac{r \Delta T}{R_y T_1 T_2} \right).$$

Отсюда ясно, что чем ниже рабочие температуры  $T_1$  и  $T_2$  и чем больше разность между ними  $\Delta T$ , тем меньшую долю  $p_2$  составляет от  $p_1$  и с тем большим основанием можно пренебречь обратным молекулярным потоком от охлаждаемой поверхности.

Для приведенного числового примера  $r \Delta T / (R_y T_1 T_2) = 3,2$  и  $p_2/p_1 = e^{-3,2} \approx 0,04$ , т.е. обратный поток составляет  $\approx 4\%$  от потока с горячей пленки. Для  $T_2 = 200 \text{ K}$  и  $\Delta T = 100^\circ$  получается еще меньшее отношение:  $p_2/p_1 \approx 0,0003$ .

### 12.3.5. О некоторых других дистилляционных процессах\*

В ходе периодического процесса простой постепенной дистилляции количество жидкости в кубе уменьшается от  $L_n$  до  $L_k$ . Это может привести к обнажению части теплообменной поверхности, что сопровождается понижением эффективности процесса, а в ряде случаев — и разложением продуктов дистилляции: из-за низких коэффициентов теплоотдачи к паровой фазе возможно заметное возрастание температуры поверхности нагрева.

**Полунепрерывная дистилляция.** Этот процесс (аналог дифференциального процесса — см. разд. 10.14.2) позволяет избежать упомянутого выше обнажения теплообменной поверхности. Он отличается от простой постепенной дистилляции подачей в дистилляционный куб жидкой смеси исходного состава в течение всего процесса. Это позволяет удерживать жидкость в кубе на уровне, полностью покрывающем греющую поверхность, что обеспечивает интенсивный теплообмен и потому — приемлемую температуру этой поверхности.

Схема полунепрерывной дистилляции представлена на рис. 12.17. В дистилляционный куб заливается некоторое начальное количество жидкости  $L_n$  состава  $x_n$ ; она доводится до кипения, после чего в куб начинают подавать жидкость (поток  $L$ ) того же

\* Более подробно описание этих и ряда других дистилляционных процессов и методов их технологического расчета см., например, [3, 6, 7, 11, 12, 19].

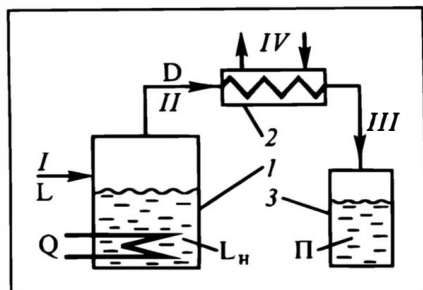


Рис. 12.17. Схема полунепрерывной дистилляции:

1 — дистилляционный куб, 2 — конденсатор-холодильник, 3 — приемник дистиллята;

I — исходная смесь, II — пар, III — конденсат, IV — хладоагент

состава  $x_n$ , отводя одновременно поток пара II. Эти потоки жидкости и пара сохраняются в ходе всего процесса; соответственно схеме на рисунке к моменту времени  $\tau$  в куб подано  $L$  моль жидкости (или  $L$  кг — при расчете в массовых величинах) и отведено из аппарата 1  $D$  моль пара (после конденсации он собирается в виде дистиллята в приемнике 3 в количестве  $\Pi = D$ ). Если подача жидкости и отвод пара производятся равномерно (потоки в единицу времени  $L'$  и  $D'$  соответственно), то отвечающие им количества к указанному моменту составят  $L = L'\tau$  и  $D = D'\tau$ .

В ходе процесса изменяется (хотя и медленнее, чем при постепенной дистилляции) состав кубовой жидкости, а с ним и состав пара: содержание в них НКК понижается. При большом количестве жидкой смеси  $L$  (теоретически — при бесконечно большом) состав пара  $y$  стремится к начальной концентрации жидкой смеси  $x_n$ .

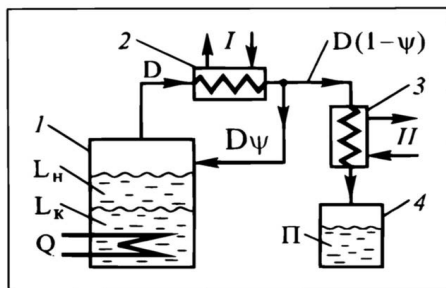
**Постепенная дистилляция и парциальная конденсация.** Схема последовательного осуществления этих процессов приведена на рис. 12.18. Отличие от рассмотренной в разд. 12.3.2 постепенной дистилляции заключается в том, что в конденсаторе 2 конденсируется лишь некая доля пара  $\psi$ , причем конденсат возвращается в дистилляционный куб 1. Оставшаяся в парообразном состоянии доля пара  $(1 - \psi)$  полностью конденсируется и охлаждается в конденсаторе-холодильнике 3, после чего собирается в приемнике 4. Установка парциального конденсатора 2 позволяет за счет частичной конденсации дополнительно обогатить пар  $D(1 - \psi)$  низкокипящим компонентом в сравнении с паром  $D$ : в соответствии с первым законом Коновалова в сконденсированную жидкость  $D\psi$  преимущественно переходит ВКК. В результате дистиллят  $\Pi$  в большей мере обогащен низкокипящим компонентом, нежели при простой постепенной дистилляции. Плата за более высокую эффективность разделения — повышенные затраты теплоты на повторное испарение в кубе сконденсированной жидкости  $D\psi$ .

Конденсат, полученный в парциальном конденсаторе 2, иногда не вполне строго именуют *флегмой*, а сам рассматриваемый процесс — *простой дистилляцией с дефлегмацией*, т.е. с

иногда не вполне строго именуют *флегмой*, а сам рассматриваемый процесс — *простой дистилляцией с дефлегмацией*, т.е. с

Рис. 12.18. Схема дистилляции с частичной конденсацией пара:

1 — дистилляционный куб, 2 — парциальный конденсатор, 3 — конденсатор-холодильник, 4 — приемник дистиллята;  $I, II$  — хладагенты



выделением из пара некоторой доли жидкости путем ее конденсации. Эту долю  $\psi$  регулируют, воздействуя на работу парциального конденсатора 2 (на количество и температуру потока  $I$  охлаждающего агента); от величины  $\psi$  зависит степень дополнительного обогащения низкокипящим компонентом пара  $D(1 - \psi)$ , а значит, и дистиллята  $\Pi$ .

Дополнительное обогащение дистиллята возможно и в случае непрерывной однократной дистилляции. Для этого после сепаратора 2 на паровой линии (см. рис. 12.14) следует установить парциальный конденсатор; образующийся в нем поток конденсата может быть присоединен к потоку исходной смеси.

**Дистилляция смеси взаимно нерастворимых компонентов.** Она применяется, когда необходима очистка термолабильных веществ, разлагающихся при кипении под атмосферным давлением, от содержащихся в них высококипящих, практически нелетучих (смолистых и др.) примесей. Для понижения рабочей температуры, наряду с дистилляцией под вакуумом и с инертным газом, возможно добавление к целевому веществу компонента, не смешивающегося с ним в жидком состоянии, например воды к углеводородам с относительно высокой молярной массой. Разумеется, на практике могут встретиться и *исходные* смеси, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов.

Отметим особенности перегонки таких смесей до тех пор, пока в жидкой фазе остаются *оба* компонента:

- независимость состава пара от состава жидкости — соответственно формуле (12.5);

- понижение температур кипения смеси в сравнении с температурами кипения обоих индивидуальных компонентов.

Подчеркнем, что обе эти особенности теряют силу, как только в дистиллируемой жидкой смеси оказывается исчерпанным какой-нибудь из компонентов. И одна из проблем технологического анализа — определение предельной доли  $\Psi$  испаренной жидкости (от исходной дистиллируемой смеси), при которой упомянутые особенности еще сохраняют силу. Мольное соотношение НКК и ВКК в исходной жидкости равно  $x_H/(1 - x_H)$ , в уходящем паре —  $y/(1 - y)$ . Очевидно, что при  $x_H/(1 - x_H) = y/(1 - y)$  (т.е. при  $x_H = y$ ) оба компонента исчер-

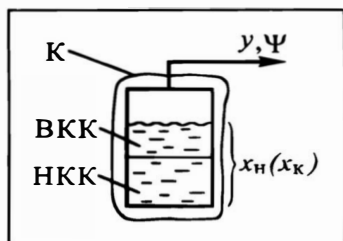


Рис. 12.19. К расчету предельной доли дистиллята в случае взаимно нерастворимых компонентов

пываются *одновременно*, так что дистилляцию можно вести до полного истощения жидкости в кубе ( $\Psi = 1$ ) при сохранении указанных особенностей процесса. Если  $x_n/(1 - x_n) > y/(1 - y)$ , то быстрее истощается

(полностью удаляется из кубовой жидкости) ВКК, а при  $x_n/(1 - x_n) < y/(1 - y)$  — НКК.

Расчетная схема процесса приведена на рис. 12.19 (поверхность теплообмена в кубе, конденсатор и приемник продукта на схеме не показаны). Будем решать задачу определения  $\Psi$  в общем виде применительно к 1 моль исходной смеси. Содержание НКК в ней обозначено  $x_n$ ; в конце процесса в кубовой жидкости оно будет  $x_k$ ; состав пара, неизменный в ходе процесса,  $y = P_A^0/(P_A^0 + P_B^0)$ , причем упругости паров индивидуальных компонентов  $P_A^0$  и  $P_B^0$  берутся при рабочей температуре кипения. При мольной доле испаренной жидкости  $\Psi$  материальный баланс по НКК для контура К (см. рис. 12.19) в отсутствие Источников и Стоков запишется в виде:

$$0 - \Psi y = (1 - \Psi)x_k - 1 \cdot x_n \quad \text{и} \quad \Psi = \frac{x_n - x_k}{y - x_k}. \quad (\text{м})$$

Последнее равенство подтверждает сделанный ранее вывод об условии *полного* испарения дистиллируемой смеси: при  $\Psi = 1$  получается  $x_n = y$ . Если в кубе в конечном итоге остается только ВКК, т.е.  $x_k = 0$ , то из (м) следует  $\Psi = x_n/y$ . Если же в конце процесса в кубе остается только НКК, т.е.  $x_k = 1$ , то  $\Psi = (1 - x_n)/(1 - y)$ .

Для повышения чистоты получаемых компонентов используют *схемы многократной дистилляции и парциальной конденсации*.

**Многократная дистилляция.** Она осуществляется следующим образом (рис. 12.20, а). В левом дистилляционном кубе 1 проводят постепенную дистилляцию, конденсируют в конденсаторе 2 весь образовавшийся пар и собирают полученный дистиллят — в нем концентрация НКК, естественно, выше, нежели в исходной жидкости в первом кубе. Этот дистиллят снова подвергают постепенной дистилляции во втором кубе 1 и после полной конденсации получают новый дистиллят с еще *более высокой* концентрацией НКК. Его опять дистиллируют, и т.д. В результате многократных операций *частичного испарения и пол-*

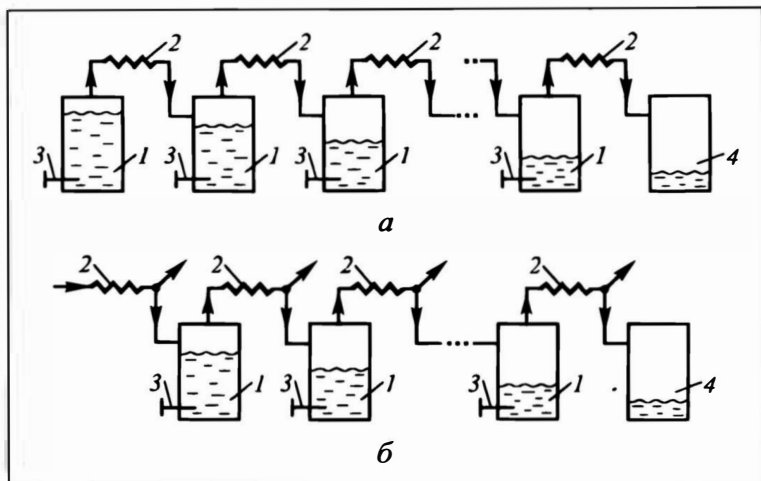


Рис. 12.20. Схема многократной дистилляции (а) и парциальной конденсации (б): 1 — дистилляционные кубы, 2 — конденсаторы, 3 — греющие элементы, 4 — приемники целевого продукта

ной конденсации в хвостовом (правом) приемнике 4 собирают некоторое количество жидкости с достаточно высоким содержанием НКК.

**Многократная парциальная конденсация.** Она проводится при необходимости получения достаточно чистого ВКК. Здесь многократно повторяются операции *частичной конденсации и полного испарения* (рис. 12.20, б). В результате каждого акта парциальной конденсации в получаемой жидкости нарастает содержание ВКК; в итоге в хвостовом приемнике 4 собирают жидкость с достаточно высоким содержанием ВКК.

Процессы многократной дистилляции и парциальной конденсации характеризуются *низким выходом НКК или ВКК*: значительные их количества в смесях невысокой чистоты остаются в промежуточных приемниках 1. Поэтому данные процессы находят применение преимущественно в лабораторной практике, когда можно удовлетворяться малыми количествами весьма чистых компонентов в целях их препаративного использования или идентификации (т.е. установления индивидуальных свойств типа плотности, вязкости, температур плавления и кипения и т.д.).

### 12.3.6. Общая оценка процессов дистилляции

С помощью процессов дистилляции (это относится и к парциальной конденсации) обычно не удается получить продукты (дистиллят, кубовый остаток) достаточно высокой чистоты. Этот тезис иллюстрируется на рис. 12.21: при изменении кон-

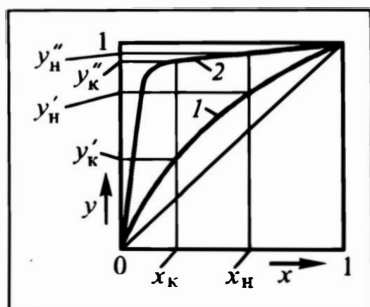


Рис. 12.21. К оценке эффективности процессов дистилляции:

1 — равновесная кривая при невысоком коэффициенте разделения  $\alpha_0$ , 2 — то же при весьма высоком  $\alpha_0$

центрации НКК в кубе от  $x_n$  до  $x_k$  концентрация его в паре, а значит и в дистилляте, изменяется (кривая равновесия 1) в интервале относительно невысоких концентраций — от  $y_n'$  до  $y_k'$ . Высокие концентрации НКК в дистилляте

( $y_n''$ ,  $y_k''$ ) получаются лишь при большой разнице в температурах кипения компонентов: тогда линия равновесия (кривая 2) располагается далеко от диагонали, и приращение концентраций НКК в паре по сравнению с жидкостью достаточно велико.

Чаще всего дистилляцию применяют в промышленности в тех случаях, когда не требуется высокой чистоты продукта (или полупродукта для последующих стадий производства).

Правда, *многократная* дистилляция или парциальная конденсация позволяют получать достаточно чистые компоненты. Однако помимо очень низких выходов чистых продуктов эти процессы крайне невыгодны энергетически. В самом деле, здесь приходится многократно испарять уже однажды испаренную жидкость, затрачивая большое количество теплоты и теплоносителя. Одновременно приходится затрачивать хладагент на неоднократную (повторную) конденсацию паров.

Разумеется, при разделении смесей в условиях фазового перехода жидкость—пар *принципиально не обойтись* без испарения жидкости и конденсации пара. И технолог готов к затратам энергии на такие операции, если каждая из них осуществляется *однократно*. Кроме того, выходы продуктов приемлемой чистоты должны быть близки к *количественным*, отвечающим содержанию компонентов в исходной смеси. Эти задачи решаются при реализации процессов перегонки в *противоточных* схемах разделения.

## 12.4. РЕКТИФИКАЦИЯ

### 12.4.1. Сущность процесса

**Ректификацией** называется процесс переноса компонента (компонентов) между кипящей жидкой и насыщенной конденсирующейся паровой фазами при противотоке этих фаз. При чередовании по схеме противотока операций частичной конденсации паровой и испарения (дистилляции) жидкой смесей

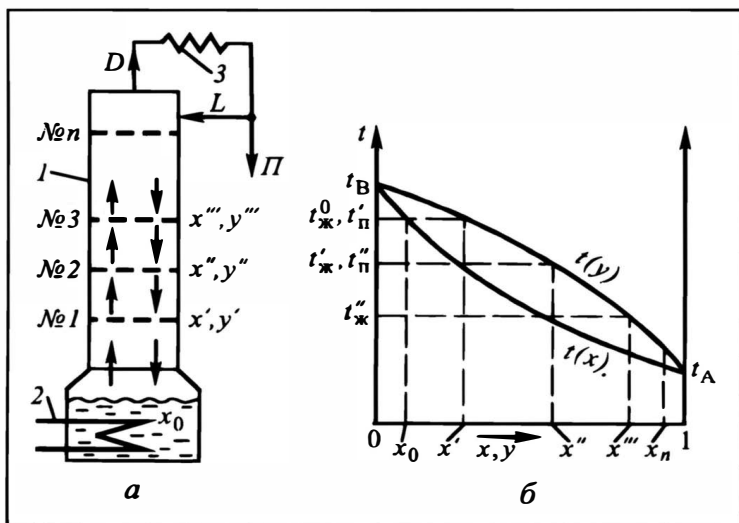


Рис. 12.22. Противоточное контактирование паровой и жидкой фаз (идеализированный процесс):

*a* — схема ректификационного агрегата (1 — колонна, 2 — кипятильник, 3 — конденсатор), *б* — процесс ректификации в диаграмме  $t-x, y$

можно получить выходы НКК и ВКК, примерно соответствующие их содержанию в исходной смеси.

Иными словами, ректификацию можно трактовать как совмещение процессов многократной дистилляции и многократной парциальной конденсации при противоточном контактировании потоков пара и жидкости. При таком проведении процесса перегонки появляется возможность использования при *каждой* упомянутой операции теплоты конденсации пара для испарения жидкости — путем *непосредственного* контактирования конденсирующейся паровой и кипящей жидкой фаз.

В процессе ректификации подводимая извне теплота затрачивается только в кипятильнике — в низу колонны *однократно* для частичного испарения жидкой смеси с получением начального потока пара в обогревающем устройстве в нижней части ректификационного аппарата (чаще всего — колонны). Теплота конденсации паров также отводится только в конденсирующем устройстве — в *верхней части* ректификационного аппарата.

Сущность ректификации как явления удобно рассмотреть на примере пуска колонны применительно к разделению бинарной смеси. Схема ректификационного агрегата показана на рис. 12.22, *a*, ей соответствует диаграмма  $t-x, y$  для разделяемой смеси (рис. 12.22, *б*). Колонну 1 будем считать адиабатической: она хорошо изолирована в тепловом отношении, так что потери теплоты в окружающую среду отсутствуют. В нижней части

колонны находится куб 2 с обогревающим устройством, аналогичным рассмотренному выше для дистилляционных процессов. На выходе паров сверху колонны расположен конденсатор 3.

Схематизируем явления, происходящие при ректификации. Пусть в куб залита бинарная жидкая смесь с содержанием НКК  $x_1$ ; нагреем ее до температуры кипения  $t_{ж}^0$  и начнем испарять. Пары, обогащенные НКК, состава  $y$  (примем для простоты, что они равновесны кубовой жидкости, их температуры одинаковы, т.е.  $t_{п}' = t_{ж}^0$ ) поднимаются вверх, выходят из колонны и *полностью* конденсируются в конденсаторе до состояния кипящей жидкости. Эта жидкость, естественно, имеет состав  $x' = y$ , но ее температура кипения  $t_{ж}' < t_{п}'$  (см. рис. 12.22, б). Она возвращается в колонну, стекает вниз и на тарелке № 1 контактирует с восходящим потоком пара *того же* состава. Пар имеет более высокую температуру, чем жидкость; поэтому на тарелке № 1 происходит интенсивный теплообмен (прямой контакт, высокие коэффициенты теплоотдачи при конденсации и кипении), сопровождающийся массообменом между жидкой и паровой фазами. В результате пар конденсируется (реально — частично), выделяется теплота конденсации, и за ее счет частично испаряется жидкость.

Подчеркнем: на тарелке № 1 (см. рис. 12.22, а) жидкость обогащена НКК в сравнении с кубовой жидкостью ( $x' > x_1$ ); поэтому при ее испарении (принимаем, что равновесном) получается пар, еще более обогащенный НКК ( $y'' > y$ , его температура  $t_{п}'' < t_{п}'$ ). Образовавшийся пар поднимается вверх, конденсируется в конденсаторе, откуда жидкость состава  $x'' = y''$  при температуре кипения  $t_{ж}''$  возвращается в колонну. На тарелке № 2 (рис. 12.22, а) жидкость встречается с паром *того же* состава. И поскольку температура пара выше, нежели жидкости, то и здесь происходит акт конденсации — испарения с получением пара с более высоким содержанием НКК:  $y''' > y''$ .

Так постепенно за счет *противоточного* контакта фаз на тарелках (в случае насадочной колонны — на поверхности насадки) снизу вверх нарастают концентрации НКК в паре и жидкости — устанавливается некий профиль концентраций; этот эффект и лежит в основе процесса ректификации. Чистота НКК на верху колонны (значит, и на выходе из нее) определяется в рамках рассматриваемой схемы числом тарелок (или высотой слоя насадки).

После установления необходимого концентрационного профиля, т.е. требуемой концентрации НКК (чистоты) на верху колонны, верхний продукт может отбираться в качестве целевого. Но если отбирать *весь* верхний продукт, то жидкая фаза перестанет стекать по колонне противотоком к пару, и процесс ректификации будет нарушен. Поэтому после конденсации

верхний продукт отбирается лишь *частично*; предусматривается возврат определенной части конденсата на орошение колонны для поддержания противоточного контакта фаз.

Заметим, что представленная выше картина является идеализированной. В действительности при неполном орошении колонны (отбор части конденсата в виде верхнего продукта) обогащение пара НКК на тарелке понижается (по условиям материального баланса — см. разд. 12.6). Кроме того, при контакте фаз не успевает установиться равновесие. Поэтому *количественно* картина будет иной (нарастание концентрации НКК снизу вверх будет не столь быстрым). Однако *качественно* все рассмотренные эффекты сохраняются.

Важно: в отличие от дистилляции и парциальной конденсации при ректификации имеет место *двунаправленный* процесс переноса компонентов: НКК из жидкой фазы в паровую и ВКК — в обратном направлении.

В дальнейшем процесс ректификации весьма подробно анализируется преимущественно для наиболее простого разделения **бинарных смесей**. Более сложные случаи рассматриваются менее детально — со ссылками на научную, учебную и иную литературу.

#### 12.4.2. Типовая схема, потоки, терминология

Приведенная на рис. 12.22, *а* схема иллюстрирует лишь эффект ректификации; она ограничена получением только высококонцентрированного НКК. Реальный ректификационный процесс позволяет получать оба компонента высокой концентрации.

Принципиальная схема процесса непрерывной ректификации бинарных смесей показана на рис. 12.23. Исходная смесь *I* подогревается в подогревателе 2 (предпочтительно до температуры кипения или близкой к ней) и через гребенку 3 (обеспечивающую возможность варьирования места подачи) подается в ректификационную колонну 1, внутри которой размещены контактные устройства (тарелки, насадка). Источником парового потока является кипятильник 4, источником жидкого потока — конденсатор 5. В схеме предусмотрены холодильники 6 и 7 продуктов, отбираемых сверху (поток *II*) и снизу (поток *III*), а также емкости исходной смеси и продуктов 8—10. Перекачивающие насосы на рисунке не показаны.

Принята следующая терминология основных потоков и узлов ректификационной установки:

- поток *I* носит естественное название — **исходная смесь**;
- поток *II* именуют **дистиллятом** (или дистиллатом);
- поток *III* называют **кубовым остатком** (или кубовой жидкостью);

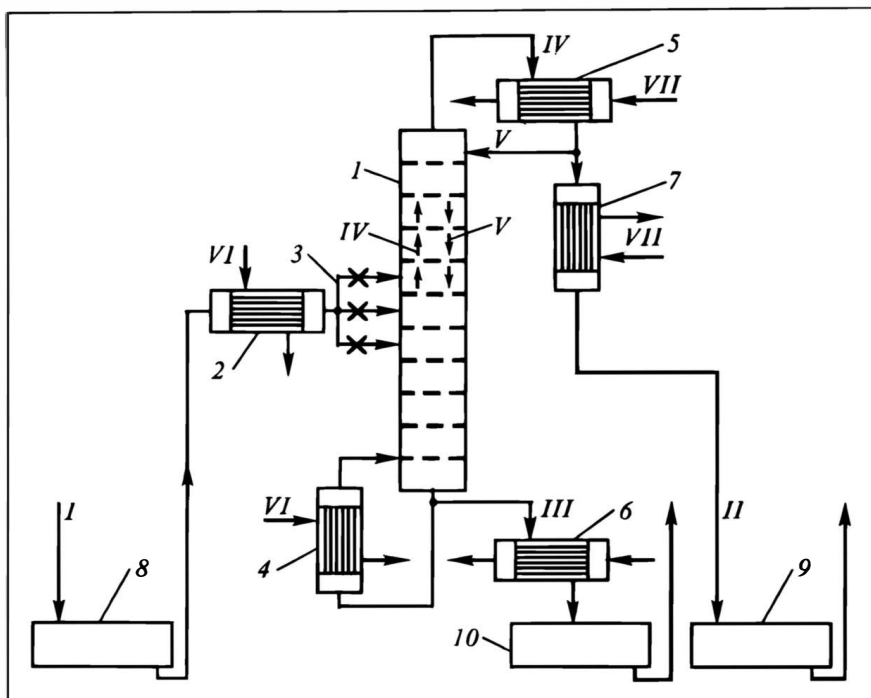


Рис.12.23. Принципиальная схема непрерывнодействующей ректификационной установки для разделения бинарных смесей:

1 — колонна, 2 — подогреватель исходной смеси, 3 — гребенка, 4 — кипятильник, 5 — конденсатор, 6, 7 — холодильники, 8 — 10 — сборники;

I — исходная смесь, II — дистиллят, III — кубовая жидкость, IV — пар, V — флегма, VI — теплоноситель, VII — охлаждающий агент

— восходящий паровой поток IV так и называют: **поток пара** (иногда просто "пар");

— нисходящий жидкостной поток V (в том числе — возвращаемый сверху в колонну на орошение) именуют **флегмой** (иногда просто "жидкостью").

Тарелку, находящуюся в сечении подачи исходной смеси в колонну 1, называют **тарелкой питания**. Часть колонны, находящаяся выше тарелки питания (на выходе из нее получается "крепкий" НКК), носит название **укрепляющей** части колонны (иногда — укрепляющей колонны). Часть колонны, находящаяся ниже тарелки питания (в ней НКК отгоняется из жидкости, исчерпывается), носит название **отгонной** (реже — исчерпывающей) части колонны (иногда — отгонной или исчерпывающей колонны). Генератор пара называют **кипятильником**, источник флегмы (чаще всего — и дистиллята) — **конденсатором**.

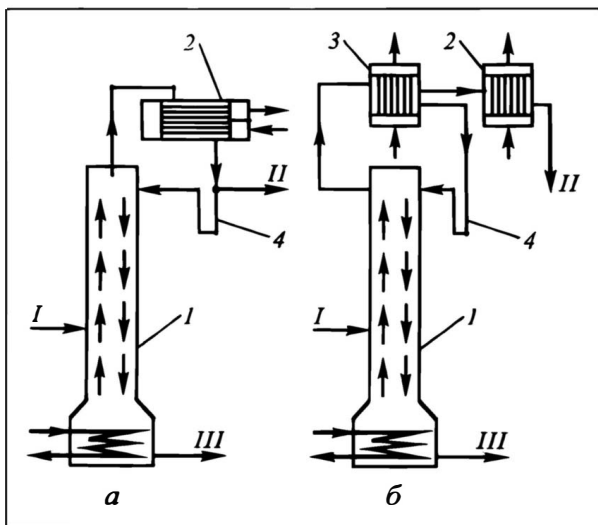


Рис. 12.24. Схемы конденсации уходящего из колонны пара и возврата в нее части образовавшейся жидкости:

*а* — полная конденсация пара в конденсаторе, *б* — частичная конденсация пара в дефлегматоре;

*1* — колонна, *2* — конденсатор, *3* — дефлегматор, *4* — гидрозатвор;

*I* — исходная смесь, *II* — дистиллят, *III* — кубовая жидкость

Конденсация пара в конденсаторе, отбор дистиллята и возврат флегмы в колонну осуществляют двумя способами, схематично изображенными на рис. 12.24.

По первому способу (рис. 12.24, *а*) уходящий из колонны *1* пар *полностью* конденсируется в конденсаторе *2*, откуда часть жидкости возвращается в колонну, а остаток выводится из системы в виде жидкого продукта. Очевидно, в данном случае составы всех трех потоков (пара, поступающего в конденсатор, флегмы, возвращаемой в колонну, и отводимого жидкого дистиллята) одинаковы.

По второму способу (рис. 12.24, *б*) уходящий из колонны *1* пар лишь *частично* конденсируется в конденсаторе *3*, и вся образующаяся жидкость возвращается в колонну *1*. Дистиллят же отводится в виде пара и при необходимости полностью конденсируется в дополнительном конденсаторе *2*. В этом случае парциальный конденсатор *3* часто называют *дефлегматором*, а сам процесс выделения флегмы из пара — *дефлегмацией*. Здесь отводимый из системы продукт богаче НКК, чем выходящий из колонны пар и тем более — возвращаемая в колонну жидкость. Заметим, что дополнительное обогащение дистиллята при этом обычно невелико. Дефлегмацию целесообразно применять, когда в последующем технологическом процессе дистиллят используется в виде пара.

## 12.5. ОБ АППАРАТУРНОМ ОФОРМЛЕНИИ И РАБОТЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК\*

Для проведения процессов ректификации применяются почти исключительно аппараты **колонного типа**. По характеру взаимодействия паровой и жидкой фаз ректификационные колонны можно разделить на две основные группы:

- со ступенчатым (дискретным) контактом фаз;
- с непрерывным контактом фаз.

\* Более подробно см. [1, 5, 6, 8, 12, 19, 21, 25].

Первую группу составляют **тарельчатые** колонны, вторую — **насадочные, пленочные и роторно-пленочные**.

**Ректификационные колонны со ступенчатым контактом фаз.** В наиболее распространенных **тарельчатых** ректификационных колоннах паровая фаза *барботирует* (проходит в виде пузырьков или струек) через слой жидкости на тарелке, поэтому их часто называют также **барботажными** колоннами. Эти аппараты стабильно работают в широком диапазоне изменения нагрузок по паровой и жидкой фазам. Их применяют в мало- и крупнотоннажных производствах для четкого разделения смесей.

К недостаткам тарельчатых колонн относится сравнительно высокое гидравлическое сопротивление движению парового потока, что приводит к увеличению давления и, соответственно, температур кипения жидкости в отгонной части и кубе колонны. Это обстоятельство приобретает особое значение для процессов ректификации под вакуумом, когда необходимо обеспечить низкие температуры кипения. Поэтому тарельчатые аппараты для ректификации под вакуумом применяются обычно при остаточном давлении не менее 3—5 *кПа*.

Конструкции тарелок, применяемых в ректификационных колоннах (как и большинства внутренних устройств других типов), аналогичны применяемым в абсорбционных аппаратах. Они кратко описаны в разд. 10.1.3 и более подробно — в разд. 11.2.2. Здесь лишь отметим, что в настоящее время на практике используются различные типы тарелок — от простейших ситчатых до клапанных, клапанно-ситчатых и разнообразных колпачковых.

В колоннах с **провальными тарелками** жидкость переливается (проваливается) в виде струй и капель ("дождя") с вышележащей тарелки на нижележащую через *отверстия тарелки* (по законам истечения). В колоннах с **непровальными тарелками** жидкость поступает с верхней тарелки на нижнюю по *переточным трубкам* или *карманам*. В первом случае высота барботажного слоя на тарелке зависит от нагрузок по потокам фаз, во втором она определяется высотой переливного порога (высотой переточных трубок над тарелкой) и в широком диапазоне нагрузок изменяется мало. В обоих случаях с увеличением нагрузок возрастает унос капель жидкости паровым потоком.

В идеале провальные тарелки должны обеспечить равномерное распределение жидкостного и парового потоков за счет попеременного прохождения фаз через каждое отверстие. Однако реально по сечению провальной тарелки устанавливаются зоны преимущественного движения отдельных фаз — поперечная неравномерность парового и жидкостного потоков на такой тарелке достаточно высока. Поэтому несмотря на большую простоту они применяются реже непровальных.

В колоннах с переливными устройствами существует (а с ростом диаметра аппарата  $d_k$  — увеличивается) перепад высот барботажного слоя по длине пути движения жидкости (от точки поступления ее с вышележащей тарелки к месту слива на нижележащую). Это приводит к увеличению разницы в локальных гидростатических давлениях и как следствие — также к появлению (и возрастанию с ростом  $d_k$ ) поперечной неравномерности потока паровой фазы. С целью снижения отрицательных (для массообмена) последствий этого явления рекомендуется:

- диаметральный подвод-отвод жидкости заменять на радиальный (переливные устройства устанавливать попеременно по центру и по периферии тарелок);

- использовать секционированные тарелки и тарелки с транспортированием жидкости паром (движение жидкости по тарелке обеспечивается не за счет перепада высот барботажного слоя, а благодаря направленному входу пара в барботажный слой).

Заметим, что на непровальных тарелках (в отличие от провальных), как правило, имеет место *перекрестный* ток паровой и жидкой фаз:

- жидкость движется в горизонтальном направлении по тарелке от гидрозатвора (образуемого путем погружения нижней части переливного устройства в слой жидкости на тарелке), через который она поступает на тарелку, к переливу на нижележащую тарелку;

— пар проходит (поднимается) в вертикальном направлении через тарелку и слой движущейся на ней жидкости.

**Ректификационные колонны с непрерывным контактом фаз.** В этих колоннах жидкость стекает в виде пленки — либо по поверхности насадки (**насадочные колонны**), либо по внутренней или наружной поверхности вертикальных труб (**пленочные и роторно-пленочные аппараты**), а пар в виде сплошного потока поднимается вверх через свободный объем насадки или внутри вертикальных труб. Несмотря на пленочный режим течения жидкости в обоих случаях, колонные аппараты принято называть в первом случае — насадочными, а во втором — пленочными.

В насадочных колоннах применяют множество разнообразных типов насадок (см. разд. 10.1.3 и 11.2.1).

По способу размещения насадки выделяют две группы: неупорядоченная (или нерегулярная) насадка и упорядоченная (регулярная) насадка. **Нерегулярная** насадка (например, кольца Рашига) загружается в аппарат *навалом* и располагается в нем случайным образом: укладка элементов насадки относительно друг друга и стенок колонны имеет в общем неупорядоченный (случайный) характер. **Регулярная** насадка характеризуется вполне определенным *упорядоченным* расположением элементов. Она обычно изготавливается в виде пакетов с сотовой структурой из перфорированных металлических или — реже — неметаллических полос либо из сеток с каналами различной формы. Такие пакеты укладываются в колонне друг на друга в виде отдельных слоев, занимающих все поперечное сечение аппарата.

Таким образом, каналы для прохождения паровой фазы в нерегулярной насадке имеют хаотичную, а в регулярной — правильную (упорядоченную) структуру. Во втором случае достигается более *равномерное распределение потоков фаз* по сечению колонны.

На эффективность работы насадочных колонн значительное влияние оказывает первоначальное распределение потоков фаз по сечению аппарата. Для распределения жидкости обычно применяют **многоточечные распределители**. Их используют также для промежуточного *перераспределения* потока после отдельных слоев насадки с целью снижения поперечной неравномерности (см. разд. 10.1.3) — не реже, чем через каждые 2—3 м высоты слоя насадки. Как правило, их устанавливают в случае нерегулярной насадки.

Достоинством колонн с регулярной насадкой является низкое гидравлическое сопротивление. Это относится также к пленочным и роторно-пленочным колоннам.

Пленочные аппараты описаны в разд. 11.2.1. **Роторно-пленочный** ректификатор представляет собой колонну, внутри которой вращается ротор — вертикальный цилиндр или вал с закрепленными на нем элементами (лопасти, диски, ленточная спираль, набор коаксиальных цилиндров и т.п.), создающими развитую поверхность для пленки жидкости.

В колоннах с *охлаждаемым ротором* и обогреваемым корпусом проводятся процессы *термической ректификации*. Пар поднимается вверх по колонне и частично конденсируется на поверхности охлаждаемого ротора, с которого жидкость центробежной силой сбрасывается на стенку корпуса, где происходит ее частичное испарение. Эти акты конденсации и испарения многократно повторяются по высоте колонны.

Пленочные и роторно-пленочные аппараты применяются для переработки продуктов с ограниченной или низкой термостойкостью. В них обеспечиваются низкие рабочие температуры процесса и малое время пребывания продуктов в зоне повышенных температур.

Расчет гидродинамических характеристик колонн различных конструкций подoben расчету этих аппаратов для процессов абсорбции, приведенному в разд. 11.7.

Различные применяемые в ректификационных агрегатах конструкции теплообменной аппаратуры (кипятильники, конденсаторы, подогреватели, холодильники) описаны в разд. 7.1.

Кипятильники колонн бывают встроенными в куб или (чаще) выносными. Для колонн больших диаметров обычно применяют несколько установленных параллельно выносных кипятильников. Естественная циркуляция жидкости через кипятильник (кипятильники) происходит благодаря разности плотностей парожидкостной смеси в трубках выносного кипятильника и жидкости внизу колонны и в вертикальной трубе, соединяющей нижние части колонны и кипятильника.

В качестве теплоносителя в кипятильниках чаще всего используют водяной пар различного давления (обычно до 2,0—2,5 МПа). Для более высоких температур в кубе (более 170—200 °С) применяют высокотемпературные органические и неорганические (плавы металлов и их солей) теплоносители.

В качестве хладагента в конденсаторах и холодильниках обычно применяют оборотную воду комнатной температуры или захлажденную до 5—10 °С либо рассолы. Весьма перспективны и экономичны в качестве конденсаторов также теплообменники воздушного охлаждения. Низкие коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи компенсируются в них большой поверхностью теплообмена (оребрение, пластинчатые теплообменники и т.п.).

Конденсатор может быть расположен выше колонны; тогда флегма возвращается в колонну самотеком. Чтобы предотвратить попадание парового потока в линию возврата флегмы, последнюю подают в колонну через гидрозатвор (поз. 4 на рис. 12.24). В крупных ректификационных установках конденсатор чаще всего устанавливают на площадке у основания колонны, а флегму на верх колонны подают насосом (т.е. принудительно). В этом случае в гидрозатворе нет необходимости.

Процессы ректификации проводят в непрерывном или периодическом (преимущественно в малотоннажных производствах) режиме. Рабочие давления процесса могут быть различными:

- атмосферное — наиболее простой и дешевый вариант реализации процесса;

- вакуум — для понижения температур процесса (разделение высококипящих или термолabileй жидкостей);

- повышенное — для увеличения температур процесса (разделение смесей, являющихся газообразными при нормальных температурах).

Соответственно рабочим условиям вносятся изменения в конструкцию ректификационных колонн и сопутствующей аппаратуры.

## 12.6. МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ ПОТОКИ В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

В ходе материального и теплового расчета ректификационных установок (материальные и тепловые балансы, рабочая линия процесса и т.п.) приходится оперировать потоками фаз и компонентов по высоте колонны. В расчетном плане удобно, когда эти потоки *не изменяются* по высоте колонны: в этом случае упомянутые балансы *проще*, а рабочие линии — *прямые*.

В отличие от процессов класса 3(2-2)1 в процессе ректификации нельзя выделить инерт, поток которого постоянен: все компоненты (в бинарной смеси — оба компонента) участвуют в переносе вещества между фазами. Поэтому здесь нецелесооб-

Рис. 12.25. Схема материальных и тепловых потоков в укрепляющей части ректификационной колонны

разно использовать относительные концентрации компонентов. Такая ситуация в общем плане рассмотрена в разд. 10.15; для линеаризации расчетов процесса ректификации удастся реализовать первый из указанных там путей решения проблемы: выбор

способа выражения концентраций, приводящего к постоянству потоков фаз по высоте аппарата.

Рассмотрим непрерывный процесс, протекающий в контуре К, охватывающем верхнее сечение ректификационной колонны и произвольное сечение ее укрепляющей части (рис. 12.25). Будем оперировать абсолютными концентрациями и потоками фаз; способ их выражения (массовые или мольные) пока безразличен. Обозначим:  $L$  и  $D$  — потоки жидкой и паровой фаз,  $x$  и  $y$  — концентрации НКК в них. Параметры процесса в верхнем сечении снабдим индексом "в", в произвольном сечении — оставим без индекса.

Материальный баланс для выделенного контура К (см. рис. 12.25) по потокам фаз:

$$L_v + D - L - D_v = 0,$$

откуда

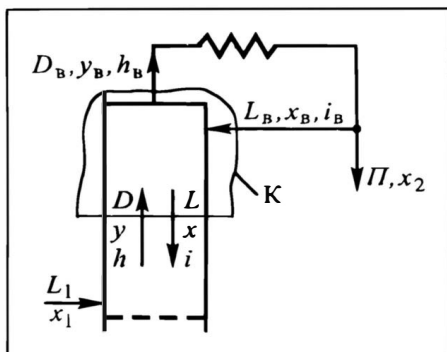
$$D - L = D_v - L_v = \text{idem.} \quad (a)$$

Таким образом, *разность* потоков фаз (а сами потоки могут изменяться по высоте ректификационной колонны) во всех сечениях колонны — одна и та же: она равна разности потоков в верхнем ее сечении. Легко видеть (из материального баланса для точки разделения потоков на флегму и дистиллят), что эта разность  $D_v - L_v = \Pi$ ; значит, и для *любого* сечения колонны  $D - L = \Pi$ .

Разумеется, аналогичный материальный баланс можно составить для контура, охватывающего *нижнее* сечение колонны и произвольное сечение ее отгонной части: вывод будет тот же, но величина разности потоков фаз будет другой:

$$L' - D = \text{idem} = L_0,$$

где  $L'$  и  $L_0$  — потоки жидкой фазы в произвольном сечении и на выходе из колонны (отвод кубового продукта) соответственно.



Тепловой баланс для выделенного контура К (см. рис. 12.25) составим, пренебрегая потерями теплоты в окружающую среду и обозначив  $h$  и  $i$  — энтальпии пара и жидкости:

$$L_B i_B + Dh - Li - D_B h_B = 0,$$

откуда

$$Dh - Li = D_B h_B - L_B i_B = \text{idem.} \quad (6)$$

Таким образом, потоки теплоты с паровой и жидкой фазами ( $Dh$  и  $Li$ ) могут изменяться по высоте колонны, но их *разность* для любого сечения колонны — одинакова.

Если энтальпии компонентов, а значит и их смесей, неизменны (на практике — близки), т.е. не зависят от состава фаз

$$h_A \approx h_B \approx h \approx \text{const} \quad \text{и} \quad i_A \approx i_B \approx i \approx \text{const},$$

то фазовые потоки будут постоянными по высоте колонны. Это положение легко доказывается с помощью соотношения (б) с учетом, что  $h = i + r$ , где  $r$  — теплота испарения:

$$Dh - Li = \text{idem} = D(r + i) - Li$$

или

$$Dr + i(D - L) = \text{idem.} \quad (в)$$

Поскольку  $D - L = \text{idem}$ ,  $i = \text{const}$  и  $r = h - i = \text{const}$ , то и  $D = \text{idem}$ , а следовательно, и  $L = D - \Pi = \text{idem}$ .

Заметим, что в выражении (в) в подавляющем большинстве случаев первое слагаемое значительно превосходит второе. Это означает, что для постоянства фазовых потоков по высоте колонны (отдельно — для укрепляющей и отгонной ее частей) важно прежде всего равенство теплот испарения  $r_A \approx r_B \approx r$ .

На практике весьма часто *мольные* теплоты испарения разделяемых компонентов достаточно близки. Это обстоятельство объясняют\* близостью мольных энтропий парообразования для разных веществ.

Например, для воды и этанола массовые теплоты испарения различаются в 2,5 раза, а мольные — менее, чем на 2,5%:

Вещество	$r$ (кДж/кг)	$M$ (кг/моль)	$r$ (кДж/моль)
вода	2260	18	40700
этанол	907	46	41700

На практике мольные потоки фаз  $D$  и  $L$  с приемлемой погрешностью принято считать неизменными по высоте колонны, если мольные теплоты парообразования  $r$  различаются не более, чем на 10%, а разница температур кипения не превышает 20—30°. Можно сказать, что при постоянстве мольных энтальпий пара и жидкости конденсация в каком-либо сечении

\* См. [10, 22].

(на тарелке)  $1$  кмоль пара должна приводить за счет выделения теплоты конденсации к испарению  $1$  кмоль жидкости.

Целесообразность (в расчетном плане) использования *мольных* потоков и концентраций для получения постоянных фазовых потоков очевидна.

Постоянство абсолютных потоков фаз при наличии межфазного переноса компонентов указывает на существование *эквивалентного* (здесь — эквимольного) разнонаправленного массообмена: сколько молей НКК переходит из жидкой фазы в паровую, столько же молей ВКК переходит из паровой фазы в жидкую.

Подобно зависимостям (а) и (б) для того же контура К (см. рис. 12.25) можно записать уравнения материального баланса *по потокам НКК*:

$$L_{\text{в}}x_{\text{в}} + Dy - Lx - D_{\text{в}}y_{\text{в}} = 0,$$

откуда

$$Dy - Lx = D_{\text{в}}y_{\text{в}} - L_{\text{в}}x_{\text{в}} = \text{idem.}$$

Иными словами: потоки компонента, переносимые паром и жидкостью, могут изменяться по высоте колонны, но *разность* потоков компонента с отдельными фазами для всех сечений (в пределах укрепляющей или отгонной части ректификационной колонны) — одна и та же. Величину этой разности для укрепляющей части колонны легко определить из материального баланса для точки разделения конденсата на дистиллят и флегму:  $D_{\text{в}}y_{\text{в}} - L_{\text{в}}x_{\text{в}} = Px_2$ , а значит,  $Dy - Lx = Px_2$ ; для отгонной части колонны такая разность  $L'x - Dy = L_0x_0$ .

В случае постоянных потоков  $D$  и  $L$  можно записать для соседних тарелок (сечений):

$$Dy_i - Lx_i = Dy_{i+1} - Lx_{i+1}.$$

Отсюда

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} = \frac{L}{D} = \text{idem.} \quad (\text{г})$$

Из (г) следует, что при постоянстве потоков  $L$  и  $D$  на всех тарелках отношение приращений концентраций в фазах — одно и то же. При этом величины самих приращений  $\Delta x$  и  $\Delta y$  могут быть разными.

В дальнейшем детально анализируются процессы ректификации с *постоянными* по высоте колонны мольными потоками паровой и жидкой фаз.

## 12.7. НЕПРЕРЫВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

### 12.7.1. Статика процесса ректификации

Расчет процессов ректификации, как и других массообменных процессов, сводится к решению задач двух основных типов:

- *проектирования* — определения условий проведения процесса и основных конструктивных характеристик аппарата, обеспечивающих требуемую степень разделения компонентов;
- *эксплуатации* — нахождения достижимой степени разделения.

ления для заданных условий процесса (имеющийся аппарат, известные входные параметры и режимы работы).

При решении обеих задач вначале необходимо количественно оценить **эффективность** процесса массообмена: в первом случае *требуемую* для достижения заданного качества разделения, во втором — *обеспечиваемую* существующей ректификационной установкой.

Для оценки эффективности массообмена широко используют один из двух параметров — число теоретических ступеней (или тарелок)  $n_T$  или число единиц переноса (см. разд. 10.7—10.9 и 10.12).

Напомним, что на теоретической ступени достигается идеальный контакт фаз, т.е. из контактного устройства (например, барботажной тарелки) потоки взаимодействующих фаз уходят с равновесными концентрациями.

Число единиц переноса (ЧЕП) представляет собой отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массопередачи по одной из фаз (см. разд. 10.8). Обозначим:  $k_x$  — коэффициент массопередачи при выражении движущей силы в терминах фазы "х";  $F$  — полная поверхность массообмена, т.е. суммарная поверхность межфазного контакта в аппарате (в данном случае в ректификационной колонне). Тогда на языке жидкой фазы (фазы "х")

$$\text{ЧЕП} \equiv a \equiv \frac{k_x F}{L} = \int_{x' x - x^p}^{x''} \frac{dx}{x' x - x^p}, \quad (a)$$

причем при питании колонны кипящей исходной смесью для укрепляющей части колонны  $x' = x_1$ ,  $x'' = x_2$ , а для отгонной  $x' = x_0$ ,  $x'' = x_1$ ; в процессах ректификации  $x > x^p$ .

В результате решения проектных задач по величине  $n_T$  или  $a$  может быть определена высота ректификационной колонны как противоточного массообменного аппарата (см. разд. 10.8.4 и 10.12). Расчет поперечного сечения колонны ведется по уравнению расхода — на основе потока паровой (газовой) фазы — идентично расчету абсорбционных аппаратов (разд. 11.4.1).

Для определения числа теоретических ступеней  $n_T$  и числа единиц переноса  $a$  надо располагать линией равновесия и знать закон изменения сопряженных концентраций  $x$  и  $y$  по высоте колонны (в рабочем диапазоне их изменения). В диаграмме  $x$ — $y$  зависимость сопряженных концентраций представляет собой **рабочую линию** процесса (см. разд. 10.7). Выведем ее уравнение для ректификации, как это было сделано в разд. 10.7 для противоточного массообмена.

Ректификационная колонна непрерывного действия состоит из двух частей: верхней (укрепляющей) — от тарелки питания до конденсатора и нижней (отгонной) — от куба до тарелки

питания. В этих частях колонны различны фазовые потоки, поскольку на тарелку питания подается исходная смесь. Поэтому при описании процесса непрерывной ректификации для каждой части колонны характерна своя рабочая линия.

Первоначально будем считать, что в ректификационную колонну подается исходная смесь при температуре кипения.

### Укрепляющая часть колонны

Схема укрепляющей части показана на рис. 12.26. Выделим контур  $K_1$ , проходящий через произвольное сечение с потоками  $D$ ,  $L$ , сопряженными концентрациями  $y$ ,  $x$  и верхнее сечение, где отводится низкокипящий продукт — дистиллят (его поток  $\Pi$  с концентрацией  $x_2$ ). Запишем для этого контура материальные балансы:

— по мольным потокам НКК

$$Dy - \Pi x_2 - Lx = 0; \quad (б)$$

— по мольным потокам фаз

$$D - \Pi - L = 0. \quad (в)$$

Совместное решение (б) и (в) дает уравнение рабочей линии:

$$y = \frac{\Pi}{\Pi + L} x_2 + \frac{L}{\Pi + L} x. \quad (12.17)$$

Разумеется, тот же результат получится, если материальный баланс по НКК записать для контура  $K_2$ :

$$Dy + Lx_2 - Dy_2 - Lx = 0,$$

откуда

$$y = \frac{Dy_2 - Lx_2}{D} + \frac{L}{D} x. \quad (12.17а)$$

При *полной* конденсации пара в конденсаторе  $y_2 = x_2$ , и числитель первого слагаемого принимает вид  $(D - L)x_2$ . Материальный баланс для точки разделения дистиллята  $\Pi$  и флегмы  $L$  дает:  $D - L = \Pi$ . Так что выражения (12.17) и (12.17а) идентичны.

Поскольку в этом разделе рассматриваются процессы ректификации с постоянными потоками фаз  $D$  и  $L$  по высоте укрепляющей части колонны (а  $\Pi$  для каждого процесса — величина фиксированная), то зависимость сопряженных концентраций (12.17) представляет уравнение *прямой* линии.

Для анализа ректификационных процессов принято использовать *приведенные* фазовые потоки. Обозначим  $L/\Pi \equiv R$  и назовем это отношение *флегмовым* числом; оно представляет собой количество *кмоль* флегмы, возвращаемой в колонну в расчете на один *кмоль* отводимого дистиллята. В дальнейшем используются соотношения:

$$L = \Pi R \quad \text{и} \quad D = L + \Pi = \Pi(R + 1). \quad (г)$$

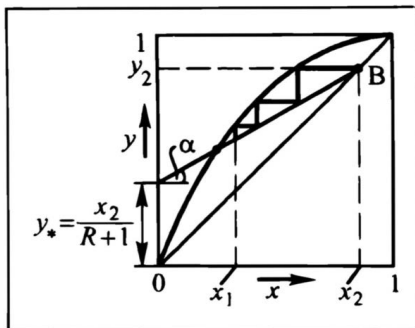
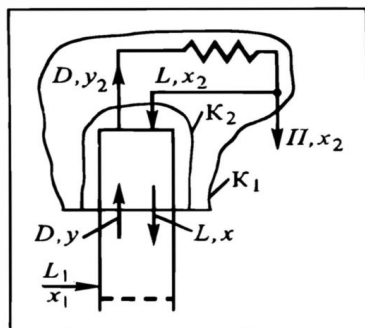


Рис. 12.26. Расчетная схема укрепляющей части колонны

Рис. 12.27. Рабочая линия укрепляющей части ректификационной колонны в диаграмме  $y - x$

Уравнение (12.17) после деления числителей и знаменателей слагаемых в правой части на  $\Pi$  с учетом (г) принимает вид:

$$y = \frac{x_2}{R+1} + \frac{R}{R+1} x. \quad (12.18)$$

Прямая по (12.18) образует с осью абсцисс угол  $\alpha$ , причем  $\operatorname{tg} \alpha = R / (R + 1)$ , и отсекает на оси ординат (при  $x = 0$ ) отрезок  $y_* = x_2 / (R + 1)$  (рис. 12.27). По известной точке ( $y_*$ ,  $x = 0$ ) и углу  $\alpha$  можно построить рабочую линию. Но удобнее строить ее по двум точкам; поэтому найдем вторую характерную точку рабочей линии, отвечающую ее пересечению с диагональю. Если (12.18) решить совместно с уравнением диагонали  $y = x$ , то, исключив  $y$ , получим абсциссу точки пересечения:

$$y = x = \frac{x_2}{R+1} + \frac{R}{R+1} x,$$

откуда  $x = x_2$ , причем при полной конденсации пара в конденсаторе  $x_2 = y_2$ . Значит, в диаграмме  $y - x$  рабочая линия проходит через точку В с координатами  $x_2$ ,  $y_2$ , лежащую на диагонали.

Располагая рабочей линией, можно построить теоретические ступени (см. разд. 10.12 и рис. 10.34) между нею и кривой равновесия в виде ряда прямоугольных треугольников, опирающихся своими гипотенузами на рабочую линию (см. рис. 12.27). Так находят число теоретических ступеней, необходимых для повышения концентрации НКК в укрепляющей части колонны от  $x_1$  до  $x_2$ . В случае непрерывного контакта фаз с помощью рабочей линии по формулам типа (а) находят ЧЭП в терминах и символах фазы “ $x$ ” или “ $y$ ” (см. разд. 10.8.3).

Положение рабочей линии, как следует из уравнения (12.18), определяется флегмовым числом  $R$  и составом дистил-

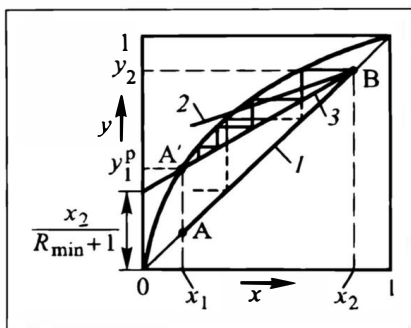
Рис. 12.28. Предельные положения рабочей линии укрепляющей части колонны

лята  $x_2$ . Состав дистиллята в случае проектной задачи известен (задается при ее постановке). Основную проблему составляет выбор флегмового числа.

Рассмотрим сначала качественно влияние положения рабочей линии на процесс ректификации. С ростом  $R$  рабочая линия, проходящая через точку на диагонали с абсциссой  $x_2$ , располагается ближе к диагонали, так как уменьшается отрезок  $y_*$ . В результате с ростом  $R$  уменьшается число теоретических тарелок, необходимое для достижения заданной степени разделения в укрепляющей части колонны. Одновременно при постоянном потоке отбираемого верхнего продукта  $\Pi$  (дистиллята) с ростом  $R$  увеличиваются потоки (затраты) теплоты в кубе и конденсаторе колонны: рост  $R$  при постоянном  $\Pi$  означает увеличение потока флегмы  $L$ . Ее надо испарять в кипятильнике, а образовавшийся пар — конденсировать в конденсаторе. Поэтому с повышением  $R$  возрастают расходы теплоносителя (чаще всего — греющего пара) в кипятильнике и охлаждающего агента (скажем, воды или воздуха) — в конденсаторе.

Рассмотрим пределы возможного изменения флегмового числа. При заданной концентрации дистиллята  $x_2$  величина отрезка  $y_* = x_2 / (R + 1)$  (см. рис. 12.27), отсекаемого рабочей линией на оси ординат, зависит только от флегмового числа  $R$ . С увеличением  $R$  упомянутый отрезок уменьшается, и рабочая линия поворачивается вокруг точки В, приближаясь к диагонали и удаляясь от кривой равновесия. Очевидно, в нижнем предельном своем положении рабочая линия совпадает с диагональю и представляет собой участок АВ на рис. 12.28. При этом отрезок  $y_* = 0$ , что соответствует  $R \rightarrow \infty$ . Этот же вывод следует из анализа изменения угла  $\alpha$  и  $\operatorname{tg} \alpha = R / (R + 1)$  (см. рис. 12.27): для диагонали  $\alpha = 45^\circ$  и  $\operatorname{tg} \alpha = 1$ , что означает  $R \rightarrow \infty$ . Так как  $R = L / \Pi$ , то (при физической невозможности  $L \rightarrow \infty$ ) устремление  $R$  к  $\infty$  означает  $\Pi \rightarrow 0$ , т.е. нет отбора дистиллята, и вся жидкость, полученная в результате полной конденсации пара, возвращается в колонну в виде флегмы. В таких случаях говорят, что колонна работает "с полным орошением", или "на себя", — без выдачи продукта.

Этот режим работы ректификационной колонны применяется в исследовательских целях — для оценки эффективности колонны, для сравнения эффек-



тивностей колонн различных конструкций. Кроме того, полное орошение ректификационной колонны используется в некоторых специальных случаях, когда ректификация не имеет целью разделение компонентов, а применяется в иных целях, например для обеспечения определенного профиля температур по высоте технологического аппарата. Наконец, полный возврат флегмы является непрерывной стадией выхода на непрерывный режим работы ректификационной колонны — сперва устанавливается необходимый профиль концентраций, только после этого начинают отбор дистиллята.

В режиме  $R \rightarrow \infty$  (линия 1 на рис. 12.28) достигается *максимальная движущая сила процесса*, и поэтому заданная степень разделения обеспечивается, как видно из рисунка, *минимальным числом теоретических ступеней*, т.е.  $n_T = n_{T \min}$ . Очевидно, и число реальных ступеней (тарелок)  $n = n_T / \eta_T$  в этом случае будет наименьшим (здесь  $\eta_T$  — средний по колонне КПД тарелок). Однако в режиме  $R \rightarrow \infty$  испаряется максимальное количество жидкости в кубе (кипятильнике) колонны и конденсируется максимальное количество пара в конденсаторе; следовательно, расходы греющего пара и охлаждающего агента в этом случае будут наибольшими.

С *уменьшением*  $R$  отрезок  $y^*$  увеличивается, и рабочая линия поворачивается около точки В, отдаляясь от диагонали и приближаясь к равновесной линии. Если она при этом пересекает кривую равновесия *выше* точки А' ( $x_1, y_1^P$ ), то при данном составе питания  $x_1$  процесс невозможен даже при бесконечном числе тарелок (линия 2 на рис. 12.28). Предельный случай — рабочая линия проходит через точку А' (линия 3 на рис. 12.28). Тогда в точке А' движущая сила ( $y^P - y$ ) равна нулю, и для проведения процесса разделения в заданном диапазоне составов от  $x_1$  (на тарелке питания) до  $x_2$  (в дистилляте) потребуются бесконечно большое число теоретических ступеней. Заметим: в случае массообмена с непрерывным контактом фаз значение ( $y^P - y$ ) = 0 на одном из концов массообменного аппарата (здесь — укрепляющей части колонны) приводит к бесконечному возрастанию ЧЕП, к нулевой средней движущей силе и как следствие — к необходимости бесконечно большой поверхности контакта фаз, а значит, и высоты колонны. Это предельное положение рабочей линии соответствует максимальной величине отрезка  $y^*$  и, следовательно, *минимальному флегмовому числу*  $R_{\min}$ .

Для определения  $R_{\min}$  воспользуемся уравнением рабочей линии (12.18). При  $R = R_{\min}$  рабочая линия проходит через точку А' с координатами  $x_1$  и  $y_1^P$  (см. рис. 12.28). Подставив эти значения в (12.18), получим:

$$y_1^P = \frac{x_2}{R_{\min} + 1} + \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} x_1,$$

откуда

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1} = \frac{y_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}. \quad (12.19)$$

При  $R = R_{\min}$  разделение возможно только в колонне бесконечно большой высоты. При этом расходы теплоты в кубе и конденсаторе, а с ними и расходы греющего пара и охлаждающего агента, будут наименьшими.

Таким образом, с увеличением флегмового числа *капитальные затраты*, связанные с габаритами ректификационной колонны (строже — с амортизационными отчислениями, зависящими еще и от нормативного срока ее функционирования), *уменьшаются*, а *эксплуатационные затраты* (их главную часть составляют энергозатраты) — *возрастают*.

Рабочее флегмовое число  $R$ , при котором может работать колонна, находится в пределах  $R_{\min} < R \leq R = \infty$ .

Выбор *оптимального* флегмового числа определяется технико-экономическим расчетом. Общий подход заключается в минимизации суммарных затрат. Для процесса ректификации *капитальные* (амортизационные) *затраты* пропорциональны высоте колонны (числу тарелок  $n$ ; высоте слоя насадки  $H_n$ ), а также зависят от диаметра колонны  $d_k$ . Последняя зависимость неоднозначна: если "начинка" колонны — дешевая, то стоимость пропорциональна периметру колонны, т.е. ее диаметру  $d_k$ ; если дорогая, — то поперечному сечению колонны, т.е.  $d_k^2$ . А величина  $d_k$  по уравнению расхода определяется паровым потоком  $D = \Pi(R + 1)$ : при конкретной скорости пара в колонне  $D \sim d_k^2$ . Итак, капитальные затраты пропорциональны произведению  $n[\Pi(R + 1)]^s$ , где  $s$  изменяется в интервале от 0,5 до 1 (при этом росту  $R$  сопутствует уменьшение  $n$ ). *Эксплуатационные* (энергетические) *затраты* пропорциональны паровому потоку  $D$  (его испаряют в кипятильнике и конденсируют в конденсаторе), а значит, величине  $\Pi(R + 1)$ . Суммарные затраты  $Z$  составляют:

$$Z = A \cdot n[\Pi(R + 1)]^s + Э \cdot \Pi(R + 1).$$

Здесь удельные коэффициенты амортизационных  $A$  и эксплуатационных  $Э$  затрат зависят от складывающихся цен на материалы и оборудование и на энергию, а также от конструктивных характеристик аппаратуры.

Задача технико-экономического анализа — минимизация функции  $Z$  в зависимости от  $R$ : минимуму  $Z$  отвечает оптимальное рабочее значение  $R$  (см. разд. 10.7).

Трудности технико-экономического расчета (они заключаются прежде всего в определении  $A$  и  $Э$ ) стимулируют доста-

точно широкое использование эмпирических оценок и практических рекомендаций.

Существует ряд приближенных подходов к определению оптимального значения  $R$ . Приведем некоторые из них.

Наиболее простой подход базируется на понятии о коэффициенте избытка флегмы  $\sigma \equiv R/R_{\min} > 1$ . Если значение  $\sigma$  установлено, то рабочее флегмовое число рассчитывается как  $R = \sigma R_{\min}$ . Рекомендуемые диапазоны  $\sigma$  по разным источникам заметно расходятся: нижний предел — от 1,05 до 1,3, верхний — от 2 до 10.

В последние годы все чаще обращаются к расчету оптимального  $R$ , минуя  $\sigma$ . Так, приводятся\* формулы типа  $R = (1 + k)R_{\min} + k$  с диапазонами значений  $k$ , а иногда — с численными значениями (обычно на уровне 0,3).

Более физически обоснованным является подход, учитывающий отклонения от минимальных значений  $(R - R_{\min})$  и  $(n_T - n_{T \min})$ . Приведем в модифицированном виде некоторые соотношения с рекомендуемыми диапазонами параметров:

$$\frac{R - R_{\min}}{R_{\min} + 1} = a_0 \quad (a_0 = 0,1 \div 0,5); \quad \frac{n_T - n_{T \min}}{n_{T \min} + 1} = b_0 \quad (b_0 = 0,4 \div 1). \quad (д)$$

Если взять произведение этих комплексов

$$\frac{R - R_{\min}}{R_{\min} + 1} \frac{n_T - n_{T \min}}{n_{T \min} + 1} = a_0 b_0,$$

то оно вполне отвечает физическому смыслу: если  $R \rightarrow \infty$ , то необходимо  $n_T \rightarrow n_{T \min}$ , так как произведение  $a_0 b_0$  — конечно; из этих же соображений  $R \rightarrow R_{\min}$  при  $n_T \rightarrow \infty$ .

Выражение (д) легко преобразуется к виду

$$\frac{R+1}{R_{\min}+1} \frac{n_T+1}{n_{T \min}+1} = (1 + a_0)(1 + b_0) \approx \text{const.} \quad (е)$$

Анализ показывает, что в рекомендуемых диапазонах численное значение правой части выражения (е) изменяется мало, оно близко к 2,2 (естественно, наибольшему значению  $a_0$  отвечает наименьшее значение  $b_0$ ). Задавшись, например, приемлемой величиной комплекса  $(n_T + 1)/(n_{T \min} + 1)$  или практически совпадающей с ней величиной  $n_T/n_{T \min}$  (конечно, более 1 и менее 2,2), получаем оптимальное рабочее флегмовое число  $R$ .

Существуют и иные подходы к оценке оптимального флегмового числа\*\*.

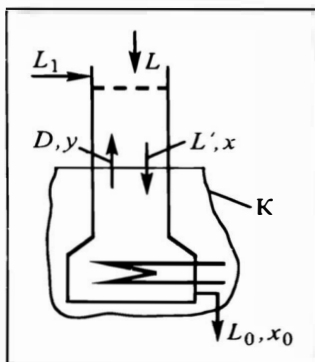
### Отгонная часть колонны

Схема отгонной части колонны показана на рис. 12.29. Поток жидкости  $L'$  в этой части колонны больше потока флегмы  $L$ , стекающей из укрепляющей части, на величину потока исходной смеси  $L_1$ , поступающей на тарелку питания в виде кипящей жидкости. Для вывода уравнения рабочей линии выделим контур К, проходящий через промежуточное сечение с потоками  $D$ ,  $L'$  и сопряженными концентрациями  $y$ ,  $x$  и через

\* См. [1, 14, 18].

\*\* См., например, [8, 27].

Рис. 12.29. Расчетная схема отгонной части колонны



нижнее сечение, где отводится высококипящий поток  $L_0$  — кубовая жидкость с концентрацией НКК  $x_0$ . Запишем для этого контура уравнения материального баланса:

— по мольным потокам НКК

$$L'x - Dy - L_0x_0 = 0, \quad (\text{ж})$$

— по мольным потокам фаз

$$L' - D - L_0 = 0. \quad (\text{з})$$

Решая совместно (ж) и (з), получаем уравнение рабочей линии отгонной части колонны:

$$y = -\frac{L_0}{D}x_0 + \frac{D + L_0}{D}x. \quad (12.20)$$

Поскольку  $D$  и  $L_0$  постоянны, то это — уравнение *прямой*. Зафиксируем ее положение на диаграмме  $y$ — $x$ . Это можно было бы сделать по тангенсу угла наклона и отрезку, отсекаемому на какой-либо оси координат. Но, как и для укрепляющей части колонны, проще построить эту прямую по двум точкам, через которые она проходит, — пересечения ее с диагональю и с рабочей линией укрепляющей части колонны. С помощью уравнений (12.20) и диагонали  $y = x$  найдем первую точку пересечения, приравняв ординаты:

$$y = x = -\frac{L_0}{D}x_0 + \frac{D + L_0}{D}x;$$

отсюда находим абсциссу точки пересечения:  $x = x_0$ . На диагонали  $y_0 = x_0$ , поэтому составы отводимой из куба жидкости и образующегося в нем пара одинаковы. Заметим: равенство  $y_0 = x_0$  означает, что ректификационное действие куба не учитывается.

Для нахождения точки пересечения рабочих линий необходимо совместно решить уравнения (12.18) и (12.20). Приравняв их правые части, получим, сократив на  $D$ :

$$Px_2 + Lx = -L_0x_0 + L'x,$$

откуда

$$Px_2 + L_0x_0 = (L' - L)x. \quad (\text{и})$$

Из материального баланса по потоку НКК для контура К, охватывающего *всю* колонну (рис. 12.30),

$$L_1x_1 - Px_2 - L_0x_0 = 0$$

получаем выражение для *левой* части (и):

$$Px_2 + L_0x_0 = L_1x_1. \quad (\text{к})$$

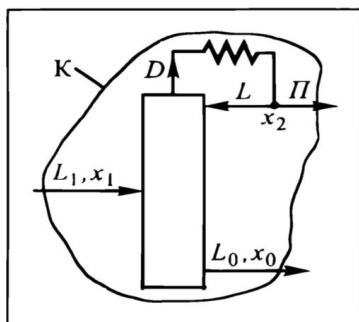


Рис. 12.30. К расчету граничных потоков в ректификационной колонне

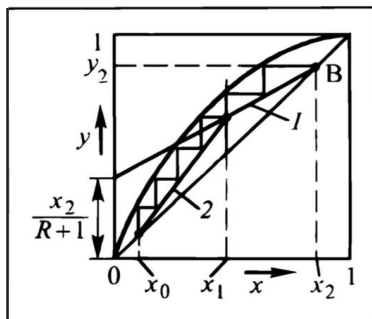


Рис. 12.31. Построение рабочих линий укрепляющей (I) и отгонной (2) частей ректификационной колонны

Если, как нами принято, исходная смесь поступает на тарелку питания при температуре кипения, то  $L' = L + L_1$ . Тогда правая часть (и) принимает вид:

$$(L' - L)x = L_1x. \quad (\text{л})$$

Из (к) и (л) следует:

$$L_1x_1 = L_1x, \quad \text{т.е. } x = x_1.$$

Это означает, что при подаче исходной жидкости при температуре кипения рабочие линии обеих частей колонны пересекаются в точке с абсциссой  $x_1$ .

Таким образом, построив рабочую линию укрепляющей части по точке  $B(x_2, y_2)$  и ординате  $y^*$  при  $x = 0$  (см. рис. 12.27), находим точку ее пересечения с вертикалью  $x = x_1$  (рис. 12.31). Соединив эту точку с ранее найденной точкой на диагонали (с абсциссой  $x_0$ ), построим рабочую линию отгонной части колонны.

### Последовательность расчета ректификационной колонны

Теперь можно сформулировать последовательность расчета ректификационной колонны в целом:

- построение (по экспериментальным данным или расчетным путем) кривой фазового равновесия;
- нанесение на диаграмме  $y-x$  заданных концентраций  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_0$ ;
- определение  $R_{\min}$  и на его основе — рабочего флегмового числа  $R$ ;
- построение рабочих линий укрепляющей и отгонной частей колонны;
- графическое определение числа теоретических ступеней (тарелок) в укрепляющей и отгонной частях колонны  $n_T^y$  и  $n_T^o$  (на рис. 12.31  $n_T^y = 2$ ,  $n_T^o = 4$ ).

В случае получения дробных чисел теоретических тарелок в задачах проектирования их округляют до ближайшего большего целого, т.е. “в запас”.

Такова же последовательность расчета колонны в случае *непрерывного* контакта фаз, только вместо числа теоретических ступеней обычно используют число единиц переноса  $a$ . Здесь последним этапом является (см. разд. 10.8.3, рис. 10.27) вычисление соответствующих интегралов для укрепляющей и отгонной частей колонны:

$$a^y = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^p} \quad \text{и} \quad a^o = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x - x^p}.$$

Заметим: расчет на основе числа теоретических тарелок иногда применяют и в случае непрерывного контакта фаз, используя понятие высоты, эквивалентной теоретической ступени или тарелке ВЭТТ. Ограниченность такого подхода рассмотрена в разд. 10.12.5.

Материальный расчет процесса ректификации предполагает определение всех *граничных* потоков в ректификационной установке — входящих в колонну и выходящих из нее. С этой целью на рис. 12.30 выделен пространственный контур К, охватывающий входящий и уходящие потоки. Материальный баланс для этого контура по *мольным* потокам фаз имеет вид:

$$L_1 - \Pi - L_0 = 0. \quad (\text{м})$$

Решая (м) совместно с балансом (к) по НКК, находим:

$$\Pi = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}; \quad (12.21) \quad L_0 = L_1 \frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_0}. \quad (12.22)$$

Зависимости (12.21), (12.22) отвечают правилу рычага (см. разд. 10.2.4).

Далее определяем потоки флегмы  $L = R\Pi$  и пара  $D = (R + 1)\Pi$ , а также жидкостной поток в отгонной части колонны  $L' = D + L_0$ ; в случае питания колонны кипящей исходной смесью он равен также  $L' = L + L_1$ .

Подчеркнем: в полученных формулах для граничных потоков могут фигурировать и *массовые* величины — потоки фаз и концентрации. Кстати, при полной конденсации пара в конденсаторе значения флегмового числа  $R$  в мольных и массовых единицах совпадают, так как составы, а значит, и мольные массы дистиллята и флегмы одинаковы.

### 12.7.2. Основные размеры ректификационных колонн

К основным размерам ректификационной колонны относят прежде всего ее высоту и диаметр.

Высоту тарельчатой колонны рассчитывают на основе числа *реальных тарелок*  $n$  или высоты *слоя насадки*  $H_n$ .

На реальных тарелках ректификационной колонны не достигается состояние равновесия уходящих с тарелки потоков фаз: для достижения равновесия требуются большие (теоретически — бесконечные) время или поверхность контакта фаз. Поэтому с тарелки уходит пар состава  $y^* < y^p$  (рис. 12.32): концентрация НКК в нем меньше равновесной, т.е. меньше, чем в паре, уходящем с теоретической тарелки. Движущая сила процесса (выразим ее, к примеру, на языке фазы “у”) при этом реализуется не полностью:

$$y^* - y < y^p - y.$$

Отношение этих разностей, трактуемое как КПД тарелки  $\eta_T^*$ , характеризует степень приближения к равновесию уходящих с тарелки фаз, иначе — степень приближения (по использованию движущей силы) реальной тарелки к теоретической:

$$\eta_T^* = \frac{y^* - y}{y^p - y}.$$

Знание  $\eta_T^*$  позволяет построить реальную ступень, т.е. установить реальное приращение концентраций НКК в фазах.

КПД может оказаться разным для различных тарелок, поскольку от тарелки к тарелке изменяются составы фаз (а с ними — и свойства рабочих тел) и условия процесса (температура, скорость движения фаз и т.д.). Технолога интересует не локальное значение  $\eta_T^*$ , а среднее значение КПД тарелок в колонне  $\eta_T$ ; при этом величину  $\eta_T$  обычно усредняют отдельно для укрепляющей и для отгонной частей колонны.

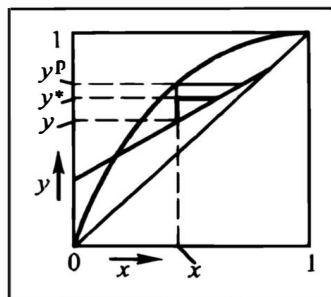
Величина  $\eta_T$  сложным образом зависит от скорости пара: с повышением скорости пара увеличивается поверхность контакта на тарелке, а следовательно, и  $\eta_T$ , но одновременно возрастает унос капель с нижней тарелки на вышележащую (интенсифицируется продольное перемешивание в терминах структуры потоков — см. разд. 8.2 и 8.5), что приводит к понижению движущей силы процесса, т.е. его эффективности  $\eta_T$  (см. разд. 8.2). На КПД оказывает влияние расстояние между тарелками  $\Delta h$ : с ростом  $\Delta h$  снижается унос капель жидкости с паром, и  $\eta_T$  растет. КПД зависит также от конструкции тарелок и, разумеется, от физических свойств компонентов. Значение  $\eta_T$  определяется эмпирически, обычно оно находится в диапазоне  $\eta_T \approx 0,3-0,8$ .

Некоторые практические рекомендации по определению  $\eta_T$  приводятся в учебной, научной и справочной литературе\*.

\* См., например, [1, 7, 14, 18, 19].

Рис. 12.32. К определению КПД реальной тарелки

Заметим: величина  $\eta_T$  для тарелок ректификационных колонн значительно выше, чем для аналогичных по конструкции абсорбционных. Это связано с актами конденсации—испарения на ректификационной тарелке, обуславливающими более тесный контакт фаз, нежели при барботаже газа через слой жидкости на абсорбционной тарелке (в отсутствие фазовых переходов).



Зная  $n_T^y$ ,  $n_T^o$  и располагая значениями  $\eta_T$ , находят число реальных тарелок в каждой из частей колонны  $n_y = n_T^y / \eta_T^y$  и  $n_o = n_T^o / \eta_T^o$  и далее — общее число реальных тарелок  $n = n_y + n_o$ .

**Высота тарельчатой части колонны (рабочей зоны)** при известном расстоянии между тарелками  $\Delta h$  определяется как

$$H_T = (n - 1)\Delta h.$$

Величину  $\Delta h$  выбирают из условия обеспечения сепарирующего эффекта в паровом пространстве тарелки — для предотвращения уноса капель жидкости потоком пара на вышележащую тарелку. Обычно  $\Delta h \approx 0,2 \div 0,5$  м.

В случае ректификационных колонн с *непрерывным контактом фаз* (например, насадочных) высота рабочей зоны равна высоте слоя насадки  $H_N$ . Расчет  $H_N$  изложен в разд. 10.8.4 и 11.4.2. Если слой насадки разделен перераспределительными устройствами на несколько слоев, то общая высота рабочей зоны должна определяться с учетом высот этих устройств.

**Полная высота ректификационной колонны** складывается из высоты рабочей зоны и высот верхней и нижней зон колонны. Ввод в последние флегмы и парожидкостного потоков увеличивает здесь образование капель. Чтобы избежать повышенного брызгоуноса, высоту этих участков колонны выполняют заметно превышающей  $\Delta h$ . Она при прочих равных условиях растет с увеличением диаметра колонны; порядок ее величины — 1 м. Заметим, что по этим же причинам высота пространства над тарелкой питания также берется несколько больше  $\Delta h$ . Разумеется, если куб колонны содержит *встроенный* кипятильник, то высота нижней зоны сообразуется с его конструктивными размерами.

### Диаметр ректификационной колонны

Как уже отмечалось, диаметр колонны  $d_K$  рассчитывается по потоку пара, поскольку скорость пара (линейная или объемная) на несколько порядков выше скорости жидкости.

Объемный расход пара при *мольном* его потоке  $D$  в нормальных условиях ( $t_H = 0^\circ \text{C}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ;  $p_H = 10^5 \text{ Па}$ ) составляет

$D \cdot 22,4 \text{ км}^3/\text{с}$ ; в рабочих условиях (при температуре  $t$  и давлении  $p$ ) он, соответственно уравнениям Гей-Люссака и Бойля—Мариотта, равен:

$$22,4 D \frac{t + 273}{273} \frac{10^5}{p} \quad (\text{м}^3/\text{с}).$$

По уравнению расхода при скорости парового потока  $w_{\text{п}}$  эта величина выразится как  $(\pi d_{\text{к}}^2/4)w_{\text{п}}$ . Отсюда

$$d_{\text{к}} = \sqrt{22,4 D \frac{273 + t}{273} \frac{10^5}{p} \frac{4}{\pi w_{\text{п}}}}. \quad (12.23)$$

Проще диаметр колонны выразить через *массовый* поток пара  $D_{\text{м}}$ ; если рабочая плотность пара  $\rho_{\text{п}}$ , то по уравнению расхода

$$\frac{D_{\text{м}}}{\rho_{\text{п}}} = \frac{\pi d_{\text{к}}^2}{4} w_{\text{п}},$$

откуда

$$d_{\text{к}} = \sqrt{\frac{4 D_{\text{м}}}{\rho_{\text{п}} \pi w_{\text{п}}}}. \quad (12.24)$$

В формуле (12.23) *мольный* паровой поток постоянен по высоте колонны (преимущество этой формулы). *Массовый* поток пара  $D_{\text{м}}$  изменяется по высоте колонны; при известном составе пара он определяется по мольному потоку:  $D_{\text{м}} = DM$ . Способ расчета средней (в данном сечении) молярной массы паровой смеси  $M$  изложен в разд. 10.2.1. Плотность пара может быть оценена по уравнению Клапейрона—Менделеева (заметим, что она будет необходима для последующих расчетов).

Температура  $t$  (в меньшей мере и давление  $p$  — из-за гидравлического сопротивления паровому потоку) изменяется по высоте колонны. К тому же налицо различия в скорости пара  $w_{\text{п}}$  в различных сечениях (см. ниже). По этим причинам  $d_{\text{к}}$  рассчитывают для ряда сечений колонны. Если при расчете величины  $d_{\text{к}}$  получаются близкими, то колонну делают одного диаметра (ориентируясь на большее расчетное значение  $d_{\text{к}}$ ). Если различие в расчетных значениях  $d_{\text{к}}$  велико, то секции колонны изготавливают разного диаметра; чаще всего в этом случае укрепляющая колонна имеет один диаметр, а отгонная — другой.

Расчет диаметра колонны предполагает выбор скорости пара  $w_{\text{п}}$ . Она должна быть ниже некоторой предельной (критической) величины, соответствующей значительному уносу капель жидкости (если процесс ведется под атмосферным и избыточным давлением) или перепаду давления по высоте (если колонна работает под существенным разрежением). Расчет  $w_{\text{п}}$

ведут на основе эмпирических или полуэмпирических рекомендаций и формул\*. В них для тарельчатых колонн  $w_n$  выражают в зависимости от относительной плотности жидкости и пара  $\rho_{ж}/\rho_n$ , а также промежутка  $\Delta h$ , а для насадочных — на основе скорости захлебывания  $w_3$  (см. разд. 11.4.2).

### 12.7.3. Тепловой расчет колонны

Схема, иллюстрирующая тепловой расчет ректификационной колонны, представлена на рис. 12.33. Поскольку теплофизические константы, приводимые в литературе, обычно отнесены к единице массы, то тепловые расчеты предпочтительно проводить в массовых величинах.

В колонну вносится теплота:

$Q_k$  — в кипятильнике (чаще всего — конденсирующимся водяным паром);

$L_1 c_1 t_1$  — с исходной смесью ( $c_1$  и  $t_1$  — ее теплоемкость и температура);

$Lc_2 t_2$  — с флегмой ( $c_2$  и  $t_2$  — теплоемкость и температура флегмы, равные соответствующим параметрам дистиллята).

Из колонны выводится теплота:

$Dh_2$  — с паром, поступающим в конденсатор ( $h_2$  — теплосодержание выходящего из колонны пара);

$L_0 c_0 t_0$  — с кубовым продуктом ( $c_0$  и  $t_0$  — его теплоемкость и температура).

Для определения расхода теплоты в кипятильнике запишем, пренебрегая тепловыми потерями в окружающую среду, уравнение теплового баланса для контура  $K_1$  (см. рис. 12.33), проходящего через теплообменную поверхность кипятильника:

$$Q_k + L_1 c_1 t_1 + Lc_2 t_2 - Dh_2 - L_0 c_0 t_0 = 0. \quad (н)$$

Подставляя в (н)  $L = PR$  и  $D = P(R + 1)$ , выразим  $Q_k$ :

$$Q_k = PR(h_2 - c_2 t_2) + Ph_2 + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1,$$

или, учитывая, что скрытая теплота испарения дистиллята (флегмы)  $r_2 = h_2 - c_2 t_2$ ,

$$Q_k = P(Rr_2 + h_2) + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1. \quad (12.25)$$

Определив количество теплоты  $Q_k$ , подводимой в кипятильнике колонны, можно рассчитать расход греющего пара  $D_{гр}$ , составив тепловой баланс для контура  $K_3$  (см. рис. 12.33). Обозначим:  $h_{гр}$  — энтальпия греющего пара,  $T_k$  — его температура в °С,  $c_k$  — теплоемкость конденсата. Тогда

$$D_{гр} h_{гр} - D_{гр} c_k T_k - Q_k = 0,$$

\* Более подробно см. литературу в сноске на с. 1032.

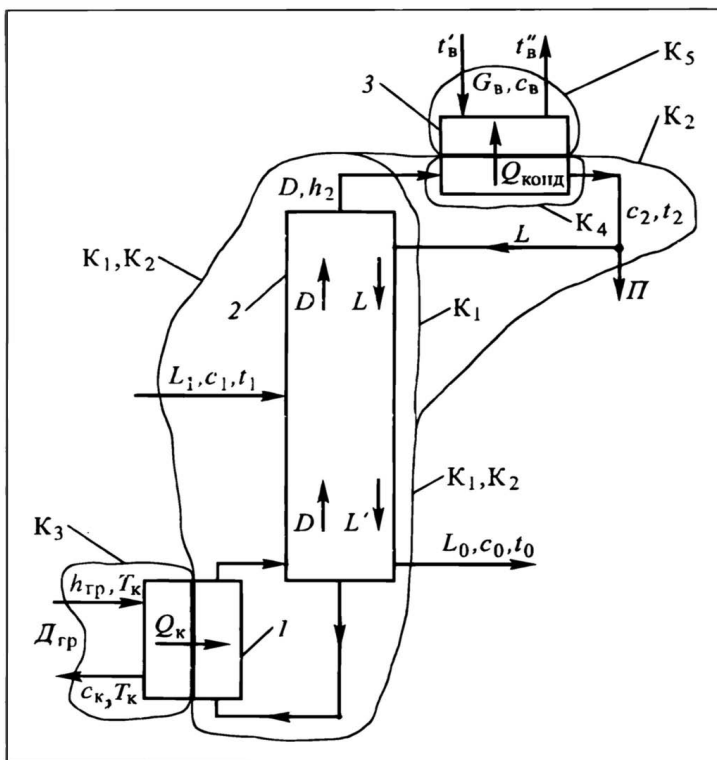


Рис. 12.33. К тепловому расчету ректификационной колонны:  
1 — кипятильник, 2 — колонна, 3 — конденсатор

и

$$D_{гр} = \frac{Q_k}{h_{гр} - c_k T_k} = \frac{Q_k}{r_{гр}}, \quad (12.26)$$

где  $r_{гр} = h_{гр} - c_k T_k$  — теплота конденсации греющего пара.

Поверхность кипятильника  $F_k$  находим по многократно использованной формуле (см. разд. 7.6):

$$F = \frac{Q}{k \Delta_{ср}}, \quad (7.14a)$$

где  $k$  — коэффициент теплопередачи;  $\Delta_{ср}$  — средний температурный напор.

Применительно к кипятильнику ректификационной колонны  $k \equiv k_k$  — коэффициент теплопередачи от конденсирующегося пара к кипящей жидкости; метод его расчета изложен в разд. 7.3.2;  $\Delta_{ср} \equiv \Delta_k = T_k - t_0$ . Тогда

$$F_k = \frac{Q_k}{k_k (T_k - t_0)}. \quad (12.27)$$

Поток теплоты, отводимой в конденсаторе  $Q_{\text{конд}}$ , найдем из теплового баланса для контура  $K_4$ :

$$Dh_2 - Dc_2t_2 - Q_{\text{конд}} = 0,$$

откуда

$$Q_{\text{конд}} = D(h_2 - c_2t_2) = Dr_2. \quad (12.28)$$

Поток охлаждающей воды  $G_B$  с начальной температурой  $t'_B$ , конечной  $t''_B$  и теплоемкостью  $c_B$  определим из теплового баланса для контура  $K_5$ :

$$G_B c_B t'_B + Q_{\text{конд}} - G_B c_B t''_B = 0,$$

так что

$$G_B = \frac{Q_{\text{конд}}}{c_B(t''_B - t'_B)}. \quad (12.29)$$

Поверхность конденсатора рассчитывается по формуле (7.14а), где для конденсатора  $k \equiv k_{\text{конд}}$  — коэффициент теплопередачи от конденсирующегося пара к потоку, не изменяющему агрегатного состояния (метод его расчета дан в разд. 7.3.2);  $\Delta_{\text{ср}} \equiv \Delta_{\text{конд}}$  — среднелогарифмическая разность температур, вычисляемая по формуле

$$\Delta_{\text{ср}} \equiv \Delta_{\text{конд}} = \frac{(t_2 - t'_B) - (t_2 - t''_B)}{\ln \frac{t_2 - t'_B}{t_2 - t''_B}}.$$

В результате

$$F_{\text{конд}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{k_{\text{конд}} \Delta_{\text{конд}}}. \quad (12.30)$$

Представляет интерес сопоставление тепловых потоков  $Q_k$  и  $Q_{\text{конд}}$ . В этих целях на рис. 12.33 выделим контур  $K_2$  и запишем для него тепловой баланс:

$$Q_k + L_1 c_1 t_1 - Q_{\text{конд}} - Pc_2 t_2 - L_0 c_0 t_0 = 0. \quad (o)$$

Теплоты, подводимые и отводимые *жидкостными* потоками, примерно одинаковы:  $L_1 c_1 t_1 \approx Pc_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$ . Тогда из равенства (o) получаем:  $Q_k \approx Q_{\text{конд}}$ . Физически это надо понимать так: именно флегму, получаемую в конденсаторе, и надо испарять в кипятыльнике; поэтому теплоты (подводимые и отводимые) в этих аппаратах примерно равны.

#### 12.7.4. Воздействие на эффективность работы колонны

Важнейшая технологическая задача при реализации процессов ректификации — воздействие на их протекание с целью получения продуктов необходимой чистоты.

В ходе проектирования ректификационной колонны такое воздействие возможно путем увеличения числа тарелок или высоты слоя насадки, а также использования наиболее эффективных конструкций тарелки или типа и размеров элементов насадки.

В ходе эксплуатации ректификационной колонны повысить чистоту продуктов можно, повышая флегмовое число  $R$ :

— увеличением потока флегмы (при сохранении отборов дистиллята  $\Pi$  и кубового остатка  $L_0$ ), если кипятильник и конденсатор рассчитаны с некоторым запасом и позволяют повысить тепловую нагрузку;

— уменьшением производительности колонны по исходной смеси, а значит, и по продуктам; при этом, сохраняя поток флегмы  $L$  и понижая  $\Pi$ , получают более высокие  $R$ .

Повысить флегмовое число можно также путем *захолаживания флегмы\**, т.е. возвращения ее в колонну при температуре ниже  $t_2$ : холодная флегма будет нагреваться в верхних зонах колонны до температуры кипения за счет конденсации части парового потока, и поток флегмы по колонне возрастет.

Увеличивая число тарелок  $n$  (высоту слоя насадки  $H_n$ ), а также флегмовое число  $R$ , можно в принципе получить сколь угодно чистые дистиллят ( $x \rightarrow 1$ ) и кубовый остаток ( $x \rightarrow 0$ ), но *абсолютно* чистые НКК и ВКК методом ректификации (вообще — массообмена) получить невозможно. Ведь точки чистых компонентов располагаются в правом верхнем и левом нижнем углах диаграммы  $y-x$ , где движущая сила равна нулю; это означает необходимость *безграничного* увеличения  $n$  (или  $H_n$ ) — даже при бесконечном  $R$  (что, кстати, тоже невозможно при отборе продуктов).

Еще одна возможность воздействия на чистоту продуктов — *смещение точки подачи* исходной смеси по высоте колонны. Так, если подать исходную смесь в колонну ниже, то увеличится протяженность укрепляющей части, и дистиллят станет чище; при этом уменьшится протяженность отгонной части колонны, так что кубовый остаток будет больше загрязнен низкокипящим компонентом. Изменение точки питания ректификационной колонны может оказаться полезным в двух основных случаях:

1) только один из продуктов должен быть весьма чистым (во втором допускается заметное содержание примеси); тогда следует увеличивать протяженность той части колонны, на выходе из которой нужно получать чистый продукт;

2) по какой-то причине изменился состав исходной бинарной смеси. Например: содержание НКК в исходной смеси по-

---

\* Подробнее см. [7].

низилось; для сохранения прежней чистоты дистиллята теперь в укрепляющей части колонны потребуются *большее* число тарелок (или *большая* высота слоя насадки), чем раньше, а для сохранения чистоты кубового остатка — *меньшее* число тарелок в *отгонной* части колонны. Поэтому исходную смесь нового состава следует подавать в колонну на *более низкую* тарелку. Конкретно: ее надо подавать в то сечение колонны, в котором этот состав равен составу исходной смеси.

Для реализации этого метода на практике предусматривают вводы исходной смеси на разные тарелки по высоте колонны ("гребенку" со штуцерами и вентилями — поз. 3 на рис. 12.23).

Отдельный вопрос — **контроль** нормального течения процесса ректификации. В общем случае любого массообменного процесса контроль осуществляется путем анализа *состава* продуктов. Но при ректификации бинарных смесей температура на тарелках однозначно связана с составом фаз. Поэтому составы отводимых потоков вполне можно контролировать по *температуре* с помощью термопар, термометров сопротивления и других датчиков измерительных устройств, устанавливаемых (предпочтительно — в жидкости) вблизи выхода потоков из колонны. Показания приборов позволяют правильно воздействовать на потоки в колонне, а значит, и на контролируемые составы.

**Пример.** Предположим, что при разделении смеси метанол—вода температура на верху колонны в рабочем режиме составляет  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура кипения чистого метанола равна  $64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Пусть теперь по какой-то причине эта температура повысилась до  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, в отводимом сверху паре (в дистилляте — тоже) возросло содержание ВКК (воды) — такой продукт некондиционен. Чтобы довести его до заданной чистоты, надо увеличить флегмовое число. При сохранении производительности по исходной смеси  $L_1$ , дистилляту  $\Pi$  и кубовому остатку  $L_0$  это можно сделать, повысив расход греющего пара в кипятильнике (и, конечно, — расход охлаждающего агента в конденсаторе): увеличится поток паров  $D$  разделяемой смеси в колонне, значит, и поток флегмы  $L = D - \Pi$ , а с ним и флегмовое число  $R = L/\Pi$ .

### 12.7.5. Влияние агрегатного состояния исходной смеси на работу ректификационной колонны

В предшествующих разделах рассматривалась работа ректификационной колонны, питаемой исходной смесью при температуре кипения. Реально возможны и другие технологические ситуации: исходная смесь может быть не догрета до температуры кипения либо находиться в парожидкостном или даже в парообразном состоянии. Важно знать, как такие отклонения от ранее рассмотренного режима питания отразятся на работе ректификационной колонны.

При подаче в колонну исходной **кипящей** жидкости состава  $x_1$  с температурой кипения  $t_1$  на тарелке питания кипит жидкость того же состава  $x_1$ , а следовательно, при той же темпера-

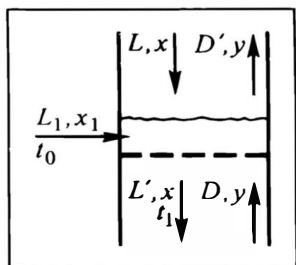


Рис. 12.34. К материальному балансу тарелки питания

туре  $t_1$ . В этом случае конденсация одного моля пара на тарелке питания приводит к испарению одного моля жидкости; значит, если снизу на рассматриваемую тарелку в единицу времени поступает  $D$  моль пара, то сверху уходит такой же его поток. При отклонениях от подачи в колонну кипящей

жидкости на тарелке питания происходят изменения, характеризующиеся удельным потоком пара  $E$ .

Если на тарелку питания подается **недогретая** исходная жидкая смесь при температуре  $t_0 < t_1$ , то часть теплоты конденсации пара затрачивается на подогрев поступающей жидкости от  $t_0$  до  $t_1$ . Поэтому для **нагрева и испарения** 1 моля исходной жидкости на тарелке питания сконденсируется  $E$  моль пара, причем  $E > 1$ . При этом в расчете на каждый моль исходной смеси с тарелки питания уходит вниз  $\Delta L = E - 1$  моль **дополнительной** жидкости, образующейся при дополнительной конденсации пара, а вверх — на  $\Delta D = E - 1$  моль меньше пара, нежели при питании колонны кипящей исходной смесью.

Для количественного анализа представим (рис. 12.34) схему потоков на тарелке питания. В целях упрощения здесь и далее пренебрегаем ректифицирующим действием тарелки питания — это приводит к некоторой погрешности при расчете числа теоретических тарелок (не более чем на 1 тарелку и «в запас») С таким допущением составы фаз (а с ними и теплота испарения смеси  $r$ ) на тарелке питания не изменяются. Из определения  $E$  следует:

$$Er = 1 \cdot [c(t_1 - t_0) + r], \quad (\text{п})$$

причем в правой части равенства представлена теплота, необходимая для подогрева 1 моля исходной смеси до температуры кипения и его полного испарения, а в левой — теплота, выделяющаяся при конденсации необходимых для этого  $E$  моль пара.

Из (п) находим удельное количество пара  $E$  (моль конденсирующегося пара/моль исходной смеси):

$$E = 1 + \frac{c(t_1 - t_0)}{r} > 1.$$

Отсюда следует, что дополнительное количество флегмы, образующейся на тарелке питания,  $E - 1 = c(t_1 - t_0)/r$ , и такое же количество пара теряет здесь паровой поток. При  $t_0 = t_1$  естественным образом получаем:  $E = 1$ , или  $E - 1 = 0$ .

Если на тарелку питания исходная смесь подается в **паро-жидкостном** состоянии при степени сухости  $\psi$  ( $\psi$  — доля пара,  $1 - \psi$  — доля жидкости), то по определению  $E$  для тарелки питания характерно равенство:

$$Er = (1 - \psi)r.$$

В правой части теперь — количество теплоты, необходимой для испарения 1 *моль* исходной парожидкостной смеси. Отсюда  $E = 1 - \psi < 1$ , т.е. для образования пара из 1 *моль* исходной парожидкостной смеси на тарелке питания требуется сконденсировать  $E < 1$  *моль* поступающего снизу пара (поскольку часть исходной смеси поступает уже в виде пара). Если  $\psi = 0$  (исходная смесь — кипящая жидкость), то  $E = 1$ . Если  $\psi = 1$  (исходная смесь вся подается в виде *сухого насыщенного* пара), то  $E = 0$ . Если, наконец, исходная смесь подается в виде пара, *перегретого* до  $t_n > t_1$ , то  $E = -c_n(t_n - t_1) < 0$ , где  $c_n$  — теплоемкость пара.

В последующем анализе удельный поток пара  $E$  используется (независимо от состояния исходной смеси) для получения необходимых связей в общем виде.

Запишем уравнения материального баланса для тарелки питания (см. рис. 12.34). Учитывая приращения потоков жидкости  $\Delta L$  и пара  $\Delta D$  на каждый *моль* исходной смеси, нетрудно внести изменения в баланс потоков на тарелке питания. Для питания колонны *кипящей жидкостью* было справедливо (см. разд. 12.7.1)  $D' = D = \text{const}$  и  $L' = L + L_1$ . В рассматриваемом *общем случае* (см. рис. 12.34) баланс тарелки питания запишется так:

— по потокам фаз

$$L' = L + L_1 + \Delta L = L + L_1 + L_1(E - 1) = L + EL_1, \quad (p)$$

$$D' = D - \Delta D = D - (E - 1)L_1; \quad (c)$$

— по потокам НКК (сразу в форме "Приход = Уход") с учетом (p) и (c)

$$Lx + L_1x_1 + Dy = L'x + D'y = (L + EL_1)x + [D - (E - 1)L_1]y,$$

а после раскрытия скобок и очевидных сокращений:

$$x_1 = Ex - (E - 1)y. \quad (т)$$

Отсюда получается **уравнение тарелки питания**:

$$y = \frac{E}{E - 1}x - \frac{x_1}{E - 1}. \quad (12.31)$$

Зависимость (12.31) в диаграмме  $y$ — $x$  описывает прямую, на которой лежат сопряженные концентрации фаз на тарелке питания. Эту прямую называют **линией тарелки питания**. Построим ее по двум характерным точкам. Первая — точка пересече-

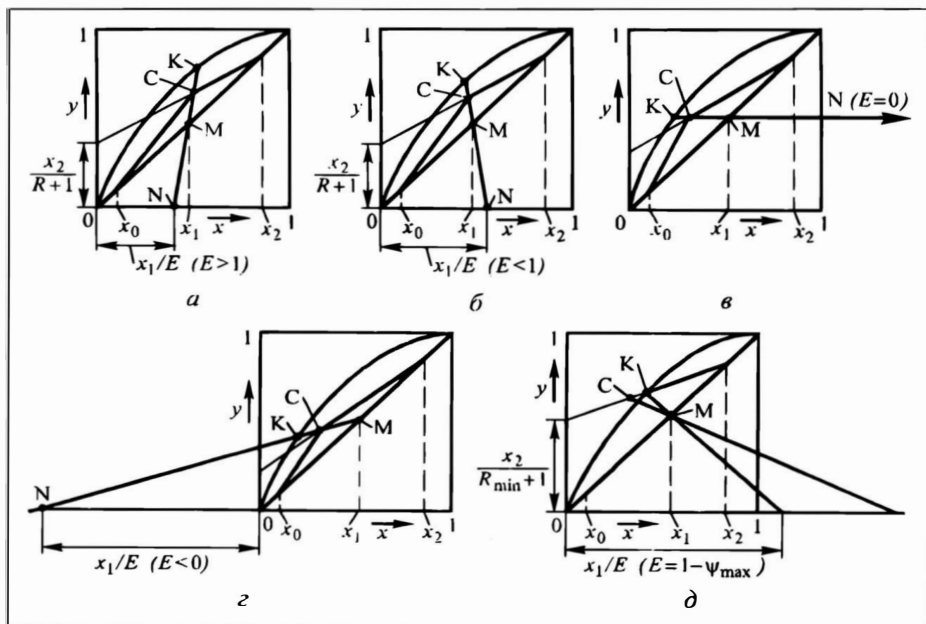


Рис. 12.35. Влияние состояния исходной смеси на расположение тарелки питания в колонне при  $R = \text{const}$ :

$a - E > 1$ ,  $б - E < 1$ ,  $в - E = 0$ ,  $г - E < 0$ ,  $д -$  к определению предельной степени сухости пара

ния  $M$  этой линии с диагональю. Решая совместно уравнения диагонали  $y = x$  и (12.31), т.е.

$$y = x = \frac{E}{E-1}x - \frac{x_1}{E-1},$$

получим абсциссу точки  $M$ :  $x \equiv x_M = x_1$ . Вторую точку,  $N$ , найдем на оси абсцисс, решая совместно уравнения абсциссы  $y = 0$  и (12.31), т.е.

$$0 = \frac{E}{E-1}x - \frac{x_1}{E-1},$$

откуда  $x \equiv x_N = x_1/E$ .

В зависимости от значения  $x_N$  линия тарелки питания может занимать различные положения.

При  $E = 1$  (исходная смесь — кипящая жидкость) абсцисса точки  $N$  равна  $x_1$  — этот случай рассмотрен в предыдущих разделах.

При  $E > 1$  (исходная смесь не догрета до ее температуры кипения)  $x_N < x_1$ , и точка  $N$  располагается левее  $x_1$  на положительной оси абсцисс (рис. 12.35,  $a$ ).

При  $E < 1$  (исходная смесь подается в парожидкостном состоянии)  $x_N > x_1$ , и точка  $N$  лежит правее  $x_1$  на оси абсцисс (рис. 12.35,  $б$ ).

При  $E = 0$  (исходная смесь подается в виде насыщенного пара) отрезок  $x_1/E \rightarrow \infty$ , т.е. линия MN пересекается с осью  $x$  в бесконечности, иначе говоря, она параллельна оси абсцисс (рис. 12.35, в).

При  $E < 0$  (исходная смесь — перегретый пар) точка N оказывается в области  $x_N < 0$  (рис. 12.35, б).

Тарелка питания одновременно принадлежит укрепляющей и отгонной частям колонны: ее место — на пересечении рабочих линий этих частей колонны. В то же время сопряженные концентрации для тарелки питания лежат на линии MN. Следовательно, точка С пересечения упомянутых рабочих линий лежит на линии тарелки питания (рис. 12.35, а—г). Заметим: этот факт для питания колонны кипящей жидкостью ( $E = 1$ ) был установлен ранее:  $x_N = x_1/E = x_1$ .

Проведенный анализ позволяет зафиксировать три основных эффекта.

1. При сохранении неизменным флегмового числа  $R$  (т.е. положения рабочей линии укрепляющей части колонны) переход от питания недогретой исходной смесью к питанию парожидкостной смесью сопровождается перемещением точки питания С влево. При этом увеличивается число тарелок, необходимых для обеспечения заданной степени разделения (чистоты получаемых продуктов), иногда — весьма заметно (если рабочая линия удалена от диагонали). Подчеркнем, что состав жидкости на тарелке питания (абсцисса точки С) равен составу исходной смеси *только* при подаче ее в колонну в кипящем состоянии.

2. Следует внести изменения в тепловой баланс (н). Вместо прихода теплоты  $L_1 c_1 t_1$  с кипящей исходной смесью надо будет подставить:

— при подаче недогретой жидкости с температурой  $t_0$  — величину  $L_1 c_1 t_0$ ;

— при подаче парожидкостной смеси со степенью сухости  $\psi$  — величину  $L_1(c_1 t_1 + \psi r)$ , причем возможно изменение  $\psi$  от 0 до 1;

— при подаче перегретого пара с температурой  $t_n$  — величину  $L_1[c_1 t_1 + r + c_n(t_n - t_1)]$ , где  $c_n$  и  $t_n$  — теплоемкость пара и его температура соответственно.

3. Задача определения минимального флегмового числа  $R_{\min}$  становится более сложной. Дело в том, что при переходе от питания недогретой жидкостью к паровой смеси в случае сохранения рабочего значения  $R$  (положения рабочей линии укрепляющей части колонны) возможно попадание точки пересечения С в нерабочую область над линией равновесия (см. рис. 12.35, д). Поэтому для *каждого* состояния исходной смеси следует предварительно найти *свое* значение  $R_{\min}$  — по точке К

пересечения линии тарелки питания с кривой равновесия (см. рис. 12.35). А затем можно определить рабочее значение флегмового числа и положение рабочей линии укрепляющей части колонны — оно будет *разным* в зависимости от состояния исходной смеси.

На практике может возникнуть задача определения максимально допустимой степени сухости парожидкостной смеси  $\psi_{\max}$  при заданном рабочем значении  $R$ . Решение задачи ясно из рис. 12.35, *д*: по точке К (она соответствует значению  $R_{\min}$ ) и точке М находят точку N; из  $x_N = x/E$  рассчитывают  $E = 1 - \psi$  и далее  $\psi = \psi_{\max}$ .

Более просто и наглядно все эффекты и особенности процесса ректификации в зависимости от состояния исходной смеси выявляются при использовании энтальпийной диаграммы (см. разд. 12.8).

### 12.7.6. Некоторые особенности работы ректификационных колонн

Ниже рассмотрены некоторые специфические аспекты функционирования ректификационных установок.

Ранее рассматривалась работа колонны в *адиабатных* условиях. Такие условия подразумевают хорошую ее *изоляцию*, дабы свести к минимуму потери теплоты в окружающую среду и затраты энергии в кипятильнике. Но ведь наличие теплопотерь приводит к частичной конденсации поднимающихся по колонне паров смеси, а значит — к увеличению (сверху вниз) потока флегмы. Это сопровождается повышением чистоты продуктов. Такой эффект в свое время послужил поводом к *ошибочной* рекомендации *снять изоляцию* с ректификационной колонны. Ошибочность легко обосновать следующим образом. В кипятильнике придется испарять весь возросший поток флегмы, хотя в верхних зонах колонны ее поток меньше. Но чистота продуктов была бы еще выше, если бы большой поток флегмы шел по всей колонне, а не только в нижней ее части. И если уж решено пойти на дополнительные затраты теплоты в кипятильнике, то резонно дать большой (полный) поток флегмы *по всей высоте колонны*, а саму колонну заизолировать самым тщательным образом.

В ряде случаев серьезной проблемой при осуществлении процессов ректификации может стать организация (получение) флегмы. С этим встречаются, когда выходящие из колонны пары имеют низкую температуру конденсации (скажем, ниже  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  или даже ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); тогда нельзя воспользоваться дешевыми и доступными теплоносителями — холодной водой или атмосферным воздухом. Если при этом температура конденсации паров не очень низка (на  $20\text{—}50$  градусов ниже нуля), то используют два основных приема.

Первый заключается в применении для конденсации паров в конденсаторе какого-либо низкотемпературного хладагента (аммиак, холодильные смеси — см. разд. 21.2.7). Второй — в повышении рабочего давления, а с ним и температуры конденсации паров, так что становится возможным использовать воду или воздух.

Например, ректификации подвергается пропан-бутановая смесь. При атмосферном давлении температура конденсации паров, выходящих сверху из колонны, заметно ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс ведут под давлением  $10\text{—}20\text{ ат}$  ( $1\text{—}2\text{ МПа}$ ); при таком давлении температура конденсации выходящих сверху паров составляет  $50\text{—}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что позволяет для их конденсации использовать холодную воду.

Проблема организации флегмы существенно усложняется, если рабочая температура процесса и температура конденсации паров значительно ниже нуля

(например, на уровне  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; встречаются промышленные процессы, где она еще ниже). В этих случаях приходится прибегать к специальным (как правило, весьма энергоемким) методам; один из них рассмотрен в разд. 21.3.7.

## 12.8. РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭНТАЛЬПИЙНОЙ ДИАГРАММЫ

В предыдущих разделах рассматривалась ректификация смесей, состоящих из компонентов с равными (близкими) *мольными* теплотами парообразования. На практике встречаются смеси компонентов с близкими *массовыми* теплотами парообразования (например, углеводороды одного гомологического ряда, содержащиеся в нефти) — тогда расчет ведут с помощью диаграмм  $a'-a$  и  $t-a, a'$ . При разделении смесей компонентов, у которых *мольные* или *массовые* теплоты испарения сильно различаются (скажем, на 20% — цифра зависит от требуемой точности расчетов), потоки пара  $D$  и флегмы  $L$  уже *нельзя принимать постоянными* по высоте укрепляющей и отгонной частей колонны. Соответственно усложняются материальные балансы, а рабочие линии — уравнения типа (12.17) и (12.20) — перестают быть прямыми. Построение кривых рабочих линий сопряжено с большими трудностями: здесь необходимо учитывать изменение энтальпий пара ( $h$ ) и жидкости ( $i$ ) с изменением их составов. В этом случае переходят к энтальпийным диаграммам (см. рис. 12.7), представление о которых дано в разд. 12.2.4.

Ниже изложен метод расчета процесса ректификации с помощью энтальпийной диаграммы  $i, h-a, a'$  (в равной мере вместо массовых концентраций  $a, a'$  могут быть использованы мольные —  $x$  и  $y$ ). В этой связи построение кривых  $i(a)$  и  $h(a')$  рассмотрим более подробно.

Зависимость энтальпии кипящей при температуре  $t$  жидкости от ее состава —  $i(a)$  — можно, базируясь на теплоемкости смеси, представить в виде:

$$i = ct = [ac_A + (1 - a)c_B]t, \quad (a)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  — теплоемкости чистых компонентов при температуре кипения  $t$  смеси, содержащей  $a$  массовых долей НКК. Аддитивный расчет теплоемкости смеси (выражение в квадратных скобках), строго говоря, является приближенным; более точный расчет требует учитывать теплоту смешения компонентов.

Поскольку температура кипения ВКК ( $t_B$ ) больше, чем НКК ( $t_A$ ), то  $i_B = c_B t_B$ , как правило, превышает  $i_A = c_A t_A$  (различие в теплоемкостях  $c_B$  и  $c_A$  обычно невелико). При точном расчете кривой  $i(a)$  надо учитывать нелинейное изменение температуры кипения смеси с концентрацией, теплоту смешения, а также изменение теплоемкостей с температурой. Чаше всего кривая  $i-a$  имеет вид, представленный на рис. 12.7.

**Энтальпия насыщенного пара  $h$**  определенного состава при температуре конденсации рассчитывается как сумма энтальпии кипящей жидкости  $c't'$  и теплоты парообразования  $r'$ , взятых при концентрации НКК в паре ( $a'$ ). Температура кипения жидкости  $t'$  определяется при концентрации  $a'$  по кривой  $t(a)$  так же, как в тепловом расчете процесса простой дистилляции при вычислении энтальпии пара. Наиболее точные значения  $c'$  и  $r'$  дает эксперимент; при отсутствии экспериментальных данных эти величины рассчитывают по аддитивности:

$$h = c't' + r' = [a'c_A + (1 - a')c_B]t' + (a'r_A + (1 - a')r_B) . \quad (6)$$

Форма кривой  $h-a'$  в наибольшей степени зависит от соотношения и изменения с температурой величин  $r_A$  и  $r_B$ .

Напомним (разд. 12.2.4): равновесные концентрации НКК в жидкости и паре лежат на концах изотерм, которые строятся с помощью диаграммы  $t - a, a'$  (см. рис. 12.7).

В энтальпийной диаграмме предстоит построить теоретические тарелки, не используя понятие о рабочих линиях, т.е. иным путем устанавливая связь между сопряженными концентрациями компонента А в жидкости и паре. С этой целью составим материальные и тепловые балансы за единицу времени для пространственных контуров, проходящих через произвольные сечения колонны. Сделаем это *раздельно* для укрепляющей и отгонной частей, так как потоки фаз в них различны из-за подачи на тарелку питания потока исходной смеси  $L_1$ . Напомним, что в гл.11 установление связи между сопряженными составами газовой и жидкой фаз (при наличии трех компонентов в каждой из них) привело к понятию **полюса** — некоторой общей для всех сечений точки, которая лежит на линии (луче), соединяющей сопряженные составы контактирующих фаз.

Анализ процесса будем вести применительно к непрерывной ректификации **со ступенчатым контактом фаз**, полагая сначала, что искомая смесь подается в колонну при температуре кипения.

#### *Укрепляющая колонна*

Обозначим для *произвольного* сечения укрепляющей колонны (рис. 12.36):  $D$  — поток пара,  $a'$  — концентрация НКК в паре,  $h$  — энтальпия пара,  $L$  — поток жидкости,  $a$  — концентрация НКК в жидкости,  $i$  — ее энтальпия. В верхнем сечении колонны имеем соответственно: для пара —  $D_v$ ,  $a'_v$  и  $h_v$ , для жидкости —  $L_v$ ,  $a_v$  и  $i_v$ . Используем некоторые фрагменты анализа, рассмотренного в разд.12.6, оперируя *массовыми* концентрациями, потоками и энтальпиями.

Составим материальный баланс для контура  $K_1$  (см. рис.

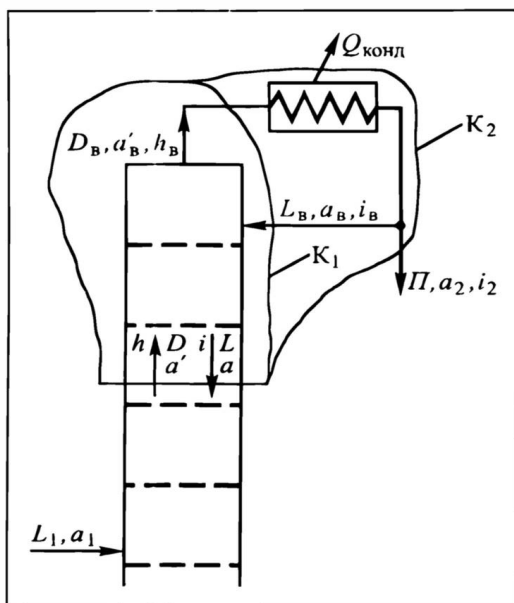


Рис.12.36. Схема и обозначения потоков в укрепляющей части колонны

12.36) по общим потокам фаз:

$$D + L_B - D_B - L = 0;$$

отсюда

$$D - L = D_B - L_B.$$

Поскольку для непрерывно работающей колонны потоки  $D_B$  и  $L_B$  фиксированы, а сечение выбрано произвольно, то разность массовых расходов пара и жидкости для *любого* сечения колонны есть величина постоянная:

$$D - L = D_B - L_B = \text{idem.} \quad (\text{в})$$

Иными словами: массовые потоки пара и жидкости могут меняться по высоте колонны, но их разность в каждом сечении — одна и та же.

Материальный баланс для того же контура  $K_1$  по потокам компонента А:

$$Da' + L_B a_B - D_B a'_B - La = 0;$$

отсюда

$$Da' - La = D_B a'_B - L_B a_B. \quad (\text{г})$$

Правая часть равенства (г) равна некоторой конкретной величине; следовательно, и *разность* потоков компонента А в паре ( $Da'$ ) и в жидкости ( $La$ ) — неизменна, хотя сами потоки  $Da'$  и  $La$  переменны по высоте колонны:

$$Da' - La = D_B a'_B - L_B a_B = \text{idem.} \quad (\text{г}')$$

Выражения типа (в), (г') характерны вообще для противоточных массообменных процессов (например, для абсорбции при постоянных потоках фаз — см. разд. 11.5.4).

Поделив друг на друга левые части выражений (г') и (в), получим одинаковую для *любого* сечения величину

$$\frac{Da' - La}{D - L} = \text{idem},$$

имеющую размерность и смысл некоторой массовой концентрации компонента А. Обозначим:

$$\frac{Da' - La}{D - L} \equiv a_s^B. \quad (\text{д})$$

*Тепловой баланс* для контура  $K_1$  (см. рис. 12.36) за единицу времени в отсутствие потерь теплоты в окружающую среду записывается в виде:

$$Dh + L_B i_B - D_B h_B - Li = 0.$$

Отсюда

$$Dh - Li = D_B h_B - L_B i_B = \text{idem}. \quad (\text{е})$$

Значит, разности энтальпий парового и жидкостного потоков для *любого* сечения адиабатной колонны — одинаковы.

Очевидно, что соотношение

$$\frac{Dh - Li}{D - L} \equiv i_s^B, \quad (\text{ж})$$

имеющее размерность и смысл энтальпии, также одинаково для *любого* сечения колонны.

Две координаты  $a_s^B$  и  $i_s^B$  определяют в поле диаграммы  $i, h - a, a'$  (рис. 12.37) некую точку, характерную для *любого* сечения колонны (в рассматриваемом случае — укрепляющей). Эту точку назовем полюсом  $S^B$  ( $a_s^B$ ,  $i_s^B$ ) укрепляющей части колонны.

Для построения полюса  $S^B$  необходимо уметь определять  $a_s^B$  и  $i_s^B$  через известные исходные или заданные (требуемые) величины. Найдем постоянные по высоте колонны разности  $D - L$ ,  $Da' - La$  и  $Dh - Li$  из материальных и теплового балансов контура  $K_2$  (см. рис. 12.36).

Материальный баланс по массовым потокам фаз

$$D - L - \Pi = 0$$

дает

$$D - L = \Pi. \quad (\text{з})$$

Материальный баланс по массовым потокам компонента А

$$Da' - La - \Pi a_2 = 0$$

приводит к равенству

$$Da' - La = \Pi a_2. \quad (\text{и})$$

Рис. 12.37. Верхний полюс  $S^B$  в энтальпийной диаграмме

Тепловой баланс для того же контура  $K_2$  имеет вид:

$$Dh - Li - \Pi i_2 - Q_{\text{конд}} = 0.$$

Отсюда

$$Dh - Li = \Pi i_2 + Q_{\text{конд}} \quad (\kappa)$$

Подставляя (з) и (и) в (д), находим:

$$a_s^B = \frac{Da' - La}{D - L} = \frac{\Pi a_2}{\Pi} = a_2. \quad (12.32)$$

Таким образом, для верхней (укрепляющей) части колонны абсцисса  $a_s^B$  полюса равна концентрации компонента А в дистилляте  $a_2$ .

Согласно выражению (ж), с учетом (к) и (з) получаем:

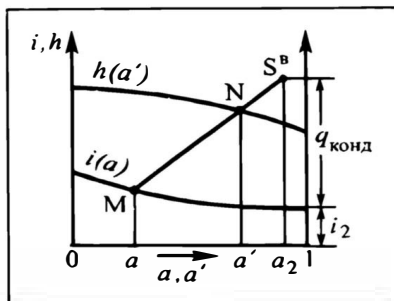
$$i_s^B = \frac{\Pi i_2 + Q_{\text{конд}}}{\Pi} = i_2 + \frac{Q_{\text{конд}}}{\Pi} = i_2 + q_{\text{конд}}. \quad (12.33)$$

Значит, ордината  $i_s^B$  полюса для укрепляющей части колонны равна сумме энтальпии получаемого дистиллята и удельного (в расчете на 1 кг дистиллята) потока теплоты, отводимой в конденсаторе ( $q_{\text{конд}} \equiv Q_{\text{конд}}/\Pi$ ).

Итак, полюс укрепляющей колонны  $S^B$  имеет координаты  $a_2$  и  $i_2 + q_{\text{конд}}$  (см. рис. 12.37). Абсцисса полюса  $a_2$  задана; ординату найдем по (12.33), если определим  $q_{\text{конд}}$ , поскольку энтальпия кипящего дистиллята  $i_2$  при его составе  $a_2$  известна — она отсчитывается по диаграмме или вычисляется по формуле (а).

Подчеркнем: материальные балансы (в), (г) и (е) характеризуют некоторое (произвольное) сечение, значит, и полюс является характеристикой *этого* сечения и одновременно *каждого* иного сечения колонны. Линия, проведенная через полюс  $S^B$  и пересекающая энтальпийные кривые  $h(a')$  и  $i(a)$ , называется **лучом**. Абсциссы точек пересечения луча с линиями  $h(a')$  и  $i(a)$  дают **сопряженные** (характерные для некоторого сечения колонны) **составы жидкости (а) и пара (а')**.

Проведем из полюса некий луч  $S^B N M$  (см. рис. 12.37). Точка пересечения  $N$  соответствует составу пара  $a'$ , а точка  $M$  — сопряженному составу жидкости  $a$ . В соответствии с выражениями (з) и (и) **поток дистиллята  $\Pi$**  получается при вычитании потока жидкости  $L$  из потока пара  $D$ , а **поток компонента А с дистиллятом ( $\Pi a_2$ )** — при вычитании потока компонента А в жидкости ( $La$ ) из потока компонента А в паре ( $Da'$ ). Поэтому,



применяя правило рычага II рода (см. разд. 10.2.4) с опорой в точке  $S^B$ , можно найти отношение массовых расходов жидкости и пара в рассматриваемом сечении:

$$\frac{L}{D} = \frac{a_2 - a'}{a_2 - a}.$$

Отношение разностей концентраций заменим равнозначным отношением отрезков  $NS^B$  и  $MS^B$ , так что

$$\frac{L}{D} = \frac{NS^B}{MS^B}. \quad (12.34)$$

Очевидно, что при другой концентрации компонента А в жидкости (в другом сечении колонны) с помощью соответствующего луча получим другой сопряженный с нею состав пара и *иное* соотношение потоков жидкой и паровой фаз  $L/D$ . В любом случае для укрепляющей части колонны  $L/D < 1$ .

Расчет величины  $q_{\text{конд}}$ , необходимой при построении полюса  $S^B$ , требует предварительного рассмотрения метода определения числа теоретических тарелок, достаточного для концентрирования исходной смеси от  $a_1$  до  $a_2$ .

При полной конденсации паров, выходящих из колонны, получаем конденсат *того же* состава (применительно к рис. 12.36  $a_B' = a_B = a_2$ ). Следовательно, верхнему сечению колонны  $I - I'$  отвечает *вертикальный луч*  $I - I'$  (рис. 12.38). Уходящая с первой (самой верхней) *теоретической тарелки* жидкость находится в *равновесии* с паром состава  $a_2$ . Для отыскания этого состава жидкости (точка 2) проводим изотерму  $I' - 2$ . Луч, проходящий через точку 2, пересекает линию  $h(a')$  в точке  $2'$ . Сечение  $2 - 2'$  характеризуется сопряженными составами жидкости и пара. Пару состава  $2'$  отвечает равновесная (на общей изотерме  $2' - 3$ ) концентрация НКК в жидкости (точка 3). Снова проводим луч  $3 - 3'$  с получением сопряженного пара (точка  $3'$ ) — и так до тех пор, пока очередная изотерма не пройдет через точку И (или левее нее). Требуемое число теоретических тарелок определяется по количеству проведенных изотерм, а крайний левый луч соответствует сечению подачи жидкости (тарелке питания).

Из рис. 12.38 видно, что при фиксированных  $a_1$  и  $a_2$  число теоретических тарелок зависит от ординаты ( $i_2 + q_{\text{конд}}$ ) точки  $S^B$ . Поскольку  $i_2$  определено свойствами жидкой смеси, то на положение полюса  $S^B$  можно воздействовать за счет изменения  $q_{\text{конд}}$ . При увеличении  $q_{\text{конд}}$  полюс  $S^B$  перемещается вверх; тогда потребуется меньшее число теоретических тарелок. Наоборот, при уменьшении  $q_{\text{конд}}$  число теоретических тарелок увеличивается.

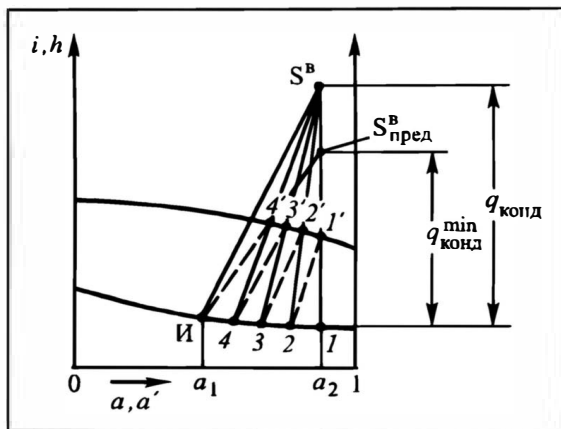


Рис. 12.38. Построение теоретических тарелок в укрепляющей колонне

Если полюс  $S^B$  сместится в точку пересечения продолжения изотермы И—4' с вертикалью  $a_2 = \text{const}$ , то луч совпадет с изотермой, и число теоретических тарелок устремится к бесконечности. Отвечающая этому предельному положению полюса ( $S^B_{\text{пред}}$ ) ордината определяется как  $i_2 + q_{\text{конд}}^{\min}$ ; здесь  $q_{\text{конд}}^{\min}$  — минимальный удельный теплоотвод в конденсаторе, он соответствует минимальному флегмовому числу  $R_{\min}$  при расчете числа теоретических тарелок в диаграмме  $y-x$ .

Бесконечному флегмовому числу отвечает  $q_{\text{конд}} \rightarrow \infty$ . При этом лучи вертикальны, а число тарелок — минимально.

Следуя общему подходу, при определении оптимального значения  $q_{\text{конд}}$  необходимо  $q_{\text{конд}}^{\min}$  умножить на коэффициент избытка  $\sigma$  (в данном случае это избыток теплоотвода в конденсаторе по сравнению с минимально необходимым):

$$q_{\text{конд}} = \sigma q_{\text{конд}}^{\min}. \quad (12.35)$$

Величину коэффициента избытка  $\sigma$  выбирают как обычно — на основании технико-экономического расчета.

Полный поток теплоты, отводимой в конденсаторе, согласно определению  $q_{\text{конд}}$ , составляет

$$Q_{\text{конд}} = q_{\text{конд}} \Pi. \quad (12.36)$$

#### Отгонная колонна

Отгонная колонна отличается от укрепляющей увеличением потока жидкости за счет подачи кипящей исходной смеси на тарелку питания:  $L' = L + L_1$ , причем  $L' > D$ .

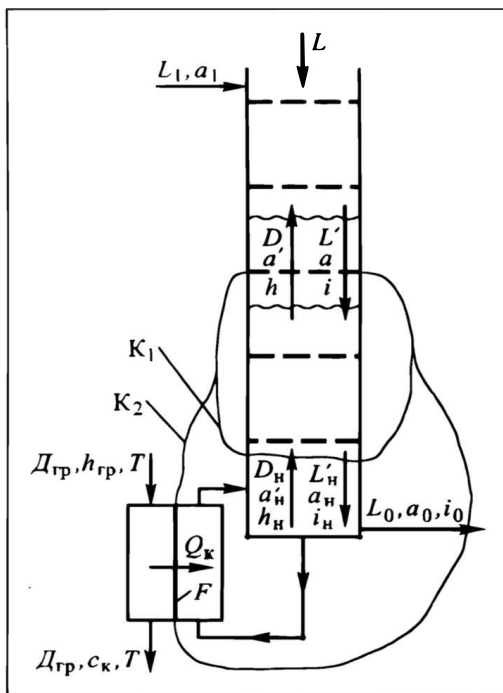


Рис. 12.39. Схема и обозначения потоков в отгонной части колонны

Для определения разности потоков жидкости  $L'$  и пара  $D$  в отгонной колонне составим материальный баланс *по массовым потокам фаз* для контура  $K_1$  (рис. 12.39), охватывающего нижнюю часть колонны до произвольного сечения:

$$L' + D_{\text{н}} - L'_{\text{н}} - D = 0.$$

Отсюда

$$L' - D = L'_{\text{н}} - D_{\text{н}}.$$

Поскольку потоки  $D_{\text{н}}$  и  $L'_{\text{н}}$  фиксированы, а сечение выбрано *произвольно*, то разность массовых расходов жидкости и пара одинакова для *любого* сечения колонны:

$$L' - D = L'_{\text{н}} - D_{\text{н}} = \text{idem.} \quad (\text{л})$$

Иными словами, массовые потоки жидкости и пара могут меняться по высоте отгонной колонны, но их разность в *каждом* сечении — одна и та же.

Материальный баланс для того же контура  $K_1$  *по массовым потокам компонента А*:

$$L'a + D_{\text{н}}a'_{\text{н}} - L'_{\text{н}}a'_{\text{н}} - Da' = 0;$$

отсюда

$$L'a - Da' = L'_{\text{н}}a'_{\text{н}} - D_{\text{н}}a'_{\text{н}}.$$

Правая часть этого равенства равна некоторой конкретной величине; следовательно, и разность в потоках компонента А в жидкости ( $L'a$ ) и в паре ( $Da'$ ) есть величина неизменная, хотя сами потоки  $L'a$  и  $Da'$  — переменны по высоте колонны:

$$L'a - Da' = L_n'a_n - D_n'a_n = \text{idem.} \quad (\text{м})$$

Поделив друг на друга левые части выражений (м) и (л), получим одинаковую для *любого* сечения отгонной колонны величину

$$\frac{L'a - Da'}{L' - D} = \text{idem,}$$

имеющую размерность и смысл некоторой массовой концентрации компонента А. Обозначим

$$\frac{L'a - Da'}{L' - D} \equiv a_s^H. \quad (\text{н})$$

*Тепловой баланс* для контура  $K_1$  (рис. 12.39) за единицу времени в отсутствие потерь теплоты в окружающую среду записывается в виде:

$$L' i + D_n h_n - L_n i_n - D h = 0,$$

откуда

$$L' i - D h = L_n i_n - D_n h_n = \text{idem.} \quad (\text{о})$$

Значит, разности энтальпий жидкостного и парового потоков для *любого* сечения адиабатной колонны одинаковы по высоте отгонной колонны.

Очевидно, что отношение

$$\frac{L' i - D h}{L' - D} \equiv i_s^H, \quad (\text{п})$$

имеющее размерность и смысл энтальпии, также одинаково для *любого* сечения колонны.

Две координаты  $a_s^H$  и  $i_s^H$  определяют в поле диаграммы  $i, h$  —  $a, a'$  некую точку, характерную для *любого* сечения отгонной части колонны. Она получила название **полюса**  $S^H$  ( $a_s^H$ ,  $i_s^H$ ) отгонной (нижней) части колонны.

Для построения полюса  $S^H$  (рис. 12.40) необходимо выразить  $a_s^H$  и  $i_s^H$  через исходные или заданные (требуемые) величины. Найдем постоянные разности  $L' - D$ ,  $L'a - Da'$  и  $L'i - D h$  из материальных и теплового балансов для контура  $K_2$  (см. рис. 12.39).

**Материальный баланс по массовым потокам фаз**

$$L' - D - L_0 = 0$$

дает:

$$L' - D = L_0. \quad (\text{р})$$

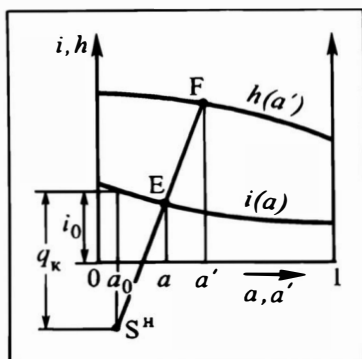


Рис. 12.40. Нижний полюс  $S^H$  в энтальпийной диаграмме

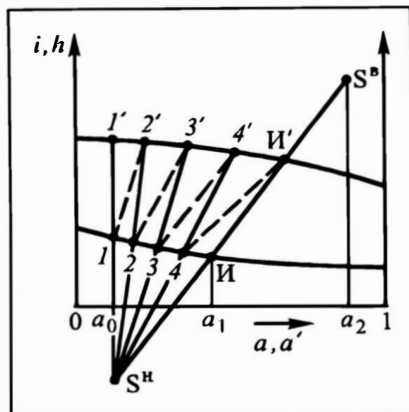


Рис. 12.41. Построение числа теоретических тарелок в отгонной колонне

Материальный баланс по массовым потокам компонента А

$$L'a - Da' - L_0a_0 = 0$$

приводит к равенству

$$L'a - Da' = L_0a_0. \quad (c)$$

Тепловой баланс для того же контура  $K_2$  имеет вид:

$$L' i + Q_k - Dh - L_0i_0 = 0,$$

откуда

$$L' i - Dh = L_0i_0 - Q_k. \quad (т)$$

Подставляя (с) и (р) в (н), находим:

$$a_s^H = \frac{L'a - Da'}{L' - D} = \frac{L_0a_0}{L_0} = a_0. \quad (12.37)$$

Таким образом, для нижней (отгонной) части колонны абсцисса  $a_s^H$  полюса равна концентрации компонента А в кубовом остатке  $a_0$ .

Согласно выражению (п), с учетом (т) и (р) получаем:

$$i_s^H = \frac{L'i - Dh}{L' - D} = \frac{L_0i_0 - Q_k}{L_0} = i_0 - \frac{Q_k}{L_0} = i_0 - q_k. \quad (12.38)$$

Значит, ордината  $i_s^H$  полюса отгонной части колонны равна разности энтальпии кубового остатка и удельного (в расчете на 1 кг кубового остатка) теплоподвода в кипяtilьнике ( $q_k \equiv Q_k/L_0$ ).

Итак, полюс отгонной колонны  $S^H$  имеет координаты  $a_0$  и  $i_0 - q_k$  (см. рис. 12.40). Как правило,  $q_k > i_0$ , так что нижний полюс  $S^H$  располагается ниже оси абсцисс (см. рис. 12.40). Полюс  $S^H$  относится к любому сечению отгонной колонны. Луч,

проведенный в диаграмме из точки  $S^H$ , пересекает линии  $i(a)$  и  $h(a')$  в точках Е и F, абсциссы которых являются сопряженными (в некотором сечении) концентрациями компонента А в жидкости  $\overline{a}$  и в паре  $(a')$ . Отношение отрезков  $\overline{S^H F} / \overline{S^H E}$  характеризует отношение  $L'/D$  (доказательство этого соотношения идентично приведенному выше для укрепляющей колонны). Очевидно, что в случае отгонной колонны отношение  $L'/D = \overline{S^H F} / \overline{S^H E} > 1$ .

Число теоретических тарелок в отгонной колонне определяется, как и для укрепляющей колонны, путем поочередного построения изотерм и лучей, но уже в диапазоне концентраций от  $a_0$  до  $a_1$  (рис. 12.41). Вертикальный луч  $1-1'$  характеризует нижнее сечение колонны (в предположении об отсутствии разделяющего действия куба). Через точку 1 проводим изотерму  $1-2'$  (штриховая линия); луч  $S^H-2'$ , проведенный через точку  $2'$  (состав пара), дает точку 2 (сопряженный состав жидкости). Далее — снова изотерма  $2-3'$ , луч  $S^H-3'$  с получением точки 3 и т.д. — пока очередная изотерма не пересечет крайний луч, проходящий через сечение питания ИИ' (или попадет точно в точку И'). Число изотерм соответствует числу теоретических тарелок.

Крайний правый луч отгонной колонны, связывающий сопряженные концентрации в жидкости  $a_1$  и в паре  $a_1'$  на тарелке питания, совпадает с крайним левым лучом укрепляющей колонны, также связывающей сопряженные концентрации на этой тарелке. Поэтому для получения нижнего полюса  $S^H$  достаточно лишь продолжить прямую  $S^H И$  до пересечения с вертикалью  $a_0$ .

По найденному с помощью диаграммы (рис. 12.42) отрезку  $q_k$  находят необходимый тепловой поток в кипятильнике:

$$Q_k = q_k L_0. \quad (12.39)$$

В целях сопоставления различных режимов процесса удобно оперировать удельными теплотами (в расчете на 1 кг исходной смеси) в конденсаторе  $q_{\text{конд}}^* = Q_{\text{конд}} / L_1 = q_{\text{конд}} \Pi / L_1$  и в кипятильнике  $q_k^* = Q_k / L_1 = q_k L_0 / L_1$ . Для нахождения этих величин запишем сначала характерные отношения  $\Pi / L_1$  и  $L_0 / L_1$ . Согласно материальным балансам для всей колонны, эти отношения выражаются формулами типа (12.21) и (12.22). Опирируя здесь массовыми потоками и концентрациями, имеем:

$$\frac{\Pi}{L_1} = \frac{a_1 - a_0}{a_2 - a_0}, \quad \frac{L_0}{L_1} = \frac{a_2 - a_1}{a_2 - a_0}. \quad (y)$$

Заменим отношения разностей концентраций (абсцисс) отношениями соответствующих отрезков

$$\frac{a_1 - a_0}{a_2 - a_0} = \frac{\overline{S^H И}}{\overline{S^H S^B}} = \frac{\Pi}{L_1} \quad \text{и} \quad \frac{a_2 - a_1}{a_2 - a_0} = \frac{\overline{S^B И}}{\overline{S^H S^B}} = \frac{L_0}{L_1}. \quad (ф)$$



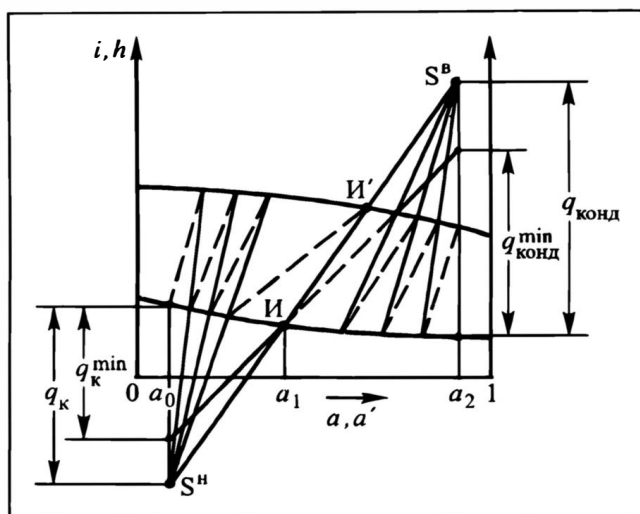


Рис. 12.43. К полному расчету ректификационной колонны непрерывного действия в энтальпийной диаграмме

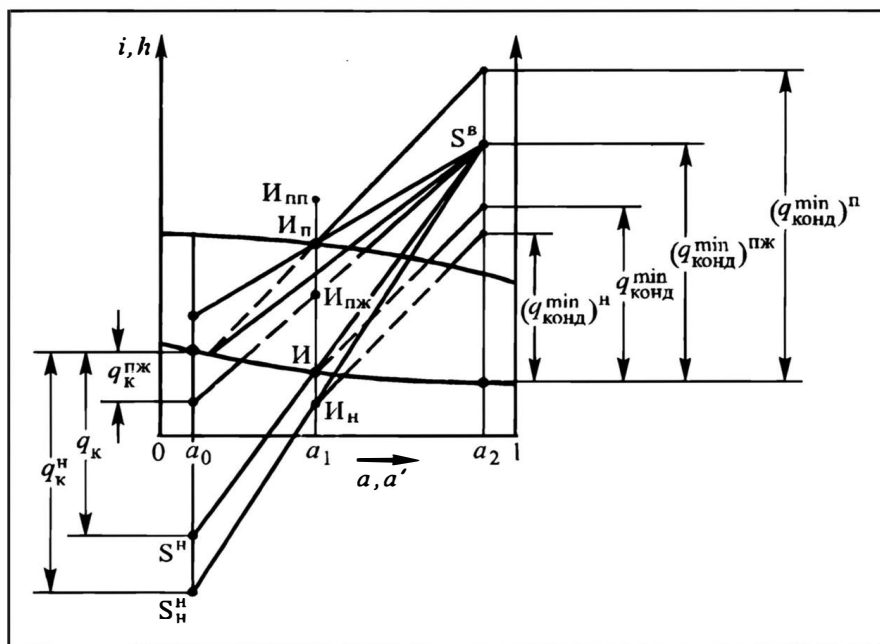


Рис. 12.44. Влияние агрегатного состояния исходной смеси на удельный расход теплоты в кипятыльнике при постоянном удельном теплоотводе в конденсаторе (при фиксированном положении верхнего полюса)

полк  $S^H$  для нижней колонны смещается вниз (точка  $S^H_N$ ). Удельный тепловой поток в кипятильнике  $q_k^H$  в этом случае закономерно возрастает на величину  $(q_k^H - q_k)$ , компенсируя затраты теплоты на подогрев исходной смеси до температуры кипения. Минимальный удельный теплоотвод в конденсаторе при питании колонны *недогретой* исходной смесью  $(q_{\text{конд}}^{\min})^H$  находится по продолжению изотермы, проходящей через точку  $I_H$ , до пересечения с вертикалью  $a_2$ . Эта величина  $(q_{\text{конд}}^{\min})^H$  меньше, чем  $q_{\text{конд}}^{\min}$  для кипящей исходной смеси, так как частично теплота отводится самой недогретой исходной смесью.

При питании колонны *парожидкостной* смесью (точка  $I_{\text{пж}}$  на рис. 12.44) удельный тепловой поток в кипятильнике уменьшается, так как больше теплоты в колонну приносит исходная смесь:  $q_k^{\text{пж}} < q_k$ . Минимальный удельный теплоотвод в конденсаторе при этом, естественно, увеличивается: на рис. 12.44  $(q_{\text{конд}}^{\min})^{\text{пж}} > q_{\text{конд}}^{\min}$ ; пусть он как раз отвечает точке  $S^B$ .

Последнее совпадение означает, что при питании колонны парожидкостной смесью принятый теплоотвод  $q_{\text{конд}}$  является минимальным, а требуемое число теоретических тарелок в этом случае стремится к бесконечности.

При питании колонны *насыщенным* паром (точка  $I_{\text{п}}$ ) и тем более — *перегретым* (точка  $I_{\text{пп}}$ ) величина  $q_k$  уменьшается еще значительнее. В этих случаях (в предыдущем — тоже) возможно уменьшение  $q_k$  до нулевого значения и даже до отрицательного. Это означает, что избыточная теплота должна быть *отведена* в "кипятильнике". При этом луч проходит так, что равновесная концентрация НКК в сечении оказывается меньше сопряженной. Последнее противоречит физическому смыслу процесса и указывает на невозможность такого варианта работы колонны.

**Второй вариант**, базирующийся на установлении минимальных значений  $q_{\text{конд}}$  и  $q_k$ , более обоснован. При подаче исходной смеси состава  $a_1$  через точку  $I_1$ , отвечающую *любому* состоянию этой смеси, проводится секущая (крайний луч укрепляющей или отгонной частей колонны), совпадающая с соответствующей изотермой (рис. 12.45). Точки пересечения секущей с вертикалями  $a_2$  и  $a_0$  дают предельные положения полюсов, отвечающие минимальным удельным тепловым потокам  $q_{\text{конд}}^{\min}$  и  $q_k^{\min}$ . Техничко-экономический расчет позволяет определить рабочие значения тепловых потоков  $q_{\text{конд}}$  и  $q_k$  с помощью коэффициентов типа  $\sigma$  — см. формулу (12.35).

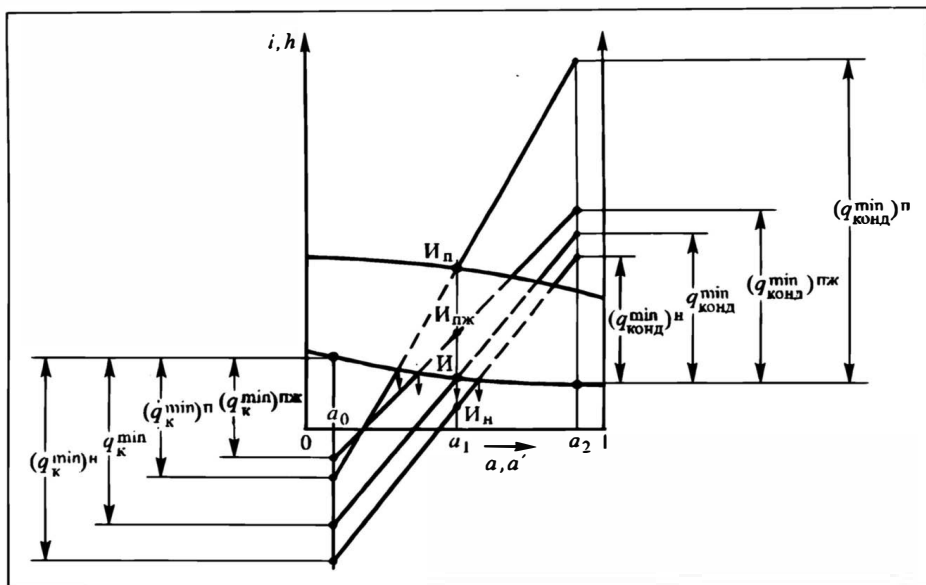


Рис. 12.45. Влияние агрегатного состояния исходной смеси на минимальные значения удельных тепловых потоков в конденсаторе  $q_{\text{конд}}^{\min}$  и в кипятыльнике  $q_{\text{к}}^{\min}$

Из рис. 12.45 следует, что значения минимальных удельных тепловых потоков определяются по положению рабочих лучей для тарелки питания, совпадающих с изотермой для подаваемой исходной смеси. Как правило, чем меньше теплоты несет с собой исходная смесь, тем ниже значение  $q_{\text{конд}}^{\min}$  и выше —  $q_{\text{к}}^{\min}$ . Если изотерма сильно изменяет свое направление, то возможны исключения из этого правила. Так, на рис. 12.45 показано, что в случае питания паром (точка И<sup>п</sup>) значения  $q_{\text{к}}^{\min, п} > q_{\text{к}}^{\min, пж}$ . Кроме того, из рис. 12.45 видно, что составы жидкости на тарелке питания (абсциссы точек пересечения крайних лучей с кривой  $i-a$ ) отличаются от состава исходной смеси; они совпадают только в случае подачи исходной смеси при температуре кипения.

### Общая последовательность расчета ректификационной колонны

Последовательность расчета колонны непрерывного действия (проиллюстрируем ее на примере питания колонны кипящей исходной смесью) такова:

- строят диаграммы  $t-a, a'$  и  $i, h-a, a'$ ;
- из точки И исходной смеси ( $a_1, i_1$ ) проводят изотерму до

пересечения с вертикалью  $a_2$ ; определяют  $q_{\text{конд}}^{\min}$  (см. рис. 12.43)

как ординату точки пересечения за вычетом  $i_2$ ;

— проводят технико-экономический расчет (или пользуются практическими рекомендациями) и устанавливают значение коэффициента избытка  $\sigma$ ;

— рассчитывают  $q_{\text{конд}}$  по (12.35) и находят положение верхнего полюса  $S^в$  (см. рис. 12.43);

— продолжают луч  $S^вИ$  до пересечения с вертикалью  $a_0$  и фиксируют точку нижнего полюса  $S^н$  (см. рис. 12.43);

— определяют (из диаграммы рис. 12.43) значение  $q_k$ ;

— строят (предпочтительно — из точки питания И) число теоретических тарелок в отгонной и укрепляющей частях колонны, отсчитывая их по числу изотерм (как показано на рис. 12.38 и 12.41); далее находят (с помощью КПД тарелки) число реальных тарелок;

— рассчитывают полную тепловую нагрузку конденсатора ректификационной колонны по формуле (12.36):  $Q_{\text{конд}} = q_{\text{конд}} \Pi$ ;

— рассчитывают полный тепловой поток в кипятильнике ректификационной колонны по формуле (12.39):  $Q_k = q_k L_0$ .

Рассмотренный выше расчет представляет собой решение задачи *проектирования*. Задача *эксплуатации* решается сложнее (в первую очередь — из-за нелинейности равновесия). Общая ее постановка: при заданных исходных параметрах ( $L_1$ ,  $a_1$ ) и известном числе тарелок требуется определить конечные параметры процесса ( $\Pi$ ,  $a_2$ ,  $L_0$ ,  $a_0$ ). Конкретно: надо найти такое положение полюсов в энтальпийной диаграмме (она для разделяемой смеси известна), чтобы при построении тарелок в диаграмме получилось заданное их число  $n_T$ . Задача решается подбором. Решение несколько облегчается, если принять определенное значение  $q_{\text{конд}}$ ; тогда в ходе поиска решения верхний полюс перемещают эквидистантно линии  $i(a)$ , проверяя для каждого положения полюса число построенных тарелок отдельно в укрепляющей и отгонной частях колонны — до совпадения с заданным  $n_T$ .

Энтальпийную диаграмму в принципе можно использовать также для расчета ректификации с **непрерывным контактом фаз**. Необходимую для этого связь равновесных и сопряженных концентраций (на языке одной из фаз) найти легко; затруднения возникают в связи с переменными потоками фаз при вычислениях чисел единиц переноса.

Продемонстрируем пути решения задачи на примере *укрепляющей* части колонны (рис. 12.46). В нижнем сечении колонны, граничащем с сечением питания, потоки паровой и жидкой фаз обозначим  $D_1$  и  $L_1'$ ; в верхнем, граничащем с конденсатором, —  $D_v$  и  $L_v$ . По колонне потоки  $D$  и  $L$  переменны. Анализ будем вести в терминах и символах паровой фазы.

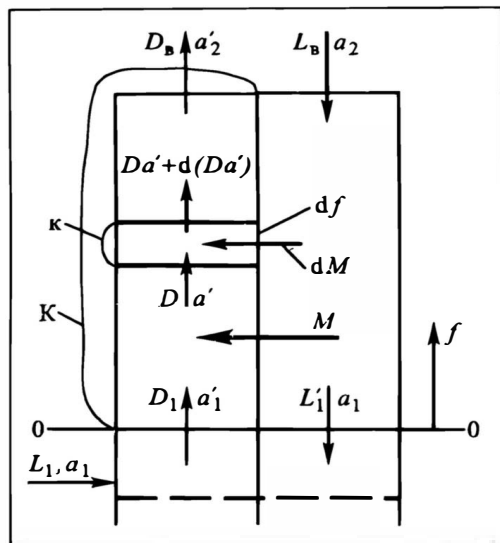
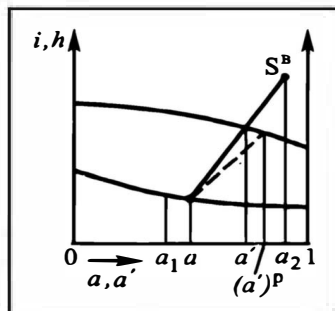


Рис.12.46. К расчету размеров укрепляющей части колонны с непрерывным контактом фаз с помощью диаграммы  $i, h-a, a'$

Рис.12.47. К определению сопряженной ( $a'$ ) и равновесной ( $a'$ )<sup>P</sup> концентраций НКК в паровой фазе



Материальный баланс по НКК в зоне парового потока для всей колонны (контур К)

$$D_1 a_1' + M - D_B a_2' = 0$$

приводит к выражению

$$M = D_B a_2' - D_1 a_1'. \quad (\text{ц})$$

Материальный баланс для элементарной поверхности контакта  $df$  (контур к):

$$Da' + dM - [Da' + d(Da')] = 0$$

дает выражение

$$dM = d(Da'). \quad (\text{ч})$$

Согласно уравнению массопередачи (см. разд. 10.6)  $dM = k_y[(a')^P - a']df$ ; тогда

$$k_y[(a')^P - a']df = d(Da'). \quad (\text{ш})$$

Разделяя переменные в (ш) и интегрируя полученное выражение по всей высоте укрепляющей части колонны ( $a' = a_1'$  и  $D = D_1$  при  $f = 0$ ;  $a' = a_2'$  и  $D = D_B$  при  $f = F$ ), получаем (полагая коэффициент массопередачи  $k_y$  постоянным или усредненным):

$$k_y F = \int_{D_1 a_1'}^{D_B a_2'} \frac{d(Da')}{(a')^P - a'}. \quad (12.40)$$

Для вычисления интеграла необходимо располагать связью между текущими значениями  $D$  и  $a'$ . Она устанавливается из следующих соображений (см. рис. 12.46 и 12.47):

— разность  $D - L$  по всей укрепляющей колонне постоянна, она равна  $D_B - L_B = \Pi$ ;

— отношение  $D/L$  для текущего сечения с концентрацией НКК в жидкости  $a$  и в паре  $a'$  берут по соотношению характерных отрезков луча — см. соотношение (12.34);

— зная разность  $D - L$  и отношение этих величин  $D/L$ , находят  $D$  для текущего значения  $a$ ;

— величину  $(a')^p$  определяют по изотерме, проходящей через точку, отвечающую концентрации  $a$ , сопряженной с  $a'$  (см. рис. 12.47).

Найдя интеграл, по (12.40) рассчитывают необходимую поверхность контакта фаз (например, поверхность насадки) для укрепляющей части колонны.

Если расчет поверхности контакта фаз  $F$  вести по уравнению массопередачи (10.15у), то фигурирующую при этом среднюю движущую силу процесса массопередачи  $\Delta a'_{cp} = \Delta a'_{cp}$  можно найти следующим образом. Домножим на  $\Delta a'_{cp}$  обе части равенства (12.40):

$$k_y F \Delta a'_{cp} = \Delta a'_{cp} \int_{D_1 a_1}^{D_B a_2} \frac{d(Da')}{(a')^p - a'}.$$

Слева — поток переданной массы  $M$ . Подставляя этот поток по (ц), имеем:

$$D_B a_2' - D_1 a_1' = \Delta a'_{cp} \int_{D_1 a_1}^{D_B a_2} \frac{d(Da')}{(a')^p - a'}.$$

Отсюда

$$\Delta a'_{cp} = \frac{D_B a_2' - D_1 a_1'}{\int_{D_1 a_1}^{D_B a_2} \frac{d(Da')}{(a')^p - a'}}. \quad (12.41)$$

Очевидно, что при  $D = \text{const}$  выражение (12.41) приобретает вид, характерный для расчета с помощью числа единиц переноса ЧЕП (см. разд. 10.8).

Аналогичным образом ведется расчет поверхности контакта для отгонной части колонны.

С помощью энтальпийной диаграммы  $i, h - a, a'$  может быть выполнен и расчет ректификационных колонн **периодического действия**, работающих с  $a_2 = \text{const}$  или с  $q_{\text{конд}} = \text{const}$ . Канва расчета здесь общая с изложенной в разд. 12.10 применительно к диаграмме  $y-x$ . Подробно с методами расчета колонн периодического действия в энтальпийной диаграмме можно ознакомиться в специальной литературе по ректификации\*.

\* См., например, [6].

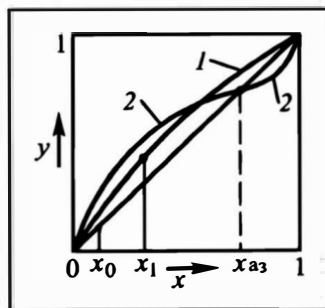
## 12.9. РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА

Для разделения смесей, состоящих из компонентов с близкими температурами кипения и характеризующихся небольшим значением коэффициента относительной летучести  $\alpha_{AB} \equiv \frac{P_A^0}{P_B^0}$  (кривая 1 на рис. 12.48), потребуется большое число тарелок в колонне (или большая высота слоя насадки). При разделении таких смесей велики будут и флегмовые числа (рабочая линия пройдет под линией равновесия, т.е. близко к диагонали), а значит и расход энергии — теплоты в кубе, охлаждающей жидкости в конденсаторе. Еще хуже, если смесь образует азеотроп (кривая 2 на рис. 12.48), — здесь разделение исходной смеси (пусть — состава  $x_1$ ) на практически чистые компоненты методом обычной ректификации становится невозможным (возможно лишь получение одного из компонентов ( $x_0$ ) и смеси, близкой к составу азеотропа  $x_{az}$ ).

Разделение таких смесей может быть облегчено под вакуумом. При этом наряду с увеличением коэффициента относительной летучести  $\alpha$  смещается (по правилу Вревского — см. разд. 12.2) состав азеотропа  $x_{az}$ , иногда вплоть до его исчезновения. Но использование вакуума не всегда существенно повышает  $\alpha$ . Кроме того, его создание и поддержание связано с дополнительной затратой энергии и неизбежными потерями ценных продуктов (или созданием дорогостоящей системы улавливания паров перед вакуум-насосом). Значительно экономичнее методы, основанные на введении в разделяемую смесь дополнительного — "разделяющего" — компонента (агента). Здесь используются два основных технологических подхода, получивших название **экстрактивной** и **азеотропной** ректификации.

Рис. 12.48. Кривые равновесия для трудноразделимых смесей:

1 — при малой относительной летучести компонентов, 2 — при наличии азеотропа в смеси



### Экстрактивная ректификация

Пусть необходимо разделить на достаточно чистые компоненты трудноразделимую бинарную смесь ( $\alpha \rightarrow 1$  или существует азеотроп). К такой смеси добавляют специально подобранный компонент (обычно — труднолетучий), избирательно растворяющий один из компонентов исходной смеси (на-

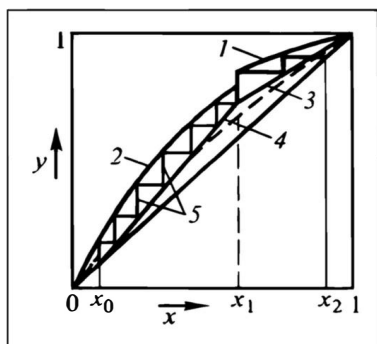


Рис. 12.49. Диаграмма равновесия и построение теоретических ступеней в присутствии экстрагирующего агента:

1 — участок линии равновесия в укрепляющей части колонны, 2 — то же в отгонной части, 3 — рабочая линия в укрепляющей части колонны, 4 — то же в отгонной части, 5 — теоретические тарелки (ступени)

пример, компонент В) и мало растворяющий другой (компонент А). Иными словами, введение в систему третьего компонента заметно понижает упругость паров  $P_B^0$  растворяемого

компонента бинарной смеси, увеличивая тем самым коэффициент относительной летучести:  $\alpha'_{AB} > \alpha_{AB}$  разделяемой смеси. Этот метод ректификации и получил название **экстрактивной ректификации**, а дополнительный компонент — **разделяющего, или экстрагирующего агента**.

Линия равновесия бинарной смеси при наличии разделяющего компонента представлена на рис. 12.49 (сплошная линия) в сравнении с равновесием без него (штриховая линия). Очевидно, что количественный эффект разделяющего компонента при прочих равных условиях определяется его концентрацией в разделяемой смеси. Поэтому в случае непрерывной ректификации на линии равновесия наблюдается скачок концентраций в паровой фазе (в точке с абсциссой  $x_1$ ), обусловленный изменением концентрации экстрагирующего агента в жидкости при подаче в колонну исходной смеси.

К экстрагирующему агенту предъявляется ряд требований помимо избирательного растворения одного из компонентов разделяемой смеси; основные из этих требований следующие:

- он не должен образовывать азеотропов с компонентами исходной смеси (чтобы его можно было без затруднений впоследствии отделить от них с целью его регенерации и получения чистых компонентов);

- он должен существенно отличаться от компонентов исходной смеси по температуре кипения, т.е. быть значительно более труднолетучим, чем ВКК исходной смеси, или (это бывает реже) значительно более легколетучим, чем НКК исходной смеси (что позволяет его выделять без больших энергетических и капитальных затрат).

На рис. 12.50 представлена схема разделения исходной смеси А + В методом экстрактивной ректификации с добавлением *труднолетучего* разделяющего агента С, хорошо растворяющего компонент В. Компонент С подается на одну из верхних тарелок колонны 1 и вместе с флегмой стекает вниз по колонне.

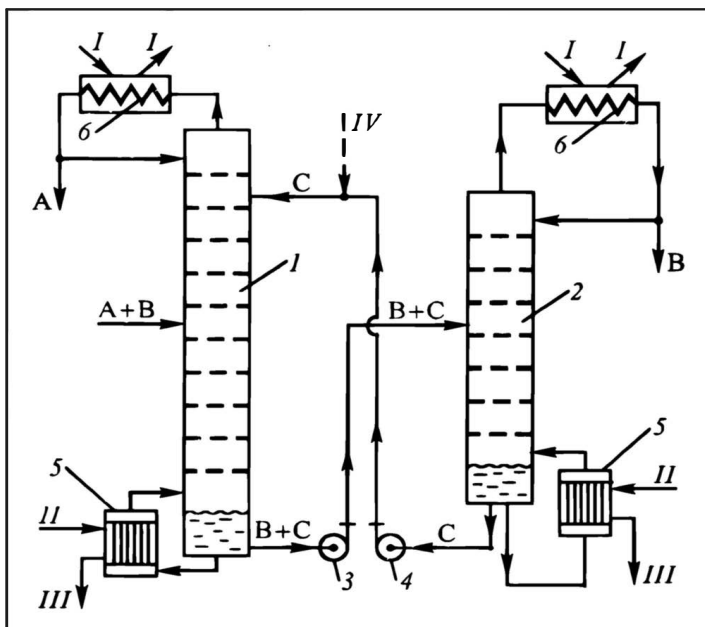


Рис. 12.50. Схема установки для экстрактивной ректификации:

1, 2 — ректификационные колонны, 3, 4 — насосы, 5 — кипятильники, 6 — конденсаторы;

*I* — охлаждающая вода, *II* — греющий пар, *III* — конденсат, *IV* — восполнение потерь экстрагирующего агента

Растворяя в себе компонент В, разделяющий агент С понижает тем самым упругость его паров и способствует разделению А и В. Верхний продукт колонны 1 представляет собой компонент А заданной чистоты, а нижний продукт — смесь В + С. Насосом 3 эта смесь подается в колонну 2, где методом обычной ректификации получают компоненты В (верхний продукт) и С (нижний продукт). При этом колонна 2, как правило, отличается небольшой высотой и работает с небольшим флегмовым числом, поскольку компоненты В и С существенно различаются по температуре кипения (см. второе требование к экстрагирующему агенту). Экстрагирующий агент С насосом 4 подают в колонну 1, замыкая цикл по компоненту С. Результатом работы по такой схеме является разделение исходной смеси А + В на отдельные компоненты А и В, причем некоторые потери разделяющего компонента С с этими продуктами восполняются — см. дополнительный поток *IV*, показанный на схеме штриховой линией.

В том случае, если экстрагирующий агент является легколетучим, т.е. отличается наиболее низкой температурой кипения ( $t_C < t_A$ ), в колонну 1 он подается *снизу*, а выводится вместе с

низкокипящим компонентом А — *сверху*. Высококипящий компонент В отводится снизу колонны 1, а смесь А + С разделяется в колонне 2.

Экстрактивная ректификация является наглядной иллюстрацией тезиса (см. разд. 1.1.3) об *условности* классификаций и подчеркивает отсутствие четких границ между некоторыми разделительными процессами. В самом деле, поскольку речь идет о процессе разделения в системе жидкость—пар, то налицо все признаки ректификационного процесса. Но одновременно происходит преимущественное растворение одного из компонентов разделяемой смеси в экстрагирующем агенте — это характерно для процесса экстракции (см. гл. 13). Наконец, некипящий экстрагирующий агент преимущественно поглощает пары одного из компонентов разделяемой смеси, а это — признак абсорбционного процесса (см. гл. 11). Очевидно, в экстрактивной ректификации присутствуют признаки различных разделительных процессов.

### *Азеотропная ректификация\**

Метод азеотропной ректификации применим как для смесей с малым коэффициентом относительной летучести, так и для азеотропообразующих смесей (в том числе при составах, близких к азеотропному). В отличие от экстрактивной, при *азеотропной* ректификации разделяющий агент С образует с каким-либо компонентом разделяемой смеси азеотроп с иным соотношением компонентов, нежели в исходной смеси, если последняя является азеотропообразующей. В качестве разделяющих агентов могут применяться вещества, образующие **гомоазеотропы** с компонентами А или В (это могут быть азеотропы с минимумом или максимумом температур кипения), либо **гете-роазеотропы**, представляющие собой тройные смеси разделяемых компонентов А и В с разделяющим агентом С. Во всех случаях один из компонентов разделяемой смеси в колонне азеотропной ректификации может быть получен в практически чистом виде.

На рис. 12.51 изображена принципиальная схема установки азеотропной ректификации при работе с разделяющим агентом С, образующим с компонентом А **гомоазеотроп с минимумом температуры кипения**. Разделяющий (азеотропообразующий) агент С подается в колонну 1 *не выше* точки подачи исходной смеси А + В, чаще всего — вместе с исходной смесью. Сверху колонны в виде гомоазеотропа отводятся пары смеси А + С, конденсируемые в конденсаторе 3, а снизу — в качестве кубового остатка — практически чистый компонент В. Гомоазео-

---

\* Азеотропную ректификацию не следует смешивать с ректификацией азеотропообразующих (в частности, азеотропных) смесей, осуществляемой, например, с помощью экстрагирующего агента (см. выше) или при реализации сопряженных процессов в паре колонн, работающих под разными давлениями (см. разд. 24.2.2).

Рис. 12.51. Схема установки для азеотропной ректификации:

1 — колонна для азеотропной ректификации, 2 — узел разделения компонентов А и С, 3 — конденсатор, 4 — кипятильник;

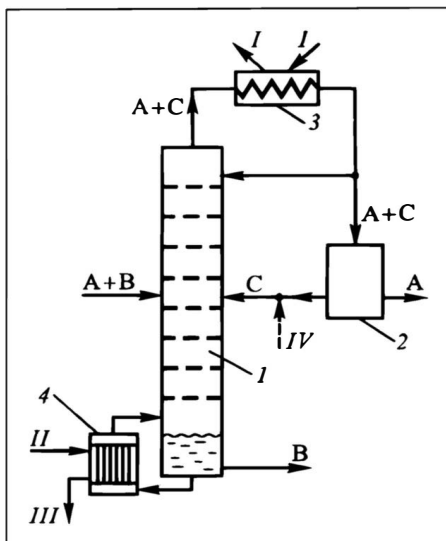
I — охлаждающая вода, II — греющий пар, III — конденсат, IV — восполнение потерь разделяющего агента

троп из колонны азеотропной ректификации подлежит разделению (в особом узле 2 на рис. 12.51) на компонент А необходимой чистоты и разделяющий агент С. Последний вновь возвращается в колонну азеотропной ректификации. Незначительные потери разделяющего агента С с выделенными продуктами А и В восполняются — см. дополнительный поток IV, показанный на схеме штриховой линией.

Заметим, что наиболее сложным и энергоемким в схемах азеотропной ректификации является узел 2 разделения азеотропной смеси. Если разделение последней ведется методом ректификации, то он включает в себя две колонны с сопутствующими аппаратами (см. сноску на с. 1066). Для разделения образующейся азеотропной смеси возможно использование и других разделительных приемов (в схемах сопряженных процессов — см. разд. 24.2).

Аналогичная схема разделения с получением практически чистого компонента А внизу колонны реализуется при образовании гомоазеотропа В + С с температурой кипения смеси *меньшей*, чем температура кипения чистого компонента А. При образовании гомоазеотропов А + С или В + С с *максимумом температуры кипения* они должны отводиться снизу колонны, а второй компонент необходимой чистоты забирается сверху колонны.

Несколько проще разделение смеси А + В с помощью разделяющего агента, образующего гетероазеотроп\*. Последний после его конденсации образует два жидких слоя с *разными* соотношениями разделяемых компонентов в них. Это различие в составах двух слоев сопровождается уменьшением требуемой разделительной способности самой ректификационной колонны (и ее высоты) по сравнению с образованием *гомоазеотропа*. Подчеркнем: температура кипения гетероазеотропа *ниже*, чем у компонентов А и В.



\* Подробнее см. [9].

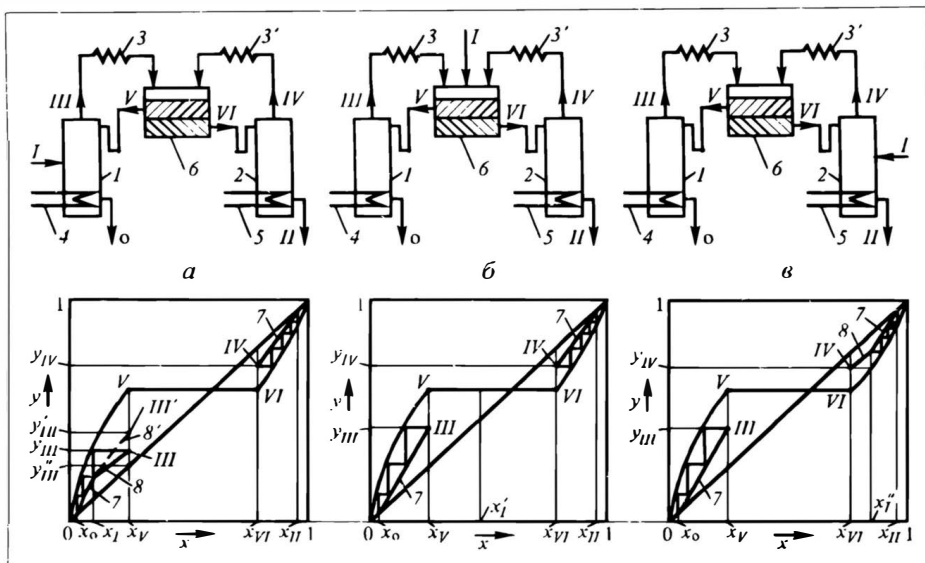


Рис. 12.52. К определению числа теоретических тарелок при гетероазеотропной ректификации:

*a* — подача исходной смеси ( $x_I < x_V$ ) в колонну 1, *б* — подача исходной смеси ( $x_I' > x_{VI}$ ) в колонну 2, *в* — подача исходной смеси ( $x_I' > x_{VI}$ ) в колонну 2.

1, 2 — колонны, 3, 3' — конденсаторы, 4, 5 — кипятильники, 6 — флорентийский сосуд, 7 — рабочие линии отгонных частей колонн, 8, 8' — рабочие линии укрепляющих частей колонн;

*I* — исходная смесь; о, II — кубовые остатки в колоннах 1 и 2 соответственно; III, IV — составы паров из колонн 1 и 2, V, VI — составы равновесных слоев жидкости

Расслаивание и декантацию гетероазеотропной смеси осуществляют во флорентийском сосуде, позволяющем отдельно выводить слой легкой и тяжелой жидкости. Подробнее принципы его работы и гидравлический расчет изложены в разд. 13.2.3.

Возможны различные схемы установок для гетероазеотропной ректификации. На рис. 12.52 представлены некоторые из них; в качестве флегмы здесь используется слой жидкости после расслаивания конденсата во флорентийском сосуде. Исходная смесь A + B (поток *I*) может быть и азеотропообразующей любого состава, в том числе и близкого к азеотропному; она подается в колонну 1. Если соотношение A/B в парах гетероазеотропной смеси больше, чем в исходной, то снизу из этой колонны в качестве кубового продукта отводится высококипящий компонент B с концентрацией компонента A в нем, равной  $x_0$ . Уходящие сверху колонны пары тройного гетероазеотропа конденсируются в конденсаторе 3. Расслоение конденсата происходит во флорентийском сосуде 6; составы равновесных слоев с разными концентрациями компонента A в них ( $x_V$  и  $x_{VI}$ ) от-

личаются от состава отбираемого сверху гетероазеотропа. Это равновесное *расслаивание* наряду с ректификацией дает значительный вклад в *общий процесс разделения* бинарной смеси на чистые компоненты.

Один слой (на рис. 12.52 — верхний, с меньшим содержанием компонента А) возвращается в колонну 1 в качестве флегмы. Второй слой (на схеме — нижний, с большим содержанием компонента А) направляется в колонну 2. Поскольку температура кипения гетероазеотропа меньше, нежели компонента А, то сверху колонны 2 будут уходить пары гетероазеотропа. Они направляются в конденсатор 3' — нередко он *общий* для двух колонн. Снизу колонны 2 отводится продукт А заданной чистоты; последняя зависит от высоты колонны 2, представляющей собой по сути отгонную колонну, в которой из жидкости отгоняется легколетучий гетероазеотроп.

Процесс разделения методом гетероазеотропной ректификации удобно анализировать в диаграмме  $y-x$  с *условно-абсолютными* концентрациями компонента А

в паре  $y = y_A/(y_A + y_B)$  и в жидкости  $x = x_A/(x_A + x_B)$ ; присутствие компонента С учитывается видом диаграмм равновесия.

Обозначим:  $x_I$  — содержание низкокипящего компонента А в исходной смеси;  $x_0$  и  $x_{II}$  — его содержание в кубовых продуктах колонн 1 и 2 соответственно;  $x_V$  и  $x_{VI}$  — концентрации компонента А в равновесных жидких фазах после их расслоения во флорентийском сосуда;  $y_{III}$  и  $y_{IV}$  — составы паров, покидающих колонны 1 и 2.

Заметим: если состав исходной смеси находится в области между  $x_V$  и  $x_{VI}$ , то ее нужно подавать во флорентийский сосуд для разделения на два слоя. Здесь *обе* колонны будут *отгонными* (рис. 12.52, б).

Исходная смесь с концентрацией компонента А  $x_I < x_V$  подается в колонну 1, где разделяется на кубовый остаток ( $x_0$ ) и пары  $y_{III}$ , состав которых зависит от разделяющей способности (флегмового числа и числа тарелок) укрепляющей части колонны 1. При увеличении числа тарелок в укрепляющей части колонны (см. штриховую линию  $\delta'$ ) повышается концентрация компонента А в паре ( $y'_{III} > y_{III}$ ), и рабочей точкой для верхнего сечения будет точка 3' с координатами  $y'_{III}$  и  $x_V$ . Очевидно, что минимальная высота (минимальное число тарелок) укрепляющей части колонны 1 может быть рассчитана из условия получения пара с концентрацией  $y'_{III} = x_V$  (в этом случае при его конденсации возможно образование отдельной капли

второй фазы на поверхности первой). При конденсации паров с концентрацией  $y_{III} > y''_{III}$  получается жидкость, *расслаивающаяся на два слоя*.

Высота колонны 2 зависит от требуемой чистоты компонента А. При этом рабочая линия колонны 2 пересекает диагональ квадрата (диаграмма  $y-x$ ) в точке с абсциссой  $x_{II}$  и имеет угол наклона, тангенс которого равен отношению потоков жидкости и пара.

При концентрации  $x_I' > x_{II}$  содержание НКК (компонента А) в гетероазеотропе меньше, чем в исходной смеси. Поэтому она должна подаваться в колонну 2 (рис. 12.52, в), где в качестве нижнего продукта получается практически чистый компонент А. Сверху колонны 2 отводятся пары состава  $y_{IV}$ . Очевидно, схема "в" здесь совпадает со схемой "а", если в одной из них поменять местами номера колонн и компоненты А и В.

### О солевой ректификации

Иногда в качестве разделяющего агента используют твердые вещества (например, соли), преимущественно растворимые в одном из компонентов разделяемой смеси и потому понижающие его упругость паров. Такой процесс разделения называют **солевой ректификацией\***.

Для выяснения рассматриваемого эффекта применим идеализированную модель с рядом упрощающих допущений. В отсутствие соли коэффициент разделения бинарной смеси обозначим  $\alpha_0 \equiv P_A^0/P_B^0$ . Пусть соль растворяется только в одном из компонентов, например в В; ее мольную абсолютную концентрацию в этом растворе обозначим  $z$ . Тогда концентрация самого компонента В в растворе составит  $(1 - z)$ . Положим, что упругость паров этого компонента следует закону Рауля, т.е. в присутствии соли она равна  $P_B^* = P_B^0(1 - z)$ . В этом случае коэффициент разделения бинарной смеси в присутствии соли запишется так:  $\alpha_* = P_A^0/P_B^* = P_A^0/[P_B^0(1 - z)] = \alpha_0/(1 - z)$ . Отсюда  $\alpha_*/\alpha_0 = 1/(1 - z)$ .

В целях упрощения последующего анализа прологарифмируем полученное соотношение и разложим правую часть в степенной ряд\*\*:

$$\ln \frac{\alpha_*}{\alpha_0} = \ln \frac{1}{1 - z} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} = z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{3} + \dots;$$

здесь  $n$  — индекс суммирования.

\* Краткое изложение процесса солевой ректификации — см. [7], более полное — [28].

\*\* Разложение в ряд различных функций приведено в справочниках по математике, в частности [4].

Поскольку на практике концентрация соли  $z$  исчисляется процентами, т.е. сотыми долями, то вполне можно ограничиться первым членом разложения; тогда в линейном приближении

$$\ln(\alpha^*/\alpha_0) \approx z. \quad (a)$$

Согласно этому выражению коэффициент разделения  $\alpha^*$  возрастает с увеличением концентрации соли  $z$ .

Выражение (a) отвечает идеализированным представлениям; отказ от упрощающих допущений не изменяет качественных эффектов, однако требует количественной корректировки, т.е. введения поправочного множителя  $C^*$ , специфичного для каждой конкретной системы:

$$\ln(\alpha^*/\alpha_0) = C^* z. \quad (б)$$

Выражение (б) подтверждено экспериментально\*.

Подачу соли в ректификационную колонну производят путем ее предварительного растворения в потоке флегмы или исходной смеси, а *регенерацию* — путем выпаривания кубового остатка.

---

При использовании методов экстрактивной, азеотропной и солевой ректификации наиболее трудным является выбор разделяющего компонента. Имеющиеся теоретические подходы\*\* к решению этого вопроса разработаны недостаточно; чаще всего в настоящее время разделяющий компонент выбирают с учетом практических рекомендаций\*\*\*.

## 12.10. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

### 12.10.1. Общие положения

Ректификационные установки периодического действия используются преимущественно в малотоннажных производствах. Установка состоит из дистилляционного куба (часто весьма большого объема), снабженного нагревательными устройствами в виде рубашки, змеевика, трубчатки или выносного теплообменника; колонны с тарелками или насадкой; конденсатора или дефлегматора, а также емкостей для исходной смеси и продуктов, насосов и другого вспомогательного оборудования.

Исходную смесь загружают в куб и подогревают до кипения. Образующийся в кубе пар, поднимаясь по колонне, обогащает-

---

\* См., например, [7, 28].

\*\* Подробнее о выборе разделяющего агента см. [15, 23].

\*\*\* Некоторые практические рекомендации имеются в [7, 15, 19].

ся НКК в результате контакта со стекающей вниз флегмой, которая по мере движения к кубу обогащается ВКК. Пары из колонны D отводят в конденсатор, где они, как и в случае непрерывной ректификации, полностью или частично конденсируются. Часть конденсата L возвращают на орошение в колонну в качестве флегмы, а остальной конденсат П отводят через холодильник в сборник дистиллята (верхнего продукта). Жидкость в кубе постепенно обогащается ВКК, теряя НКК, который уносится паром в колонну, к конденсатору, и выводится с дистиллятом. После достижения заданного состава кубовой жидкости (что можно установить по температуре кипения) ее сливают, а в куб загружают новую порцию исходной смеси, и операция повторяется.

Таким образом, колонна работает в режиме укрепляющей части, роль отгонной части играет куб.

Технологическая задача периодической ректификации может формулироваться по-разному. Ниже рассмотрены лишь некоторые из постановок задачи.

Заметим (это существенно для последующего анализа), что масса жидкости в кубе в случае периодических процессов, как правило, значительно превышает ее массу, находящуюся на тарелках (или в слое насадки) ректификационной колонны. Кроме того, принято, что изменения (перестройка, *релаксация*) концентраций и температур на тарелках колонны вполне успевают за сравнительно медленным течением процесса.

Процессы периодической ректификации проводят в двух основных режимах: с получением *дистиллята постоянного состава* или с *постоянным флегмовым числом*. Основа материального и теплового расчета этих режимов — *едина*.

**Материальный расчет периодической ректификации.** Материальный (а в дальнейшем — и тепловой) расчет требует установления связи *текущих* (и конечных) концентрации кубового остатка  $x_0$  и количества оставшейся (с начала процесса) жидкости в кубе  $L_0$  либо отобранного дистиллята П. С этой целью выделим на схеме колонны (рис. 12.53, а) контур К и запишем материальный баланс для элементарного промежутка времени  $dt$ . Напомним: массы фаз на тарелках (или в просветах насадки) существенно меньше, нежели жидкости в кубе; поэтому вкладом изменения составов фаз (количеств НКК) на тарелках при составлении балансов пренебрегаем. Тогда материальные балансы будут иметь следующий вид.

*По количеству фаз* в отсутствие Источников и Стоков:  $Pr = 0$ ,  $Ux = dP$ ,  $Na_k = dL_0$ ; в итоге

$$0 - dP = dL_0, \quad \text{или} \quad dP = -dL_0. \quad (a)$$

Интегрирование (a) от начала до *конца* процесса (от 0 до  $P_k$  и от  $L_n$  до  $L_k$ ) приводит к очевидным соотношениям:

$$P_k = L_n - L_k; \quad L_n = L_k + P_k; \quad L_k = L_n - P_k. \quad (12.42)$$

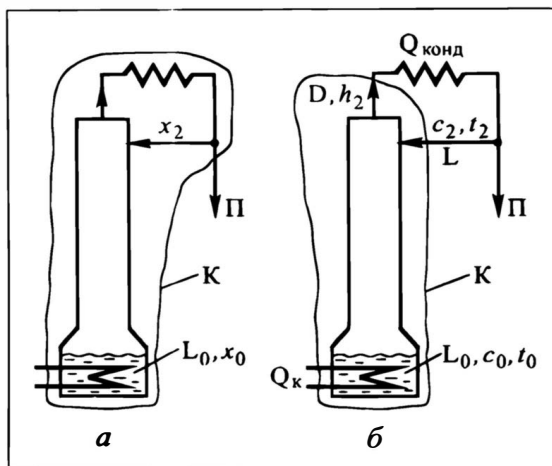


Рис. 12.53. К материальному (а) и тепловому (б) расчету периодической ректификации

Интегрирование до *промежуточного* момента времени, когда от начала процесса отобрано  $\Pi$  молей дистиллята, а в кубе осталось  $L_0$  молей жидкости, дает сходные соотношения, например:

$$\Pi = L_H - L_0; \quad L_0 = L_H - \Pi \quad \text{и т.п.} \quad (12.42a)$$

По количеству НКК для тех же пространственного контура и временного интервала:  $\Pi_r = 0$ ,  $U_x = x_2 d\Pi$ ,  $\text{Нак} = d(L_0 x_0)$ ; тогда

$$0 - x_2 d\Pi = d(L_0 x_0). \quad (б)$$

Интегрирование (б) имеет особенности для упомянутых режимов и далее рассматривается отдельно для каждого из них.

**Тепловой расчет периодической ректификации.** Он основан на тепловом балансе, первоначально записанном для контура К, охватывающего всю колонну (рис. 12.53, б), и для бесконечно малого промежутка времени. Вкладом изменения энтальпий фаз на тарелках по указанным выше причинам при составлении баланса пренебрегаем. Тогда

$$dQ_k + c_2 t_2 dL - h_2 dD = d(L_0 c_0 t_0). \quad (в)$$

Здесь в правой части — накопление теплоты в кубе, т.е. в рассматриваемом контуре. В левой части для уменьшения числа переменных целесообразны подстановки:  $dL = R d\Pi$ ,  $dD = (R + 1)d\Pi$ . Тогда

$$dQ_k + c_2 t_2 R d\Pi - h_2 (R + 1) d\Pi = d(L_0 c_0 t_0). \quad (г)$$

Ниже последовательно изложен расчет периодической ректификации для режимов  $x_2 = \text{const}$  и  $R = \text{const}$ .

### 12.10.2. Ректификация при постоянном составе дистиллята

С позиций потребителя дистиллята удобнее получать продукт постоянного (стабильного) состава. Такой процесс можно осуществить несмотря на непрерывное уменьшение содержания НКК в кубовой жидкости, если в ходе ректификации постепенно повышать флегмовое число.

Задачу технологического расчета сформулируем следующим образом: известны состав  $x_n$  и количество  $L_n$  исходной смеси, заданы составы получаемого дистиллята  $x_2$  и кубовой жидкости  $x_k$ , остающейся в конце процесса; требуется определить количества дистиллята и кубового остатка, а также выполнить тепловой расчет процесса.

**Материальный расчет.** Расчет рассматриваемого процесса использует формулы (12.42) и (12.42а). Интегрирование выражения (б) затруднений не вызывает, так как  $x_2 = \text{const}$ . Для процесса в целом (от его начала  $\Pi = 0$ ,  $L_0 x_0 = L_n x_n$  до конца  $\Pi = \Pi_k$ ,  $L_0 x_0 = L_k x_k$ ) имеем:

$$0 - x_2 \Pi_k = L_k x_k - L_n x_n.$$

Избавляясь от отрицательных величин и заменяя  $\Pi_k$  по первому из выражений (12.42), получаем связь  $L_k$  с  $x_k$ :

$$x_2(L_n - L_k) = L_n x_n - L_k x_k, \quad (\text{д})$$

откуда

$$\Pi_k = L_n \frac{x_n - x_k}{x_2 - x_k}; \quad L_k = L_n \frac{x_2 - x_n}{x_2 - x_k}; \quad (12.43)$$

последнее выражение найдено путем подстановки в первое  $\Pi_k = L_n - L_k$  по (12.42).

Если рассматривать процесс до некоторого *промежуточного* момента времени, когда концентрация НКК в кубе равна  $x_0$ , а количества дистиллята и кубовой жидкости —  $\Pi$  и  $L_0$ , то аналогичные преобразования приводят к связи *текущих* величин:

$$\Pi = L_n \frac{x_n - x_0}{x_2 - x_0}; \quad L_0 = L_n \frac{x_2 - x_n}{x_2 - x_0}. \quad (12.43a)$$

К формулам (12.43) и (12.43a) в случае  $x_2 = \text{const}$  можно прийти и сразу, составляя материальные балансы для промежутка времени от начального момента до конечного или текущего. Эти соотношения, естественно, идентичны полученным в разд. 12.3.2 для процесса постепенной дистилляции.

Расчет необходимого числа тарелок в ректификационной колонне связан с определением минимального флегмового числа  $R_{\min}$ , теоретически обеспечивающего отбор дистиллята заданного состава  $x_2 = \text{const}$  (при бесконечном числе тарелок). Оно изменяется в ходе периодического процесса вслед за изме-

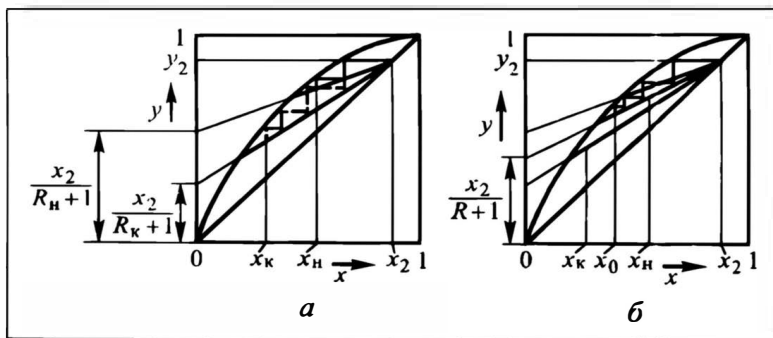


Рис. 12.54. К установлению числа теоретических тарелок в начале и в конце процесса (а) и связи текущих значений  $R$  и  $x_0$  для процесса с  $x_2 = \text{const}$  (б)

нением состава кубовой жидкости. Для любого момента времени от начала процесса текущее (мгновенное) значение  $R_{\min}$  можно определить по формуле (12.19), заменив в ней концентрации фаз на тарелке питания  $x_1$  и  $y_1^p$  на текущие и равновесные концентрации жидкости в кубе  $x_0$  и пара над ней  $y_0^p$ :

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_0^p}{y_0^p - x_0}. \quad (\text{е})$$

Концентрация  $x_0$  непрерывно понижается в процессе периодической ректификации, поэтому величина предельного отрезка на оси ординат  $x_2 / (R_{\min} + 1)$  тоже уменьшается, так что значение  $R_{\min}$  должно постепенно возрастать. Если в куб колонны загружается исходная жидкость состава  $x_N$ , а после завершения процесса получается кубовый остаток состава  $x_K$ , то минимальные флегмовые числа для начала и конца процесса выразятся соответственно (е):

$$R_{\min}^N = \frac{x_2 - y_N^p}{y_N^p - x_N}; \quad R_{\min}^K = \frac{x_2 - y_K^p}{y_K^p - x_K}, \quad (\text{ж})$$

где  $y_N^p$  и  $y_K^p$  — равновесные концентрации пара в кубе в начале и конце процесса.

Рабочие значения флегмовых чисел для начала и конца процесса  $R_N$  и  $R_K$  (их превышение над  $R_{\min}$ ) дает технико-экономический расчет; укажем, что коэффициенты избытка флегмы для начала и конца процесса в общем случае могут различаться.

Из рис. 12.54, а видно, что в ходе процесса рабочая линия поворачивается около точки на диагонали  $x_2 = y_2$ , переходя из начального крайнего положения (отвечающего  $x_0 = x_N$ ) в конечное ( $x_0 = x_K$ ); при этом она постепенно приближается к

диагонали соответственно постепенному возрастанию  $R$  и уменьшению отрезка  $x_2/(R+1)$ .

Располагая рабочими значениями  $R_n$  и  $R_k$ , строят рабочие линии для начала и конца процесса. Далее, зная начальный  $x_n$  и конечный  $x_k$  составы кубовой жидкости, графическим построением определяют числа теоретических тарелок, необходимые для разделения в начале и конце процесса (рис. 12.54, а). В последующих расчетах ориентируются на *большее* число необходимых тарелок  $n_T$ , соответствующее более трудному разделению (в примере на рисунке — это крайнее положение рабочей линии, отвечающее *концу* процесса).

Связь *текущих* значений  $R$  и состава жидкости в кубе  $x_0$  устанавливают путем построения принятого числа теоретических тарелок  $n_T$  при каждом текущем положении рабочей линии, т.е. при известном текущем  $R$  (рис. 12.54, б). Заметим: второе крайнее положение рабочей линии (а следовательно, и значение  $R$ ) приходится устанавливать подбором — так, чтобы при числе теоретических тарелок  $n_T$  в кубе получалась вторая крайняя концентрация НКК (в рассматриваемом примере —  $x_n$ ).

**Тепловой расчет.** Расчет периодической ректификации при  $x_2 = \text{const}$  предусматривает интегрирование выражения (г). Интегрируя от начала до конца процесса, получаем:

$$Q_k + c_2 t_2 \int_0^{\Pi_k} R d\Pi - h_2 \int_0^{\Pi_k} (R+1) d\Pi = L_k c_k t_k - L_n c_n t_n.$$

Затраты теплоты в кубе за *весь* процесс находим из этого уравнения:

$$Q_k = L_k c_k t_k - L_n c_n t_n + h_2 \int_0^{\Pi_k} R d\Pi + h_2 \Pi_k - c_2 t_2 \int_0^{\Pi_k} R d\Pi.$$

После очевидных преобразований (с учетом  $h_2 - c_2 t_2 = r_2$  — скрытая теплота парообразования дистиллята, флегмы) имеем:

$$Q_k = L_k c_k t_k - L_n c_n t_n + h_2 \Pi_k + r_2 \int_0^{\Pi_k} R d\Pi. \quad (12.44)$$

Величину интеграла в (12.44) можно по теореме о среднем записать как  $R_{cp} \Pi_k$ , где  $R_{cp}$  — среднее за процесс (строже — среднее по количеству дистиллята  $\Pi_k$ ) значение флегмового числа. Окончательно:

$$Q_k = L_k c_k t_k - L_n c_n t_n + (r_2 R_{cp} + h_2) \Pi_k. \quad (12.45)$$

Интегрирование до *промежуточного* момента времени, когда затраты теплоты в кипятильнике составляют  $Q_k^{пр}$ , при-

водит к формуле:

$$Q_{\kappa}^{\text{пр}} = L_0 c_0 t_0 - L_{\text{н}} c_{\text{н}} t_{\text{н}} + (r_2 R_{\text{ср}}' + h_2) \Pi, \quad (12.45a)$$

причем  $R_{\text{ср}}' \Pi = \int_0^{\Pi} R d\Pi$ .

Обращаем внимание на сходство выражения (12.45) с полученным ранее (12.25) для непрерывной ректификации.

Величину среднего флегмового числа рассчитывают по его определению:

$$R_{\text{ср}} = \frac{1}{\Pi_{\kappa}} \int_0^{\Pi_{\kappa}} R d\Pi.$$

Связь текущих  $R$  и  $\Pi$ , необходимую для вычисления интеграла, устанавливают с помощью диаграммы  $y-x$ : проводят в ней произвольную рабочую линию при промежуточном (фиксированном) значении  $R$ , строят принятое число теоретических тарелок и получают текущую концентрацию НКК в кубе  $x_0$ . Затем по первой из формул (12.43a) рассчитывают текущее значение  $\Pi$ . Эту операцию повторяют для полного диапазона изменения  $\Pi$  от 0 до  $\Pi_{\kappa}$  и находят искомое значение интеграла.

Количество теплоты, отводимой в конденсаторе за *весь* процесс, рассчитывают по формуле, получаемой из теплового баланса конденсатора (приводим ее без вывода):

$$Q_{\text{конд}} = D r_2 = (R_{\text{ср}} + 1) \Pi_{\kappa} r_2. \quad (12.46)$$

Расходы теплоносителей в кубе-кипятильнике и конденсаторе определяют по тем же формулам (12.26) и (12.29), что и для непрерывного процесса. Разница лишь в том, что здесь это не потоки теплоносителей в единицу времени, а их *количества* за весь процесс.

Поверхности теплообмена кипятильника и конденсатора находят по канве, изложенной в разд. 12.3.2 применительно к простой постепенной дистилляции. При вычислении интеграла типа (12.12) для определения текущего значения  $Q_{\kappa}^{\text{пр}}$  пользуются формулой (12.45a).

### 12.10.3. Ректификация при постоянном флегмовом числе

Получение дистиллята *постоянного состава* в процессе периодической ректификации с непрерывным увеличением флегмового числа требует очень тонкого и сложного регулирования работы кипятильника и конденсатора. Поэтому чаще периодическую ректификацию проводят с постоянным (на протяжении всего процесса) флегмовым числом  $R = \text{const}$ . В этом случае концентрация НКК в дистилляте постепенно

уменьшается соответственно непрерывному падению его содержания в кубовой жидкости.

В процессе ректификации при  $R = \text{const}$ , согласно зависимости (12.18),  $\text{tg} \alpha = R / (R + 1) = \text{const}$ ; поэтому рабочая линия в ходе процесса, т.е. по мере снижения концентрации НКК в кубовой жидкости и дистилляте, перемещается вниз параллельно самой себе. При этом число тарелок в колонне, естественно, не изменяется.

Задачу технологического расчета сформулируем следующим образом: известны состав  $x_n$  и количество  $L_n$  исходной смеси и задан конечный состав кубовой жидкости  $x_k$ ; требуется определить состав и количество дистиллята и провести тепловой расчет процесса. При этом для потребителя состав дистиллята должен быть приемлем, ориентировочное его значение — известно.

**Материальный расчет** периодической ректификации в этом режиме проводится тоже с использованием формул (12.42) и (12.42а). Интеграл в правой части выражения (б) берется так же, как и в разд. 12.10.2. Однако при интегрировании левой части выражения (б) необходимо учитывать, что  $x_2 = x_2(\Pi) = \text{var}$ . Воспользуемся теоремой о среднем:

$$\int_0^{\Pi_k} x_2 d\Pi = \bar{x}_{2k} \Pi_k,$$

где черта над  $x_2$  означает усреднение концентрации НКК в дистилляте по его количеству. Здесь подчеркивается, что в ходе процесса дистиллят изменяет свой состав; к концу процесса состав *накопленного* (но не отводимого в данный момент!) дистиллята равен  $\bar{x}_{2k}$ . И значит, с этой средней концентрацией формально справедливы выражения типа (д), (12.43) и (12.43а) для процесса в целом.

В свете поставленной технологической задачи найдем  $\bar{x}_{2k}$ . Из выражения типа (12.42) следует:

$$\bar{x}_{2k} = \frac{L_n x_n - L_k x_k}{L_n - L_k}. \quad (12.47)$$

Это соотношение полностью совпадает с полученным в разд. 12.3.2 для постепенной дистилляции. Здесь, как и там, заданы либо конечный состав кубовой жидкости  $x_k$  (так принято при постановке задачи), либо количество кубового остатка  $L_k$ . Для расчета  $\bar{x}_{2k}$  необходимо найти зависимость между величинами  $x_k$  и  $L_k$ . Это можно сделать, установив связь мгновенного (текущего) состава дистиллята  $x_2$  с накопленным

(отобранном) с начала процесса текущим количеством дистиллята  $\Pi$  или же с текущим (находящимся в кубе) количеством кубовой жидкости  $L_0$ . Искомую связь установим с помощью того же материального баланса (б), раскрыв дифференциал произведения в правой части:

$$0 - x_2 d\Pi = x_0 dL_0 + L_0 dx_0. \quad (3)$$

Заменяя в выражении (3)  $d\Pi$  по (а) и разделяя переменные, находим:

$$(x_2 - x_0)dL_0 = L_0 dx_0, \quad \text{и} \quad \frac{dL_0}{L_0} = \frac{dx_0}{x_2 - x_0}. \quad (и)$$

Выражение (и) проинтегрируем (меняя местами пределы, чтобы оперировать положительными величинами) от начала процесса, когда  $L_0 = L_n$ ,  $x_0 = x_n$ , до конца процесса ( $L_0 = L_k$ ,  $x_0 = x_k$ ):

$$\ln \frac{L_n}{L_k} = \int_{x_k}^{x_n} \frac{dx_0}{x_2 - x_0}, \quad (12.48)$$

а также до промежуточного момента времени ( $L_0$ ,  $x_0$ ):

$$\ln \frac{L_n}{L_0} = \int_{x_0}^{x_n} \frac{dx_0}{x_2 - x_0}. \quad (12.48a)$$

Подчеркнем: в знаменателе под интегралом переменны по ходу процесса обе концентрации —  $x_2$  и  $x_0$ .

Полученные соотношения призваны дать искомую связь  $L_k$  (или  $\Pi_k$ ) и  $x_k$ ,  $L_0$  (или  $\Pi$ ) и  $x_0$ . Они сходны с выражениями (12.7) и (12.7а) для процесса простой постепенной дистилляции. Разница в том, что текущие значения  $x_2 = y_2$  и  $x_0$ , необходимые для расчета текущих и конечных количеств фаз, не являются здесь равновесными, поскольку разделены в пространстве тарелками (насадкой) ректификационной колонны.

Расчет числа тарелок в режиме  $R = \text{const}$  отличается большей неопределенностью (можно сказать: большей свободой в варьировании переменных), нежели в режиме  $x_2 = \text{const}$ .

Для определения числа *теоретических* тарелок зададимся *начальным* содержанием НКК в дистилляте  $x_{2n}$ ; оно должно быть *больше* ориентировочно приемлемого  $\bar{x}_{2k}$ . При этом чем выше выбранное  $x_{2n}$ , тем больше потребуются тарелок в колонне и выше будет флегмовое число  $R$ . Зафиксировав в диаграмме  $y-x$  на диагонали для начала процесса точку с абсциссой  $x_{2n}$ , найдем по первому из выражений (ж) начальное значение  $R_{\min}$  и далее —  $R$ . После этого проведем рабочую линию для начала процесса и построим теоретические тарелки — пусть их

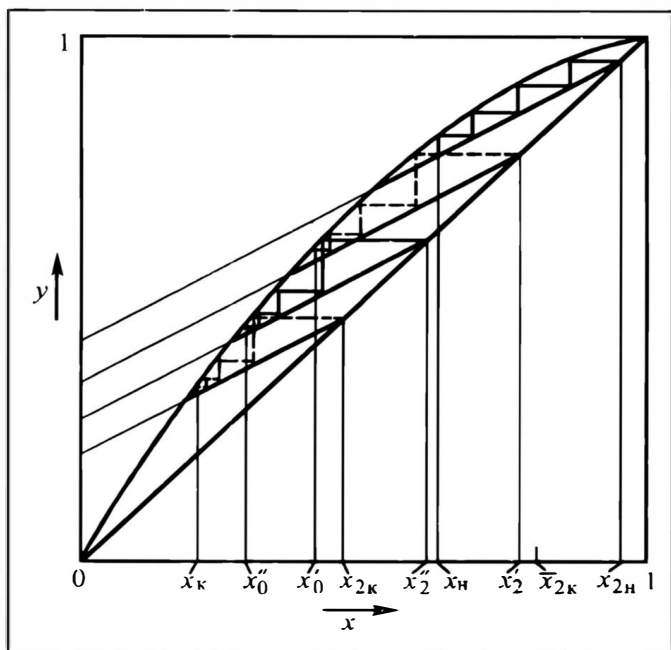


Рис. 12.55. К расчету периодической ректификации в режиме  $R = \text{const}$

число  $n_T$  (на рис. 12.55  $n_T = 4$ ). В ходе процесса рабочая линия перемещается параллельно самой себе при уменьшении текущих концентраций НКК в дистилляте  $x_2$  и в кубовой жидкости  $x_0$ . Для любого *текущего* значения  $x_2$  можно с тем же наклоном провести рабочую линию и, сохраняя  $n_T$ , найти текущую величину  $x_0$ , а по (12.48а) — текущие количества кубового остатка  $L_0$  и дистиллята  $\Pi = L_n - L_0$ . Заметим, что для момента завершения процесса положение рабочей линии придется отыскивать подбором, останавливаясь на таком конечном  $x_{2k}$ , которое при принятом числе теоретических тарелок  $n_T$  приведет к получению заданной конечной концентрации НКК в кубе  $x_k$ .

Таким образом, искомая связь  $L_0$  и  $x_0$  установлена, что позволяет найти (графически или численными методами) значения интеграла в правой части (12.48), рассчитать  $L_k$  и далее — состав получаемого дистиллята по (12.47).

**Тепловой расчет** для рассматриваемого режима также базируется на выражении (г). Проинтегрируем его от начала до *конца* процесса:

$$Q_k + \int_0^{\Pi_k} c_2 t_2 R d\Pi - \int_0^{\Pi_k} h_2 (R + 1) d\Pi = L_k c_k t_k - L_n c_n t_n.$$

Отсюда затраты тепла в кубе (кипятильнике) за *весь* процесс будут равны

$$Q_K = L_K c_K t_K - L_H c_H t_H + \int_0^{\Pi_K} h_2 (R + 1) d\Pi - \int_0^{\Pi_K} c_2 t_2 R d\Pi.$$

После объединения интегралов (с учетом  $h_2 - c_2 t_2 = r_2$ ) получаем:

$$Q_K = L_K c_K t_K - L_H c_H t_H + \int_0^{\Pi_K} (R r_2 + h_2) d\Pi. \quad (12.49)$$

Эту формулу полезно сопоставить с выражением (12.25) для непрерывного процесса, имея в виду, что роль  $L_H c_H t_H$  там играет составляющая  $L_1 c_1 t_1$ , а роль  $L_K c_K t_K$  — составляющая  $L_0 c_0 t_0$ .

Аналогичным образом получается формула для *текущего* количества затраченной в кубе теплоты:

$$Q_K^{np} = L_0 c_0 t_0 - L_H c_H t_H + \int_0^{\Pi} (R r_2 + h_2) d\Pi. \quad (12.49a)$$

Стоящие под интегралом в (12.49) теплофизические характеристики пара, уходящего из колонны в конденсатор, т.е.  $r_2$  и  $h_2$ , изменяются по мере отбора дистиллята. Эти свойства определяются текущим составом пара (дистиллята)  $y_2 = x_2$  и, строго говоря, зависят от температуры, т.е. требуют использования диаграммы  $t-x$ ,  $y$ . Связь  $x_2$  с количеством отобранного дистиллята  $\Pi$  уже установлена — с помощью построения числа теоретических тарелок  $n_T$  и формулы (12.48a); поэтому вычисление интеграла принципиальных трудностей не вызывает, хотя и весьма трудоемко.

Заметим, что при близких молярных теплотах парообразования компонентов и их смесей  $r_A \approx r_B \approx r_2 \approx \text{const}$  вычисление интеграла в (12.49) упрощается:

$$\begin{aligned} \int_0^{\Pi_K} (R r_2 + h_2) d\Pi &= \int_0^{\Pi_K} (R r_2 + r_2 + c_2 t_2) d\Pi = \\ &= (R + 1) r_2 \Pi_K + \int_0^{\Pi_K} c_2 t_2 d\Pi. \end{aligned}$$

Тогда

$$Q_K = L_K c_K t_K - L_H c_H t_H + (R + 1) r_2 \Pi_K + \int_0^{\Pi_K} c_2 t_2 d\Pi. \quad (12.50)$$

Количество теплоты, отводимой в конденсаторе за *весь* процесс, рассчитывается на основе теплового баланса конденсатора за бесконечно малый промежуток времени:

$$h_2 dD - c_2 t_2 dD - dQ_{\text{конд}} = 0.$$

Отсюда, подставляя  $dD = (R + 1)dP$  и интегрируя полученное выражение от начала процесса до его конца с учетом  $h_2 - c_2t_2 = r_2$ , получим:

$$Q_{\text{конд}} = (R + 1) \int_0^{P_k} r_2 dP \quad (12.51)$$

либо

$$Q_{\text{конд}} = r_2(R + 1)P_k; \quad (12.51a)$$

последнее выражение относится к случаю  $r_2 \approx \text{const.}$

## 12.11. О расчете ректификации многокомпонентных смесей

Процесс ректификации многокомпонентных смесей, как и бинарных, может проводиться периодически и непрерывно.

**Периодическая ректификация** осуществляется в *одной* ректификационной колонне путем последовательного (*во времени*) получения в виде дистиллята сначала наиболее летучего компонента смеси, а затем — компонентов с более высокими температурами кипения. Компонент смеси с самой высокой температурой кипения остается в кубе колонны в виде кубового остатка. Разумеется, реально получают не отдельные компоненты, а фракции (порции) с преимущественным их содержанием. Управление таким *периодическим* процессом существенно сложнее, нежели *непрерывным*, когда параметры процесса не изменяются в ходе работы установки.

**Непрерывная ректификация** многокомпонентных смесей осуществляется в установках, состоящих из *ряда* ректификационных колонн непрерывного действия, соединение которых в общую схему может быть различным. Каждая из колонн разделяет поступающую в нее смесь на два продукта, один из которых — дистиллят, а второй — кубовый остаток. Поэтому при наличии хотя бы *трех компонентов* в исходной смеси их разделение на три продукта в одной колонне невозможно. В этом случае нужны *две колонны*, причем их работа может быть организована в двух вариантах (рис. 12.56).

В варианте (*а*) смесь трех компонентов А, В, С (компоненты указаны в порядке возрастания их температур кипения) разделяется в первой колонне на дистиллят (компонент А требуемой чистоты) и кубовый остаток, содержащий преимущественно компоненты В и С (рис. 12.56, *а*). Эту бинарную смесь разделяют во второй колонне на В (дистиллят) и С (кубовый остаток). Кипящая кубовая жидкость из первой колонны во вторую подается *насосом*.

В варианте (*б*) дистиллятом первой колонны является концентрированная смесь двух компонентов (А+В), а кубовый остаток содержит преимущественно компонент С (рис. 12.56, *б*).

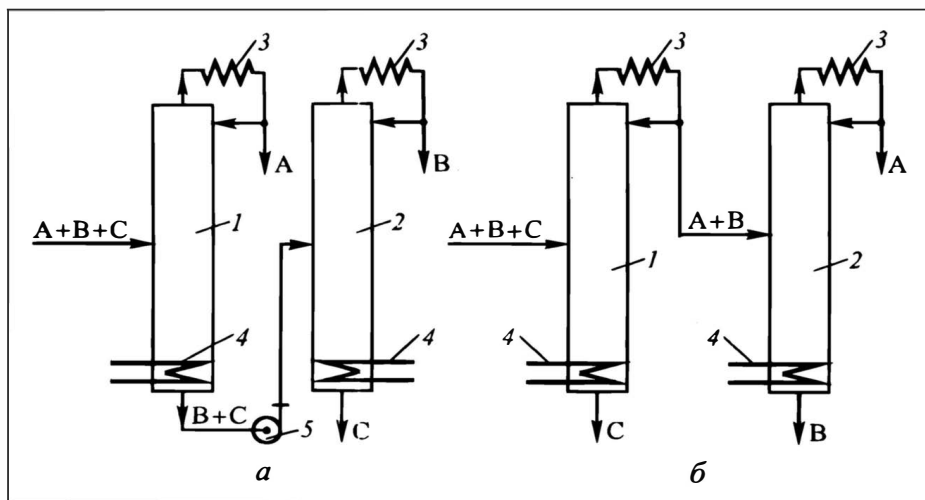


Рис. 12.56. Схемы разделения трехкомпонентной смеси:

*а* — кубовый остаток — бинарная смесь, *б* — дистиллят — бинарная смесь;  
1, 2 — колонны, 3 — конденсатор, 4 — кипятильник, 5 — насос

Бинарная смесь  $A+B$  *самотеком* направляется во вторую колонну, где разделяется на  $A$  и  $B$ .

Отсутствие насоса для перекачивания кипящей жидкости (во избежание кавитации насос надо устанавливать ниже уровня жидкости в колонне) как будто бы делает вариант (*б*) более привлекательным, чем (*а*). Однако (и это более важно) вариант (*б*) характеризуется повышенным расходом флегмы (здесь это — смесь  $A+B$ ) по сравнению с (*а*), где расход флегмы определяется возвратом на орошение лишь одного компонента  $A$ . Поэтому для варианта (*б*) характерны более высокие расходы теплоносителей и увеличенные теплообменные поверхности кипятильника и конденсатора. Оценки показывают, что вариант (*б*) по энергетическим затратам становится равноценным (*а*), если конденсатор первой колонны по схеме (*б*) использовать в качестве *дефлегматора*, т.е. конденсировать в нем только флегму, а дистиллят направлять во вторую колонну в парообразном состоянии. Окончательно вопрос о преимуществе той или иной схемы разделения может быть решен при сопоставлении их технико-экономических показателей.

Для непрерывного разделения *четырёхкомпонентной* смеси ( $A+B+C+D$ ) ректификационная установка должна состоять уже из *трех колонн*. Так, например, в первой колонне в виде дистиллята получают практически чистый компонент  $A$ , во второй (разделяющей кубовый остаток первой колонны  $V+C+D$ ) — компонент  $B$  необходимой чистоты. В третьей (в данном случае — *последней*) колонне получают *два компонента*  $C$  и  $D$ . Возможны и другие варианты (пример — на рис. 12.57), когда во второй колонне в виде дистиллята получают смесь  $V+C$ . Ее разделяют в третьей колонне на компоненты  $B$  и  $C$  требуемой чистоты.

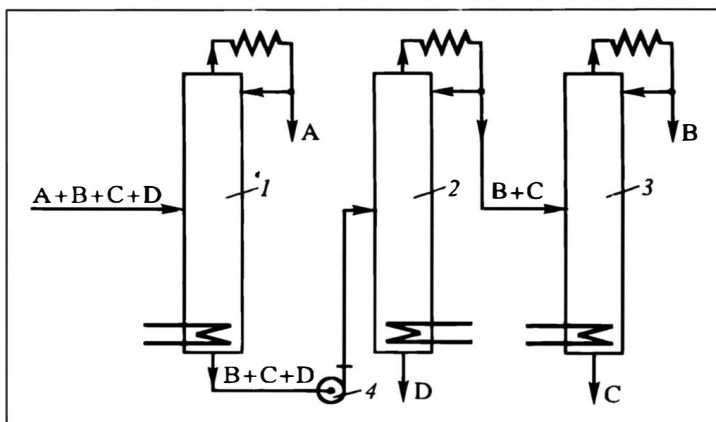


Рис. 12.57. Возможная схема разделения четырехкомпонентной смеси:  
1 — 3 — колонны, 4 — насос

Очевидно, если смесь содержит  $k$  компонентов, то для ее непрерывного разделения на отдельные компоненты приемлемой чистоты потребуется установка из  $k - 1$  ректификационных колонн. Число вариантов возможных схем соединения колонн с увеличением  $k$  быстро возрастает. Так, в случае четырехкомпонентной смеси число вариантов схем равно 5, для пятикомпонентной смеси — 14, для шестикомпонентной — 42 и т.д. Выбор рациональной схемы компоновки колонн при разделении многокомпонентной смеси является сложной технологической задачей; к тому же некоторые схемы могут оказаться нереализуемыми из-за термодинамических ограничений (условий фазового равновесия) для реальных смесей, особенно в случаях с сильными отклонениями от закона Рауля. Методы выбора оптимальных схем разделения подробно изложены в специальной литературе\*.

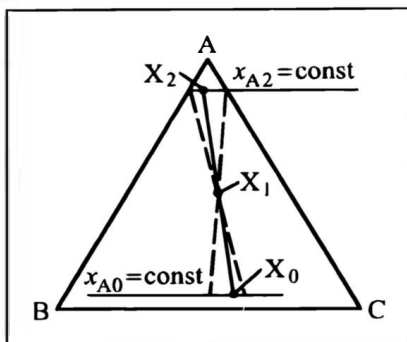
### 12.11.1. Разделение трехкомпонентных смесей

Расчет второй колонны, где *бинарная* (практически) смесь разделяется на компоненты требуемой чистоты, не отличается от рассмотренного ранее. Однако в первой колонне в ощутимых количествах присутствуют все три компонента — как в паровой, так и в жидкой фазах. Составы таких смесей (пусть — в мольных долях) и фазовое равновесие удобно представлять в треугольной диаграмме (см. рис. 12.11 и пояснения к нему в разд. 12.2.5).

Будем рассматривать *непрерывную* работу первой колонны по варианту, в котором в качестве дистиллята получают практиче-

\* См. [9, 24, 26], а также статьи авторов этих монографий.

Рис. 12.58. К определению составов дистиллята и кубового остатка при ректификации тройной смеси



ски чистый ("целевой") низкокипящий компонент А (см. рис. 12.56, а). Точно известен только состав исходной тройной смеси (точка  $X_1$  на рис. 12.58). Точка  $X_2$ , характеризующая состав дистиллята, лежит вблизи вершины А треугольника (рис. 12.58). Но в дистилляте задана лишь концентрация  $x_{A2}$  целевого компонента А; концентрации остальных компонентов в дистилляте  $x_{B2}$  и  $x_{C2}$  малы (особенно последняя) и *точно не известны*; поэтому положение точки  $X_2$  пока не определено.

По правилу разделения смесей — исходной ( $X_1$ ) на дистиллят ( $X_2$ ) и кубовый остаток ( $X_0$ ) — в соответствии с материальным балансом (правилом рычага) точка кубового остатка ( $X_0$ ) должна лежать на прямой, проходящей через точки  $X_1$  и  $X_2$ . Для фиксации точки  $X_0$  необходимо зафиксировать положение точки  $X_2$  и задать концентрацию какого-либо одного компонента в кубовой жидкости. Обычно это — содержание целевого компонента А в кубовом остатке  $x_{A0}$ . Тогда, продолжив прямую  $\overline{X_2X_1}$  до пересечения с горизонталью  $x_{A0} = \text{const}$ , получаем  $X_0$ . Заметим, что положение точки  $X_0$  изменяется в некотором весьма узком диапазоне в зависимости от принимаемого положения точки  $X_2$  (см. штриховые линии на рис. 12.58).

Расчет необходимого числа тарелок (сначала — теоретических, далее — реальных) будем вести отдельно для укрепляющей и отгонной частей колонны. С этой целью установим для каждой из колонн связь *сопряженных* (рабочих) *составов* контактирующих фаз — жидкой  $X$  ( $x_A, x_B, x_C$ ) и паровой  $Y$  ( $y_A, y_B, y_C$ ).

### Укрепляющая колонна

Обозначим для произвольного сечения этой части колонны (рис. 12.59)  $L$  и  $D$  — мольные потоки жидкости и пара; концентрации в верхнем сечении колонны снабдим индексом "2".

Материальный баланс *по потокам фаз* для контура  $K_1$  (рис. 12.59)

$$+ D - L - \Pi = 0$$

дает

$$D - L = \Pi = \text{idem.} \quad (\text{a})$$

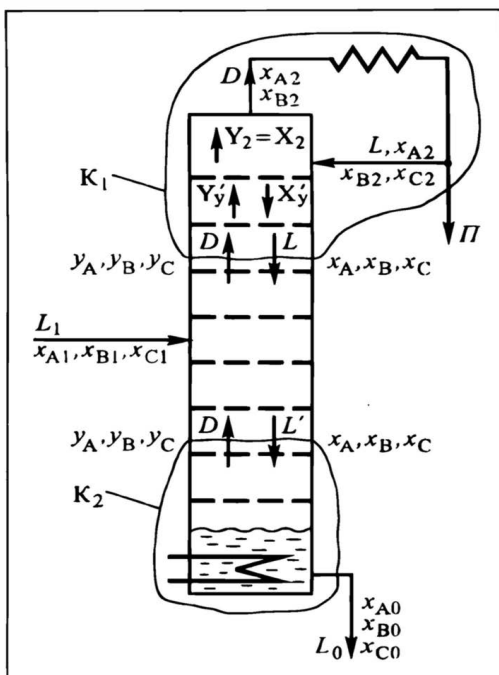


Рис.12.59. Схема потоков в ректификационной колонне для разделения трех-компонентных смесей

Согласно (а), разность потоков пара и жидкости по высоте укрепляющей части колонны остается неизменной, хотя сами потоки  $D$  и  $L$  в общем случае могут и изменяться от сечения к сечению. Далее в целях упрощения примем их постоянными по высоте укрепляющей колонны, полагая близкими мольные теплоты парообразования компонентов.

Материальный баланс по потокам компонента  $A$  для того же контура

$$+ Dy_A - Lx_A - \Pi x_{A2} = 0$$

приводит к выводу о постоянстве (по высоте укрепляющей части колонны) разности потоков компонентов  $A$  с паровой ( $Dy_A$ ) и жидкой ( $Lx_A$ ) фазами:

$$Dy_A - Lx_A = \Pi x_{A2} = \text{idem}; \quad (6)$$

при этом сами потоки компонента  $A$  с каждой из фаз могут быть переменными по высоте.

Поделим (б) на (а):

$$\frac{Dy_A - Lx_A}{D - L} = \frac{\Pi x_{A2}}{\Pi} = x_{A2},$$

т.е. для *любого* сечения укрепляющей части колонны отношение характерных разностей равно одной и той же величине  $x_{A2}$ .

Рис. 12.60. К расчету числа теоретических тарелок в укрепляющей части колонны при разделении тройных смесей

В поле треугольной диаграммы этой величине отвечает горизонтальная прямая  $x_{A2} = \text{const}$ , параллельная стороне BC.

Материальный баланс по потокам компонента В для того же контура  $K_1$

$$+ D_{yB} - Lx_B - \Pi x_{B2} = 0$$

указывает на постоянство (по высоте укрепляющей части колонны) разности потоков компонента В с паровой ( $D_{yB}$ ) и жидкой ( $Lx_B$ ) фазами:

$$D_{yB} - Lx_B = \Pi x_{B2} = \text{idem.} \quad (в)$$

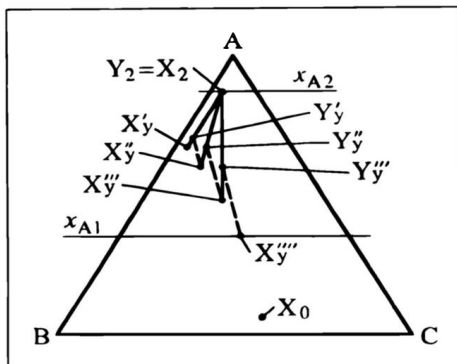
Поделим (в) на (а):

$$\frac{D_{yB} - Lx_B}{D - L} = \frac{\Pi x_{B2}}{\Pi} = x_{B2}.$$

Концентрация  $x_{B2}$  также характеризует любое сечение укрепляющей колонны. В плоскости треугольной диаграммы этой величине отвечает прямая  $x_{B2} = \text{const}$ , параллельная стороне AC.

Пересечение прямых  $x_{A2} = \text{const}$  и  $x_{B2} = \text{const}$  дает точку  $X_2$ , отвечающую составу дистиллята, причем она характерна для любого сечения укрепляющей части колонны. По аналогии с другими массообменными процессами (абсорбцией, ректификацией при расчете в энтальпийной диаграмме, экстракцией и др.) эта точка получила название полюса. Полюс  $X_2$  позволяет связать сопряженные составы потоков пара и жидкости в произвольном сечении укрепляющей части колонны.

Расчет числа теоретических тарелок в укрепляющей части колонны производим путем поочередного нахождения равновесных и сопряженных составов контактирующих фаз (рис. 12.60). Расчет выполним для случая полной конденсации паров в конденсаторе; тогда состав дистиллята (флегмы)  $X_2$  совпадает с составом пара  $Y_2$ , покидающего верхнюю тарелку и уходящего из колонны (см. рис. 12.59). Жидкость, уходящая вниз с верхней теоретической тарелки, равновесна с  $Y_2$ . Точка, характеризующая ее состав  $X'_y$ , лежит на соответствующей изотерме (нижний индекс "у" указывает на принадлежность к укрепляющей части колонны). Эту точку находят на изотерме жидкости,



деля ее в том же соотношении, что и точка  $Y_2$  делит одноименную изотерму пара, — для идеальных смесей (см. разд. 12.2.5), либо по опытным данным или расчетным моделям — для реальных смесей. Пар состава  $Y'_y$ , сопряженного с  $X'_y$ , располагается на луче  $\overline{X_2 X'_y}$ , деля его в соответствии с правилом рычага II рода (с опорой в точке  $X_2$ ):

$$L \cdot \overline{X_2 X'_y} = D \cdot \overline{X_2 Y'_y},$$

откуда

$$\overline{X_2 Y'_y} = \overline{X_2 X'_y} \cdot \frac{L}{D}. \quad (12.52)$$

С паром состава  $Y'_y$  равновесна жидкость состава  $X_y''$ . Точку  $X_y''$  находят на изотерме жидкости, соответствующей изотерме пара состава  $Y'_y$ , таким же способом, как указано выше. Состав жидкости  $X_y''$  сопряжен с составом пара  $Y_y''$ . Точка  $Y_y''$  лежит на луче  $\overline{X_2 X_{y1}}$ , ее положение находят по соотношению, аналогичному (12.52):

$$\overline{X_2 Y_y''} = \overline{X_2 X_y''} \cdot \frac{L}{D}.$$

Снова находят состав жидкости — теперь это состав  $X_y'''$ , равновесный составу пара  $Y_y''$ , и т.д. Построение продолжают до тех пор, пока не достигнут уровня концентрации компонента А в исходной смеси ( $x_{A1}$ ). Число теоретических тарелок в укрепляющей части колонны равно числу актов сепарации пара и жидкости, т.е. равновесных переходов (изотерм).

Линия  $X_2 X_y' X_y'' X_y'''$  характеризует ход изменения состава жидкости от тарелки к тарелке; она получила название **траектории ректификации**. Направление траекторий ректификации зависит от особенностей фазового равновесия разделяемой смеси (расстояния между одноименными изотермами пара и жидкости) и отношения  $L/D$ . При постоянных по высоте колонны потоках  $D$  и  $L$  их отношение может быть выражено через флегмовое число  $R = L/\Pi$ :

$$\frac{D}{L} = \frac{\Pi (R+1)}{\Pi R} = \frac{R+1}{R} = 1 + \frac{1}{R}.$$

Тогда выражение (12.52) для любой  $j$ -й тарелки (точнее —  $j$ -го сечения колонны) может быть записано так:

$$\overline{X_2 Y_y^j} = \frac{\overline{X_2 X_y^j}}{1 + 1/R}. \quad (12.52a)$$

Из (12.52a) следует, что при  $R \rightarrow \infty$  (что соответствует  $L = \infty$ ) отрезки  $\overline{X_2 X_y^j}$  равны отрезкам  $\overline{X_2 Y_y^j}$ , и, следовательно,

точки  $X_y^j$  и  $Y_y^j$  совпадают; траектория ректификации получается наиболее короткой и круто нисходящей. Число теоретических тарелок, необходимых для повышения концентрации компонента А от  $x_{A1}$  до  $x_{A2}$ , в этом случае минимально. Наоборот, чем меньше  $R$ , тем меньше отношение отрезков  $\overline{X_2Y_y^j}$  и  $\overline{X_2X_y^j}$ . В этих случаях меньше приращение концентрации компонента А на каждой теоретической тарелке, их необходимое число увеличивается, а траектории ректификации становятся длиннее. При определенном (минимальном\*) флегмовом числе  $R_{\min}$  точки  $Y_y^j$  располагаются так высоко на лучах  $\overline{X_2X_y^j}$ , что прекращается движение составов  $X_y^j$  вниз от  $X_2$  к  $X_1$ . При  $R < R_{\min}$  даже бесконечное число теоретических тарелок в укрепляющей колонне не приведет к увеличению концентрации компонента А от  $x_{A1}$  до  $x_{A2}$ . Очевидно, что рабочее флегмовое число должно быть больше  $R_{\min}$ , причем рабочее значение  $R$  определяется технико-экономическим расчетом — по минимальным суммарным затратам (см. разд. 12.7.1).

### Отгонная колонна

Обозначим для произвольного сечения этой части колонны (см. рис. 12.59)  $L'$  и  $D$  — мольные потоки жидкости и пара; концентрации компонентов в уходящем кубовом остатке снабдим индексом "о".

Материальный баланс по потокам фаз для контура  $K_2$  (см. рис. 12.59), проходящего через произвольное сечение отгонной части колонны,

$$+ L' - D - L_o = 0$$

дает

$$L' - D = L_o = \text{idem.} \quad (г)$$

Согласно (г), разность потоков пара и жидкости по высоте отгонной части колонны остается неизменной (сами потоки  $D$  и  $L'$  в общем случае могут изменяться от сечения к сечению). Далее в целях упрощения примем их неизменными по высоте отгонной части колонны.

Материальный баланс по потокам компонента А для того же контура

$$+ L'x_A - Dy_A - L_o x_{Ao} = 0$$

---

\* Некоторые методы расчета минимального флегмового числа при ректификации многокомпонентных смесей приведены в [19].

фиксирует неизменность (по высоте отгонной части колонны) разности потоков компонента А с жидкой ( $L'x_A$ ) и паровой ( $Dy_A$ ) фазами:

$$L'x_A - Dy_A = L_0x_{Ao} = \text{idem}; \quad (д)$$

при этом сами потоки компонента А с каждой из фаз не обязательно постоянны по высоте.

Поделим (д) на (г):

$$\frac{L'x_A - Dy_A}{L' - D} = \frac{L_0x_{Ao}}{L_0} = x_{Ao},$$

т.е. для *любого* сечения отгонной части колонны отношение характерных разностей составляет одну и ту же величину  $x_{Ao}$ . В поле концентрационного треугольника этой величине отвечает горизонтальная прямая  $x_{Ao} = \text{const}$ , параллельная стороне ВС.

Материальный баланс *по потокам компонента В* для того же контура  $K_2$

$$+ L'x_B - Dy_B - L_0x_{Bo} = 0$$

приводит к неизменной (по высоте отгонной части колонны) разности потоков компонента В с жидкой ( $L'x_B$ ) и паровой ( $Dy_B$ ) фазами:

$$L'x_B - Dy_B = L_0x_{Bo} = \text{idem}. \quad (е)$$

Поделим (е) на (г):

$$\frac{L'x_B - Dy_B}{L' - D} = \frac{L_0x_{Bo}}{L_0} = x_{Bo} = \text{idem}.$$

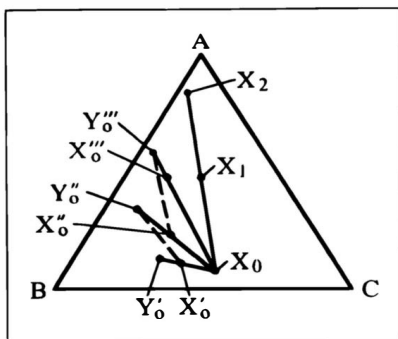
Концентрация  $x_{Bo}$  также характерна для *любого* сечения отгонной колонны. В плоскости треугольной диаграммы ей отвечает прямая  $x_{Bo} = \text{const}$ , параллельная стороне АС.

Пересечение прямых  $x_{Ao} = \text{const}$  и  $x_{Bo} = \text{const}$  дает точку  $X_0$ , отвечающую составу кубового остатка и характерную для *любого* сечения отгонной части колонны. Как и в случае укрепляющей части колонны, эта точка получила название *полюса*. Полюс  $X_0$  позволяет связать *сопряженные составы* потоков пара и жидкости в произвольном сечении отгонной части колонны.

Расчет числа теоретических тарелок в отгонной части колонны ведем от точки  $X_0$  снизу вверх путем поочередного нахождения равновесных и сопряженных составов контактирующих фаз (рис. 12.61).

Кипящей кубовой жидкости (состав  $X_0$ ) отвечает *равновесный* состав пара  $Y'_0$ ; его находят на соответствующей изотерме пара, причем нижний индекс "о" здесь указывает на принадлежность к отгонной части колонны (подробнее об отыскании равновесных концентраций см. расчет числа та-

Рис.12.61. К расчету числа теоретических тарелок в отгонной части колонны при разделении тройных смесей



релок в укрепляющей части колонны). Состав жидкости  $X_0'$ , сопряженный с составом пара  $Y_0'$ , лежит на прямой, проходящей через полюс  $X_0$ . Местоположение точки  $X_0'$  можно найти из материального баланса — по правилу рычага II рода (с опорой в точке  $X_0$ ):

$$L' \cdot \overline{X_0 X_0'} = D \cdot \overline{X_0 Y_0'};$$

отсюда

$$\overline{X_0 X_0'} = \overline{X_0 Y_0'} \cdot \frac{D}{L'} \quad (12.53)$$

Таким образом, построена одна теоретическая тарелка: осуществлен переход от  $X_0$  к  $X_0'$ .

Равновесный с  $X_0'$  состав пара  $Y_0''$  лежит в определенной (известной — см. выше) точке на соответствующей изотерме. Сопряженный с  $Y_0''$  состав жидкости  $X_0''$  находим на прямой  $Y_0''X_0$  по соотношению, аналогичному (12.53):

$$\overline{X_0'' X_0} = \overline{Y_0'' X_0} \cdot (D/L')$$

— таким образом, построена вторая теоретическая тарелка.

Для третьей теоретической ступени характерный переход от  $X_0''$  к  $X_0'''$  реализуется по той же канве. Построение продолжается до тех пор, пока не пересечем горизонталь  $x_{A1}$  (или пока не достигнем ее, как показано на рис. 12.61). Число теоретических тарелок равно числу актов сепарации пара и жидкости, т.е. равновесных изотермических переходов; в рассматриваемом примере на рис.12.61 — это  $\overline{X_0 Y_0'}$ ,  $\overline{X_0' Y_0''}$  и  $\overline{X_0'' Y_0'''}$ . Третье разделение фаз дает точку  $X_0'''$ , лежащую на уровне  $X_1$ , значит, здесь трех теоретических тарелок в отгонной части колонны достаточно.

Заметим, что приведенный выше метод расчета числа теоретических тарелок правомерен и для  $D, L, L' = \text{var}$ . В этом случае при использовании зависимостей типа (12.52) и (12.53) надо в каждом сечении *знать* свои отношения  $L/D$  и  $D/L'$ . Они могут быть найдены с учетом тепловых балансов тарелок, проще — с помощью заранее построенной энтальпийной диаграммы для тройных смесей.

Задача расчета числа теоретических тарелок в ректификационной колонне является пока *недоопределенной*, поскольку остается произвол в местоположении точки  $X_2$  (обоснованно принимается лишь концентрация  $x_{A2}$ ), а значит и  $X_0$  (здесь задана лишь концентрация  $x_{A0}$ ). Необходим некий критерий, исключающий отмеченную неопределенность и приводящий к однозначному решению при заданных  $X_1$  и рабочих параметрах процесса (флегмовом числе  $R$ ). В качестве такого критерия выступает сходимость материального баланса для тарелки питания.

Предлагается следующий путь расчета полного числа теоретических тарелок в колонне (рис. 12.62):

— задаемся некоторым составом дистиллята  $X_2$  (на горизонтали  $x_{A2}$ ) и находим  $X_0$  (на горизонтали  $x_{A0}$ );

— строим теоретические тарелки для укрепляющей части колонны, получая составы жидкости и пара на тарелках вплоть до уровня  $x_{A1}$  (на рис. 12.62 — это точка  $X_y$  на третьей сверху теоретической тарелке);

— строим теоретические тарелки для нижней части колонны от точки  $X_0$  до получения пара с концентрацией компонента в нем, превышающей  $x_{A1}$  (точка  $Y_0$  на рис. 12.62);

— проверяем материальные балансы для контура  $K_1$  на рис. 12.63 по любым двум компонентам:

$$LX_y + L_1X_1 = DY_0 + L_0X_0; \quad (\text{ж})$$

— если условие (ж) не соблюдается, то необходимо задаться новым значением  $X_2$  (при том же  $x_{A2}$ ).

Расчет числа теоретических тарелок повторяют до тех пор, пока с приемлемой погрешностью не выполнится условие (ж).

Заметим, что материальный баланс по потокам фаз для указанного контура при подаче *кипящей* исходной смеси очевиден:  $L + L_1 = D + L_0$ . При подаче исходной смеси в другом состоянии придется скорректировать паровой и жидкостной потоки  $D$  и  $L + L_1 = L'$  с учетом параметра типа  $E$  (см. разд. 12.7.5).

Число *реальных* тарелок определяется по числу теоретических и по значениям средних КПД тарелок.

Выше была рассмотрена *проектная* задача — определение необходимого числа тарелок, когда заданы составы исходной смеси (точно), дистиллята и кубового остатка (по целевому компоненту). Значительно более трудоемким является решение задачи *эксплуатации* — определение составов дистиллята и кубового остатка при известных составе исходной смеси и числе тарелок. Решение здесь отыскивается подбором. Фактически его сводят к решению задачи проектирования, задаваясь составами дистиллята и кубового остатка и проверяя числа теорети-

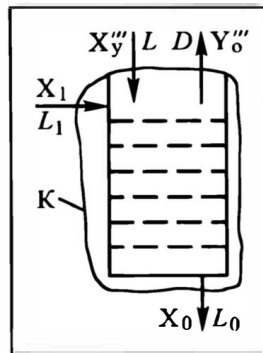
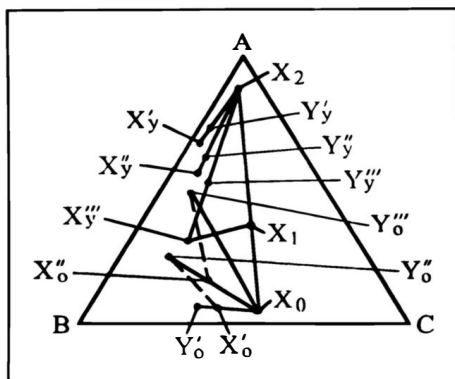


Рис. 12.62. Расчет общего числа теоретических тарелок в колонне при ректификации трехкомпонентных смесей

Рис. 12.63. Потоки и концентрации в нижней части колонны (включая тарелку питания) при ректификации трехкомпонентных смесей

ческих тарелок в укрепляющей и отгонной частях колонны на совпадение с заданными. При несовпадении задаются новыми составами дистиллята и кубового остатка и повторяют расчет — вплоть до сходимости полученного и заданного числа тарелок.

Особенности вычислительных операций ЭВМ могут продиктовать и другие пути решения проектных и эксплуатационной задач\*.

### 12.11.2. Разделение многокомпонентных смесей

Материальный и тепловой расчеты ректификационных колонн при разделении в них многокомпонентных смесей аналогичны рассмотренным ранее для бинарных смесей. Они базируются на материальных (по потокам фаз и каждого из компонентов) и тепловых балансах.

Расчет необходимого числа тарелок в колонне (ее высоты) при разделении многокомпонентных смесей, подобно расчетам для бинарных и тройных смесей, может быть выполнен путем поочередного нахождения равновесных и сопряженных концентраций. Однако графические представления с увеличением числа компонентов в смеси становятся менее наглядными. Так, фазовая диаграмма для четырехкомпонентной смеси изображается в правильном тетраэдре, а для смеси из пяти и более компонентов требуются представления о многомерных пространствах.

Строгие методы расчета ректификации многокомпонентных смесей (например, "от тарелки к тарелке") отличались громозд-

\* См., например, [14].

костью и большой трудоемкостью. Поэтому весьма широкое распространение получили различные *приближенные* методы\*, основанные на упрощающих допущениях, но зато более наглядные и простые. Однако с разработкой модельных представлений о равновесии в многокомпонентных системах и с развитием вычислительной техники\*\* значимость приближенных методов утрачивается, а строгих, наоборот, — восстанавливается.

Рассмотрим основные положения метода "от тарелки к тарелке" применительно к непрерывной ректификации  $k$ -компонентной смеси — необязательно идеальной, но не образующей азеотропов и гетероазеотропов. Примем для простоты полную конденсацию пара в конденсаторе и подачу в колонну исходной смеси при температуре кипения; постулируем также постоянство мольных потоков по высоте каждой из частей колонны — укрепляющей и отгонной. Расчет будем базировать на *теоретической тарелке*.

Состав *исходной* многокомпонентной смеси (А; В; ... I; ... ; К) известен полностью:  $X_1$  ( $x_{A1}$ ,  $x_{B1}$ , ... ,  $x_{I1}$ , ... ,  $x_{K1}$ ), как и ее поток  $L_1$  (производительность). Требуемое качество отбираемого дистиллята выражают назначением концентрации *целевого* компонента  $x_{A2}$ , если дистиллят содержит компонент А высокой чистоты, или суммы концентраций целевых компонентов ( $x_{A2} + x_{B2} + \dots$ ), если в дистилляте содержится несколько компонентов. Концентрации остальных компонентов в дистилляте не могут быть заданы произвольно: они зависят как от особенностей фазового равновесия разделяемой смеси, так и от режима ректификации (флегмового числа и т.п.). Тем не менее состав дистиллята должен быть выбран *полностью*, а в кубовой жидкости принято содержание целевого компонента. Тогда из материального баланса (правило рычага — см. разд. 10.2.4) можно найти полный состав кубовой жидкости  $X_0$  ( $x_{A0}$ ,  $x_{B0}$ , ...,  $x_{K0}$ ). Заметим:  $X_0$  можно определить и не задаваясь содержанием целевого компонента в кубовом остатке, если известен его поток  $L_0$  (или поток дистиллята  $\Pi$ ).

Для расчета числа теоретических тарелок необходимы равновесные зависимости и связи сопряженных концентраций по каждому компоненту разделяемой смеси.

Пусть рабочее давление процесса равно  $P$ . *Равновесные* концентрации в фазах для произвольного ( $i$ -го) компонента связаны эмпирическим или модельным уравнением

$$y^P_i = f_i(x_A, \dots, x_I, \dots, x_K), \quad (12.54)$$

причем эта функция зависит от температуры. Для идеальных многокомпонентных смесей, подчиняющихся закону Рауля, за-

\* См. [8, 11, 15, 27 и др.].

\*\* См., например, [9, 14, 20, 26].

висимость равновесных концентраций (12.54) имеет вид:

$$y^p_i = k_i x_i .$$

Константа фазового равновесия  $k_i = P_i^0/P$  для  $i$ -го компонента при  $P = \text{const}$  изменяется с уровнем концентрации компонента, так как упругость паров чистого компонента  $P_i^0$  есть функция температуры кипения  $t$ , а последняя зависит от состава смеси. И только в случае  $t = \text{const}$  величина  $P_i^0$  была бы постоянной, тогда и  $k_i = \text{const}$ ; подчеркнем: это не рабочая ситуация.

Связи сопряженных концентраций жидкой и паровой фаз устанавливаются (как и в случае бинарных и тройных смесей) из материальных балансов — по потокам фаз и каждого компонента. Найденные из этих балансов связи сопряженных концентраций (*рабочие линии*) различаются для укрепляющей и отгонной частей колонны, поскольку в них различны потоки фаз.

### Укрепляющая колонна

Обозначим (рис. 12.64) для произвольного сечения укрепляющей части колонны:  $L$  и  $D$  — жидкостной и паровой потоки;  $x_A, x_B, \dots, x_1, \dots, x_K$  и  $y_A, y_B, \dots, y_1, \dots, y_K$  — мольные концентрации компонентов А, В, ..., I, ..., К в этих потоках соответственно. Концентрации компонентов в дистилляте (его мольный поток  $\Pi$ ) снабдим индексом "2" (например,  $x_{A2}$ ).

Материальные балансы по потокам компонентов для контура  $K_1$  запишутся:

$$Dy_A - Lx_A - \Pi x_{A2} = 0 ;$$

$$Dy_B - Lx_B - \Pi x_{B2} = 0 ;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$Dy_1 - Lx_1 - \Pi x_{12} = 0 ;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$Dy_K - Lx_K - \Pi x_{K2} = 0 .$$

Отсюда находим связи между сопряженными концентрациями для каждого компонента смеси:

$$y_A = \frac{L}{D} x_A + \frac{\Pi}{D} x_{A2} ;$$

$$y_B = \frac{L}{D} x_B + \frac{\Pi}{D} x_{B2} ;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$y_1 = \frac{L}{D} x_1 + \frac{\Pi}{D} x_{12} ;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$y_K = \frac{L}{D} x_K + \frac{\Pi}{D} x_{K2} .$$

(12.55)

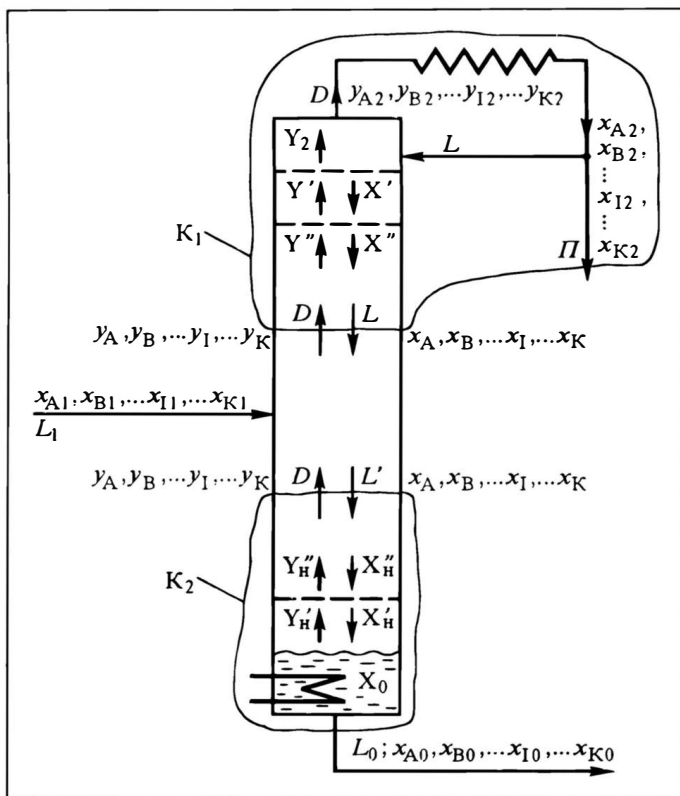


Рис. 12.64. Схема потоков в ректификационной колонне для разделения многокомпонентных смесей

При постоянных по высоте колонны потоках  $L$  и  $D$  уравнения (12.55) описывают *прямые* линии. Эти **рабочие линии** для всех компонентов имеют один и тот же угол наклона, определяемый отношением  $L/D$ , но им отвечают разные точки на диагоналях и отрезки, отсекаемые на осях ординат, — соответственно разным концентрациям компонентов в дистилляте.

При изменяющихся по высоте колонны потоках  $L$  и  $D$  уравнения (12.55) выражают *кривые* рабочие линии. Связь между сопряженными концентрациями в этом случае устанавливается с привлечением тепловых балансов типа (е) в разд. 12.8.

Суть метода "от тарелки к тарелке" продемонстрируем на примере постоянных по высоте колонны потоков  $L$  и  $D$ . Для *каждого* компонента строится диаграмма  $y-x$ ; связь сопряженных концентраций изображается в них *прямыми* рабочими линиями по (12.55). На рис. 12.65 такие диаграммы представлены для компонентов А, I и К. При полной конденсации выходящего из колонны пара его состав  $Y_2$  ( $y_{A2}, y_{B2}, \dots, y_{I2}, \dots$ ,

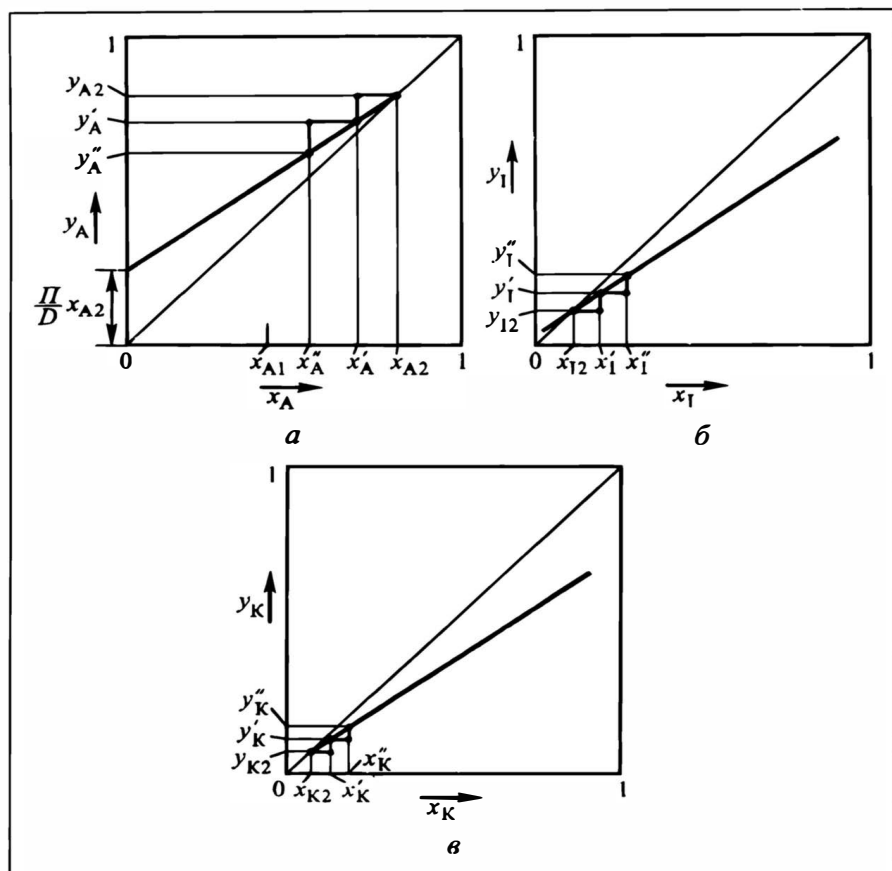


Рис. 12.65. К расчету числа теоретических тарелок в укрепляющей части колонны при разделении многокомпонентных смесей:

а, б, в — диаграммы для компонентов А, I и К соответственно

$y_{K2}$ ) идентичен составу получаемого конденсата, флегмы, дистиллята  $X_2$  ( $x_{A2}$ ,  $x_{B2}$ , ...,  $x_{I2}$ , ...,  $x_{K2}$ ); это соответствует точкам пересечения рабочих линий с диагоналями квадратов  $y-x$ . Разделяющий эффект колонны существенно зависит от флегмового числа  $R = L/\Pi$ . Оптимальное значение  $R$ , как и в случае бинарных смесей, определяется здесь технико-экономическим расчетом на базе минимального флегмового числа  $R_{\min}$ . Для расчета последнего в литературе\* приводятся различные методики.

Как и все рассмотренные ранее, метод "от тарелки к тарелке" базируется на поочередном учете условий равновесия — по

\* См., например, [12, 19, 20].

(12.54) и связей сопряженных концентраций — согласно уравнениям (12.55). Так, для *верхней* тарелки, с которой уходит пар состава  $Y_2$ , надо найти *равновесный* с ним состав жидкости  $X'_1$ , покидающей эту *теоретическую* тарелку. Но равновесные составы фаз зависят от температуры, а температура  $t'$  на верхней тарелке априори не известна.

Очевидно, что сумма концентраций всех компонентов смеси должна быть равна единице:

$$\sum_{i=A}^{i=K} x_i = 1. \quad (3)$$

Поэтому температура  $t'$  должна быть *подобрана* таким образом, чтобы удовлетворялось условие (3). Пусть этой подобранной температуре на рис. 12.65 отвечают концентрации отдельных компонентов  $x_A', \dots, x_1', \dots, x_K'$ . Теперь согласно связям (12.55), т.е. с помощью рабочих линий, можно найти полный состав сопряженной (встречающейся с жидкостью в этом сечении) паровой фазы  $Y'$  ( $y_A', \dots, y_1', \dots, y_K'$ ).

Далее рассмотрим *вторую* (сверху) теоретическую тарелку. По составу пара  $Y'$ , покидающего эту тарелку, находим *равновесный* состав  $X''$  уходящей с нее жидкости, *подбирая* температуру  $t''$  на этой тарелке так, чтобы соблюдалось условие (3). Затем по рабочим линиям (12.55) находим *сопряженный* с  $X''$  состав пара  $Y''$ .

Построение теоретических тарелок продолжают до тех пор, пока концентрация целевого компонента (в данном случае — А) не уменьшится до его концентрации в исходной смеси  $x_{A1}$ . Так получают число теоретических тарелок  $n_T^y$  в укрепляющей части колонны.

#### *Отгонная колонна*

Сохраним обозначения сопряженных концентраций компонентов (см. рис. 12.64); концентрациям компонентов в кубовой жидкости (ее мольный поток  $L_0$ ) присвоим индекс "о" (например,  $x_{A0}$ );  $D$  и  $L'$  — потоки пара и жидкости ( $L' = L + L_0$ ) в отгонной части колонны.

Материальные балансы *по потокам отдельных компонентов* для контура  $K_2$  (см. рис. 12.64) имеют вид:

$$L'x_A - Dy_A - L_0x_{A0} = 0 ;$$

$$L'x_B - Dy_B - L_0x_{B0} = 0 ;$$

$$\dots\dots\dots$$

$$L'x_1 - Dy_1 - L_0x_{10} = 0 ;$$

$$\dots\dots\dots$$

$$L'x_K - Dy_K - L_0x_{K0} = 0 .$$

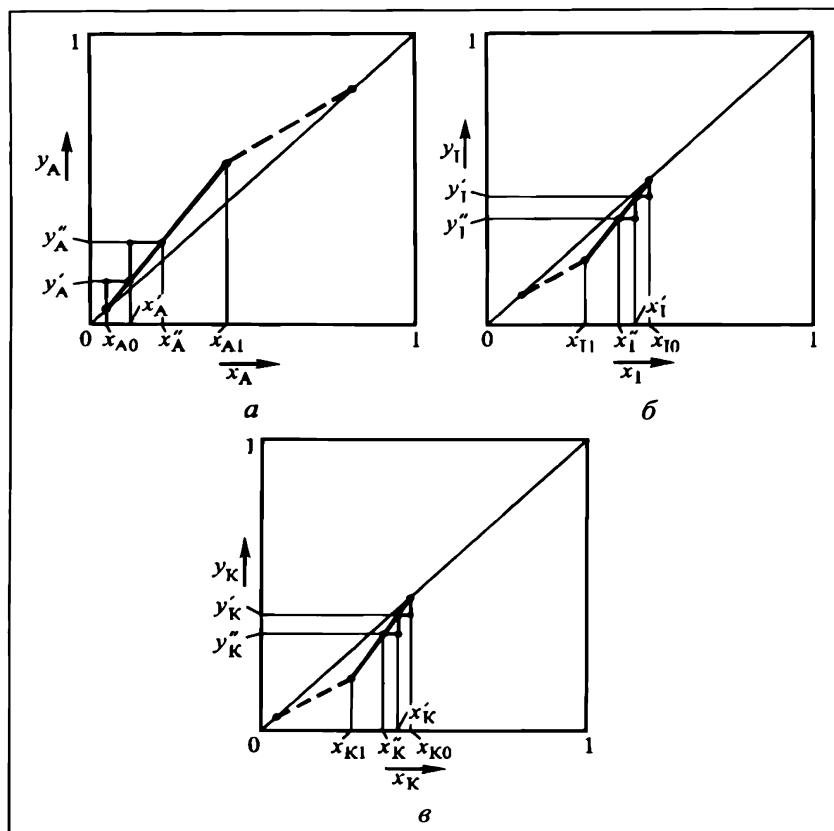


Рис. 12.66. К расчету числа теоретических тарелок в отгонной части колонны при разделении многокомпонентных смесей:

а, б, в — диаграммы для компонентов А, I и К соответственно

Отсюда получаем уравнения рабочих линий для каждого компонента смеси:

$$\begin{aligned}
 y_A &= \frac{L'}{D} x_A - \frac{L_0}{D} x_{A0} ; \\
 y_B &= \frac{L'}{D} x_B - \frac{L_0}{D} x_{B0} ; \\
 &\dots\dots\dots \\
 y_I &= \frac{L'}{D} x_I - \frac{L_0}{D} x_{I0} ; \\
 &\dots\dots\dots \\
 y_K &= \frac{L'}{D} x_K - \frac{L_0}{D} x_{K0} .
 \end{aligned}
 \tag{12.56}$$

В рассматриваемом случае постоянных  $L'$  и  $D$  по высоте колонны — это *прямые* линии. Они пересекают, как и для бинарных смесей, диагонали квадратов в точках  $x_{i0}$ . Вторые точки, необходимые для построения рабочих линий, удобно фиксировать на осях координат, задаваясь в (12.56) значениями  $x_I = 0$ ,  $x_I = 1$ ,  $y_I = 0$  или  $y_I = 1$  либо используя известный (и одинаковый для диаграмм  $y-x$  всех компонентов) наклон рабочей линии с тангенсом, равным  $L'/D$  (рис. 12.66).

Теоретические тарелки для отгонной части колонны строят тоже путем поочередного использования условий равновесия (12.54) и связей сопряженных концентраций (12.56).

Рассмотрим сначала сечение отгонной части колонны *под нижней тарелкой* — в нем поток пара состава  $Y'_n$  ( $y'_A, y'_B, \dots, y'_I, \dots, y'_K$ ) *равновесен* с кубовой жидкостью состава  $X_0$ . Для определения  $Y'_n$  надо *подобрать* такую температуру, чтобы при определении равновесных концентраций по (12.54) соблюдалось очевидное условие'

$$\sum_{i=A}^{i=K} y_i = 1. \quad (и)$$

Найденному таким образом составу пара  $Y'_n$  отвечает сопряженный с ним состав жидкости, стекающей с нижней тарелки,  $X'_n$  ( $x'_A, x'_B, \dots, x'_I, \dots, x'_K$ ). Состав этот лежит на рабочих линиях; на рис.12.66 построение показано для компонентов А, I и К. Далее находят *равновесный* состав уходящего с нижней тарелки пара  $Y''_n$ , так подбирая температуру  $t''_n$ , чтобы удовлетворить условию (и). Затем определяют *сопряженный* состав жидкости  $X''_n$ , стекающей с вышележащей тарелки, и т.д. — до превышения концентрации целевого компонента в паре над его содержанием в исходной смеси. Так получают число теоретических тарелок  $n_T^0$  в отгонной части колонны.

Далее оценивают результаты расчета для колонны в целом. Критерием сходимости расчета служит удовлетворение материальных балансов по каждому компоненту на тарелке питания, как это было показано в разд. 12.11.1 — формула (ж). При несоблюдении (с обусловленной погрешностью) балансов по каждому из компонентов расчет числа тарелок *повторяют*, приняв новый состав дистиллята  $X_2$  (изменяя в нем концентрации любых компонентов, кроме целевого).

1. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. М.: Химия, 1978. 280 с.
2. *Александров И.А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.
3. *Багатуров С.А.* Теория и расчет перегонки и ректификации. М.: Гостоптехиздат, 1961. 436 с.
4. *Бронштейн И.Н., Семендлев К.А.* Справочник по математике. М.: Наука — ФМ, 1986. 544 с.
5. *Вихман Г.Л., Круглов С.Л.* Основы конструирования аппаратов и машин нефтеперерабатывающих заводов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 294 с.
6. *Гельперин Н.И.* Дистилляция и ректификация. М.—Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.
7. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
8. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с. (ч.1, 400с.; ч.2, 368 с.)
9. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
10. *Карапетьянец М.Х.* Химическая термодинамика. М.—Л.: Госхимиздат, 1953. 612 с.
11. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1955. 756 с.
12. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
13. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа. 1972. 494 с.
14. *Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И.* Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 487 с.
15. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. М.: Госхимиздат, 1961. 315 с.
16. *Матрозов В.И.* Аппаратура для молекулярной дистилляции. М.: Машгиз, 1954. 146 с.
17. Основные процессы и аппараты химической технологии / Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 496 с.
18. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 574 с.
19. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика: Пер. с англ. / Под ред. Н.М. Жаворонкова. Л.: Химия, 1969. 1144 с. (т. I, 640 с.; т. II, 504 с.).
20. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1993. 393 с.
21. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 494 с.
22. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. / Под ред. А.Н. Плановского. М.: Гостоптехиздат, 1964. 334 с.
23. *Свентославский В.В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 244 с.
24. *Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В.* Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 420 с.

25. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1982. 584 с.
26. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 431 с.
27. Циборовский Я. Процессы химической технологии: Пер. с польск. / Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1958. 932 с.
28. Ципарис И.Н., Доброседов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 162 с.

# ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

**Жидкостная экстракция** — это избирательное извлечение компонента (компонентов) из жидкой смеси с помощью жидкого растворителя. Жидкостная экстракция предусматривает две технологические операции:

— **контактирования** исходной смеси с растворителем, в ходе которого осуществляется собственно массообменный процесс, т.е. переход (перенос) компонента (или группы компонентов) через границу раздела из одной фазы в другую;

— **отделения** полученного раствора от оставшейся жидкой смеси.

Таким образом, жидкостная экстракция предполагает неполную взаимную растворимость исходной смеси и растворителя — в противном случае вторая операция неосуществима.

Операция контактирования фаз обычно проводится путем распределения (дробления) одной фазы в виде капель в объеме другой.

### 13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Дискретную (капельную) фазу называют **дисперсной** (или **диспергируемой**) фазой, а непрерывную — **сплошной** (или **дисперсионной**) средой. В самом общем случае взаимодействующие фазы являются растворами, состоящими из растворителей и одного или нескольких растворенных в них веществ. Фазу, которая в процессе экстракции *обедняется* переходящим компонентом, называют **исходным раствором** (до взаимодействия со второй фазой) и фазой **рафината** или **маточника** (после начала соприкосновения фаз). Растворитель в этой фазе именуют **разбавителем**. Фазу, *обогащающуюся* переходящим компонентом, называют **экстрагентом**, или **исходным растворителем** (до контактирования) и **экстрактом** (после взаимодействия фаз). Для обозначения фаз в ходе процесса экстракции используют также термины: **фаза экстракта** и **фаза рафината**. В простейшем случае исходный раствор и рафинат состоят из разбавителя и одного переходящего компонента, экстрагент является чистым растворителем, а экстракт — его смесью с переходящим компонентом.

Собственно процесс экстракции включает в себя две упомянутые стадии — смешения и разделения фаз. Однако полная технологическая схема экстракции предусматривает еще стадии выделения целевых компонентов из экстракта с возвращением экстрагента на экстракцию (иногда экстрагент частично или полностью подвергается регенерации — очистке от накапливающихся примесей), а также выделения экстрагента из рафината. При этом под регенерацией экстрагента в общем случае понимают все операции по его возвращению в процесс экстракции. Чаще всего для выделения целевых компонентов из экстракта и регенерации экстрагента применяют ректификацию или отгонку с водяным паром; иногда соответствующие компоненты выделяют путем реэкстракции (обратной экстракции), кристаллизации и другими методами.

Сопряженные процессы экстракции органическим экстрагентом целевого компонента из исходного водного раствора и последующей его реэкстракции из органического экстракта вторым (водным) экстрагентом применяют для двойной очистки продукта (например, в производстве капролактама) и для выделения и концентрирования ценных компонентов из разбавленных растворов (например, в гидрометаллургии). В последнем случае процесс массообмена обычно сопровождается химическим взаимодействием переходящего компонента и реагентов, содержащихся в фазах экстракта и реэкстракта, т.е. имеют место не чисто физические процессы экстракции, а так называемые процессы реактивной экстракции.

Экстракция в системах жидкость—жидкость применяется для разделения смесей, трудно разделяемых или вообще не разделяемых путем ректификации или иными широкодоступными методами. Экстракция в отличие от ряда других процессов разделения обычно проводится при *невысокой* (часто — комнатной) рабочей температуре. Это обстоятельство играет решающую роль при работе с термолабильными веществами, чувствительными к повышенным температурам, например в фармацевтических производствах.

Жидкостная экстракция обычно оказывается энергетически более выгодным процессом, чем ректификация, — особенно для выделения веществ из растворов с низкой концентрацией целевого компонента. Примером может служить получение уксусной кислоты из разбавленных растворов путем экстракции ее этилацетатом с последующей ректификацией экстракта (это — один из первых промышленных процессов применения экстракции). Экстракция выгоднее ректификации при разделении:

- высококипящих смесей, ректификационное разделение которых без разложения возможно лишь в условиях глубокого вакуума;

- смесей, состоящих из близки кипящих компонентов или обладающих малой относительной летучестью.

Экстракцией при соответствующем подборе экстрагента нередко удается разделить азеотропные смеси. Например, смесь вода—пиридин нельзя разделить ректификацией: она образует азеотроп с содержанием воды 75% (мол.). При добавлении к смеси бензола практически весь пиридин переходит в бензол, от которого он легко отделяется ректификацией.

Выделение органических веществ экстракцией было издавна известно химикам. Позднее была открыта способность некоторых органических растворителей (простых эфиров) селективно извлекать из водных растворов различные неорганические вещества.

Процессы экстракции в крупных масштабах впервые начали использовать в нефтехимии для извлечения ароматических соединений в процессах переработки нефти, дизельного топлива и смазочных масел.

Мощный импульс дальнейшему развитию и практическому использованию процессов экстракции дала ядерная технология.

В настоящее время жидкостная экстракция применяется в химической технологии, гидрометаллургии и аналитической химии для извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ. Экстракционные процессы используются в производствах органических продуктов, антибиотиков, пищевых продуктов, редкоземельных элементов, ряда редких, цветных и благородных металлов (примерно три четверти мирового производства меди получают методом реактивной экстракции из водных растворов), в технологии ядерного горючего, при очистке сточных вод.

Жидкостная экстракция представляет собой перенос вещества в системах жидкость—жидкость, т.е. охватывает процессы массообмена между двумя *взаимно нерастворимыми* или же *частично взаимно растворимыми* жидкостями. По компонентно-фазной (КФ) классификации (см. табл.10.1) в случае полной взаимной нерастворимости жидкостей (экстрагента и разбавителя) эта технологическая операция обозначается кодом 3(2-2)1, а при частичной взаимной растворимости — 3(3-3)3. В первом случае происходит *однаправленный* перенос вещества — из фазы рафината в фазу экстракта, во втором — *разнонаправленный* (встречный) перенос экстрагируемого компонента и разбавителя из фазы рафината в фазу экстракта и экстрагента из фазы экстракта в фазу рафината.

Разнонаправленный перенос компонентов имеет место и при экстракции двумя растворителями, когда исходная смесь разделяется путем распределения ее компонентов между двумя взаимно несмешивающимися экстрагентами, а также при противоточной экстракции с флегмой, когда часть экстракта после удаления из него экстрагента возвращается в процесс в виде флегмы. Оба этих процесса относятся к специфическим методам жидкостной экстракции, используемым для достижения высоких степеней разделения\*; в учебнике они не рассматриваются.

---

\* См., например, [2, 4, 5, 7—9].

Наличие двух технологических ситуаций — практически полной взаимной **нерастворимости** разбавителя и экстрагента или **частичной (ограниченной) взаимной растворимости** разбавителя и экстрагента — предопределяет различие в подходах к описанию равновесия и к технологическим расчетам (при общности основных схем и аппаратного оформления экстракционных процессов).

### 13.2. ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Процесс экстракции, как отмечено выше, включает две основные стадии (операции). На стадии смешения (контактирования) исходного раствора с экстрагентом происходит образование гетерогенной двухфазной смеси в форме эмульсии: одна жидкость в виде капель распределена в другой. На стадии расслоения гетерогенной смеси путем отстаивания и коалесценции капель производят отделение (сепарацию) и отдельный отвод фаз рафината и экстракта. В зависимости от конкретной технологической задачи возможны различные аппаратные варианты осуществления этих операций.

Экстракционные аппараты\* классифицируют по разным признакам.

По *принципу взаимодействия контактирующих фаз* экстракционные аппараты можно разделить на два больших класса: работающие с **непрерывным** или со **ступенчатым** контактом фаз. В первом случае состав фаз изменяется непрерывно по пути контактирования фаз — по высоте (колонны) или диаметру (центробежные аппараты) экстрактора. Здесь имеется лишь одна граница раздела фаз — на выходе дисперсной фазы. Во втором случае составы фаз изменяются скачкообразно (прерывисто) при переходе из ступени в ступень. При этом на каждой ступени происходит смешение (эмульгирование) и разделение (расслаивание) фаз, т.е. в каждой ступени имеется своя граница раздела фаз.

В некоторых технологических процессах на границе раздела фаз со временем накапливаются примеси с образованием третьей фазы, которая периодически удаляется из аппарата. Очевидно, что для таких процессов желательно иметь минимальное количество границ раздела.

По *расположению аппарата* экстракторы подразделяются на **вертикальные, горизонтальные** и другие (к последним можно отнести и **центробежные**). Заметим, что вертикальные аппараты занимают малую площадь, но требуют высоких помещений.

---

\* Устройство и работа различных типов экстракторов описаны в [2-8] и др.

Важнейшим признаком классификации экстракторов является *отсутствие или наличие подвода энергии извне*.

В экстракторах, работающих без подвода механической энергии извне, диспергирование одной из фаз ограничено, как правило, величиной внутренней потенциальной энергии, обусловленной разностью плотностей фаз. Иногда диспергирование производится также за счет кинетической энергии потока дисперсной фазы с помощью специальных устройств (барботеры, форсунки), т.е. подвод энергии имеется только на входе. Достоинствами подобных экстракторов являются простота, низкие капитальные и эксплуатационные затраты и высокая производительность. Но для таких аппаратов характерна небольшая величина поверхности межфазного контакта и, как следствие, невысокая эффективность массообмена. Они обычно применяются в тех случаях, когда для разделения (экстракции) не требуется особо развитой поверхности контакта.

В экстракторах с подводом механической энергии извне степень диспергирования и, следовательно, поверхность межфазного контакта существенно повышаются за счет сравнительно небольших затрат механической энергии. Эта энергия обычно сообщается смеси жидкостей или посредством вращающихся либо вибрирующих (колеблющихся) мешалок различных конструкций, или наложением пульсаций (пульсационное перемешивание), или же с помощью центробежных сил (центробежные экстракторы). В последнем варианте поле центробежных сил используется одновременно также для движения и (или) разделения фаз.

Колонные экстракторы, в которых противоточное движение и сепарация фаз осуществляются под воздействием сил тяжести, часто называют **гравитационными**.

Аппараты с подводом механической энергии извне называют **интенсифицированными** экстракторами.

Удельный полезный расход энергии представляет собой общие затраты энергии за вычетом потерь, связанных с движущимися механическими элементами конструкции — на трение в приводе и сальниках, инерционные потери; он количественно равен диссипации (рассеянию) энергии в единице массы сплошной среды (см. разд. 5.4.). Удельный полезный расход энергии во многом определяет рабочие характеристики процесса и является одним из основных параметров масштабирования экстракторов с внешним подводом энергии.

### 13.2.1. Экстракторы с непрерывным контактом фаз

Эти аппараты называют также **дифференциально-контактными** экстракторами. Впервые они были применены в нефтехимической промышленности в неинтенсифицированном вари-

анте, т.е. в виде колонн без подвода внешней механической энергии. В колоннах тяжелая фаза вводится сверху, легкая — снизу.

### *Экстракционные колонны без подвода внешней энергии*

Простейшим типом экстракторов являются **распылительные колонны** (рис. 13.1, а).

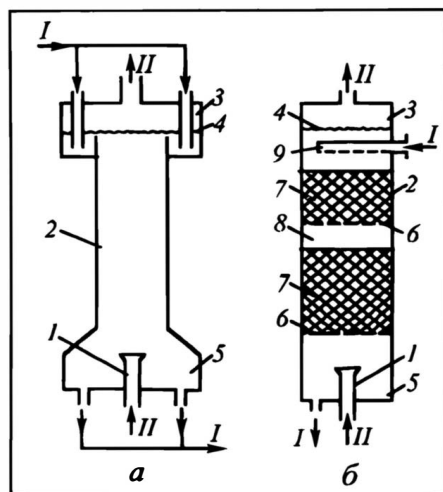
В полую вертикальную цилиндрическую колонну 2, заполненную сплошной фазой, с помощью диспергирующего устройства 1 распределяется (здесь — снизу) в виде капель дисперсная фаза. С другого конца (здесь — сверху) в колонну вводится сплошная фаза. В качестве диспергаторов обычно используют сопла и перфорированные распределители. Противоточное движение фаз обеспечивается силой тяжести, т.е. различием плотностей фаз. Образовавшиеся в диспергаторе капли проходят по колонне через сплошную фазу и коалесцируют в *отстойной зоне* 3 на поверхности раздела фаз 4; за пределами этой зоны находится сплошной слой дисперсной (здесь — легкой) фазы. В зависимости от того, какая фаза (тяжелая — ТФ или легкая — ЛФ) диспергируется, граница (поверхность) раздела фаз располагается в нижней или верхней части колонны. Наряду с отстойной зоной, где находится граница раздела фаз, экстракционная колонна обычно имеет также вторую сепарационную зону 5 (иногда также называемую отстойной) на выходе сплошной фазы — для предотвращения захвата ею капель дисперсной фазы.

В распылительной колонне поток дисперсной фазы движется преимущественно по центральной части поперечного сечения, что приводит к возникновению градиента плотности эмульсии по сечению и, как следствие, к образованию циркуляционного контура, охватывающего весь рабочий объем экстрактора. При этом структура потока сплошной фазы приближается к полному перемешиванию (см. разд. 8.2.3). Поэтому эффективность распылительных экстракторов обычно не превышает 1—2 теоретических ступеней.

Усовершенствованные конструкции распылительных колонн снабжены поперечными перегородками, направляющими поток дисперсной фазы в чередующейся последовательности — от одной стенки к другой или от центра к стенке и обратно. Благодаря устранению при этом циркуляции сплошной фазы и приближению течения фаз к противоточному эффективность таких колонн повышается, хотя полностью избежать поперечной неравномерности потока все же не удается.

Снижение гидродинамических неоднородностей достигается также путем заполнения колонны насадкой. **Насадочные** экстракторы по простоте конструкции стоят вслед за распылительными. В рабочей зоне 2 экстрактора (область колонны между двумя концевыми сепарационными зонами) на опорных решетках 6 располагаются слои насадки 7 (рис. 13.1, б). Материал насадки должен предпочтительно смачиваться сплошной фазой; в противном случае вместо потока капель дисперсной фазы может возникнуть пленочное ее течение по насадке, и поверхность контакта фаз будет ограничена геометрической поверхностью насадки.

Размещение насадки в виде отдельных слоев 7 с *безнасадочными промежутками* 8 между ними способствует уменьшению поперечной неравномерности в потоке сплошной фазы за счет выравнивания в этих промежутках потоков и концентраций вещества по сечению колонны. Снижение отрицательного влияния продольного перемешивания наблюдается также при использовании эффективных конструкций диспергаторов (распылителей) 1, создающих равномерное первоначальное распределение дисперсной фазы по сечению колонны. Для этой же цели в экстракторе размещают распределители 9 сплошной, а также перераспределители дисперсной фаз.



**Рис. 13.1.** Экстракционные колонны без подвода внешней энергии:

*а* — распылительная колонна, *б* — насадочная колонна;  
 1 — диспергатор, 2 — рабочая зона, 3, 5 — концевые отстойники, 4 — поверхность (граница) раздела фаз, 6 — опорные решетки, 7 — слои насадки, 8 — безнасадочные промежутки, 9 — распределитель сплошной фазы;  
 I — тяжелая фаза, II — легкая фаза

Эффективность массообмена в насадочных экстракторах выше, чем в распылительных, однако их удельная производительность ниже.

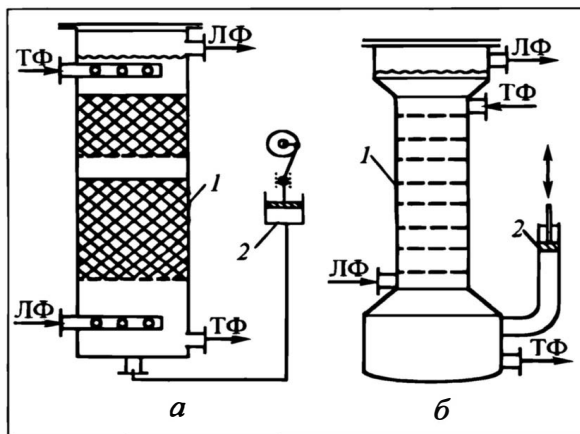
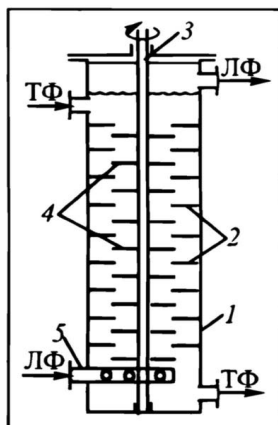
### *Экстракторы с подводом внешней энергии*

Эту группу аппаратов разделяют на три основные подгруппы — все они нашли применение в промышленности:

- колонны с вращающимися мешалками;
- пульсационные колонны и колонны с вибрирующими перфорированными тарелками;
- центробежные экстракторы.

Общим для аппаратов данной группы является непрерывный (без промежуточных зон расслаивания) противоточный контакт фаз и интенсификация массообмена путем подвода извне механической энергии. Интенсификация массопереноса достигается в основном благодаря росту поверхности контакта фаз из-за уменьшения размера капель.

Из различных вариантов колонн с вращающимися элементами наибольшее распространение нашли роторно-дисковые экстракторы (РДЭ). В этом экстракторе (рис.13.2) внутри цилиндрического корпуса 1 на равном расстоянии неподвижно установлены кольцевые перегородки 2. По оси колонны проходит вертикальный вал 3 с горизонтальными дисками 4 — ротор аппарата. Диски ротора обычно располагаются в середине секций, образованных двумя соседними кольцами 2. К рабочей зоне экстрактора сверху и снизу примыкают отстойные (сепарационные) зоны, диаметр которых равен диаметру рабочей части (или больше его).



**Рис. 13.2. Роторно-дисковый экстрактор (РДЭ):**

1 — корпус, 2 — кольцевые перегородки, 3 — вал, 4 — диски, 5 — распределитель (барботер) дисперсной фазы

**Рис. 13.3. Пульсационные колонны:**

а — насадочная, б — ситчатая;  
1 — колонна, 2 — пульсатор;  
ЛФ — легкая фаза, ТФ — тяжелая фаза

Дисперсная фаза через распределитель (обычно кольцевой барботер 5) подается с одного конца в рабочую зону колонны; с другого конца поступает сплошная фаза. Дисперсная фаза, двигаясь по колонне противоточно к сплошной, дробится вращающимися дисками ротора на мелкие капли и, пройдя через всю рабочую зону, коалесцирует на поверхности раздела фаз в соответствующей отстойной зоне.

Роторно-дисковая колонна фактически представляет собой каскад нечетко разделенных контактных ступеней, через которые противотоком движутся потоки рафината и экстракта в виде сплошной и дисперсной фаз. Интенсивное перемешивание дисками создает в каждой секции (ступени) режим, близкий к идеальному перемешиванию для сплошной фазы, так что аппарат может рассматриваться как каскад ячеек полного перемешивания (или идеальных ступеней), между которыми происходит циркуляционное обратное перемешивание (см. рециркуляционную модель продольного перемешивания — разд. 8.5). Интенсивность межсекционной циркуляции, вызванной работой вращающихся дисков, возрастает пропорционально доле свободного сечения секционирующих колец. Поэтому с уменьшением последней снижается и продольное перемешивание; однако при этом, естественно, снижается и производительность экстрактора.

В промышленности нашли применение как усовершенствованные конструкции РДЭ (многороторные экстракторы, колонна с асимметрично расположенным ротором), так и другие типы секционированных колонн, различающихся в основном устройством вращающихся элементов (открытые турбинные мешалки, лопастные капсулированные и др.). Эти колонны изготавливают до 3 м диаметром; высота их достигает 20 м (с ростом высоты заметно усложняется конструкция ротора).

В пульсационной колонне — насадочной (рис. 13.3,а) или с ситчатыми тарелками (рис. 13.3,б) на потоки жидкостей с помощью пневматического или поршневого пульсатора 2, находящегося вне экстрактора, накладывается возвратно-

поступательное движение, обеспечивающее тонкое дробление капель и интенсивный контакт фаз.

В мировой практике применяются ситчатые пульсационные колонны диаметром до 3 м и насадочные диаметром до 2 м. Отличительная особенность этих аппаратов — отсутствие движущихся внутренних деталей обуславливает специфические области их применения: когда требуется полная герметизация оборудования и недопустим контакт обслуживающего персонала с обрабатываемыми жидкостями (радиоактивные и ядовитые растворы). К недостаткам пульсационных колонн можно отнести динамические нагрузки на днище и высокие энергозатраты.

Наиболее прогрессивным типом колонных экстракторов с внешним подводом энергии на настоящий момент являются колонны с **вибрирующими перфорированными тарелками**. Они экономичнее пульсационных экстракторов по энергозатратам; в них в отличие от пульсационных аппаратов колебательное движение совершает пакет (или пакеты) перфорированных тарелок, а не столб жидкости. Если учесть, что в аппаратах промышленных размеров вес столба жидкости на порядок больше веса пакета тарелок, то станет очевидным, что инерционные нагрузки в вибрационном экстракторе значительно меньше, нежели в пульсационном. (Разработаны и применяются в промышленности более сложные конструкции пульсационных и вибрационных колонн с пониженными (компенсируемыми) инерционными нагрузками.)

Еще одно важное преимущество экстракторов с вибрирующими тарелками (по сравнению с остальными типами колонн с внешним подводом энергии) — сочетание высокой производительности и массообменной эффективности.

Производительность противоточных колонн лимитируется размером капель дисперсной фазы и свободным сечением секционировующих (поперечных) перегородок. При одинаковом размере капель производительность вибрационных экстракторов примерно вдвое превышает производительность колонн типа РДЭ. Секционировующие кольца занимают примерно половину сечения РДЭ; отсюда можно сделать вывод, что колеблющиеся в вертикальном направлении перфорированные тарелки в отличие от неподвижных не тормозят движение капель дисперсной фазы.

При равной эффективности механического перемешивания (одинаковом подводе внешней энергии) эффективный коэффициент продольного перемешивания в потоках фаз  $E_{зф}$  практически одинаков в обоих типах колонн (РДЭ и вибрэкстракторе). Однако при оценке влияния продольного перемешивания на эффективность массообменного процесса следует оперировать не самим коэффициентом  $E_{зф}$ , а его отношением к средней скорости потока соответствующей фазы. (Эти отношения можно рассматривать упрощенно как диффузионные добавки на продольное перемешивание в фазах в эффективную высоту единицы переноса.) В соответствии с изложенным выше степень продольного перемешивания для вибрационного экстрактора примерно вдвое ниже, чем для колонны типа РДЭ того же диаметра. Именно поэтому наряду с высокой производительностью промышленные вибрэкстракторы обладают также более высокой по сравнению с РДЭ массообменной эффективностью.

На рис. 13.4 изображен типичный колонный экстрактор с вибрирующими тарелками. Цилиндрический корпус 1 представляет собой рабочую зону. Она соединена с верхним отстойником 2, имеющим распределитель 3 тяжелой фазы (кольцевой барботер) и перелив 5 для вывода скоалесцировавшей легкой диспергируемой фазы. Нижняя часть экстрактора состоит из отстойника 6 со штуцером вывода тяжелой фазы 7 и распределителем легкой фазы 8. В рабочей зоне 1 размещен пакет (в промышленных аппаратах — пакеты) перфорированных тарелок 9, жестко закрепленных на штанге 10, которая соединена посредством шатунно-кривошипного механизма с приводом 4, обеспечивающим возвратно-поступательное (вверх-вниз) движение штанги с тарелками. Амплитуду колеба-

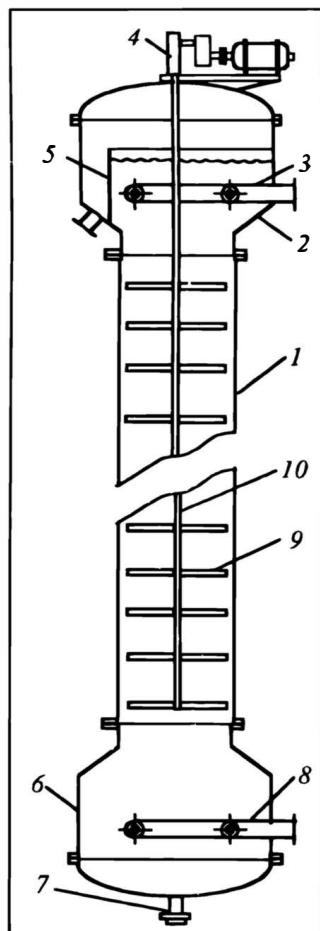


Рис. 13.4. Колонна с вибрирующими тарелками:

1 — корпус, 2 — верхний отстойник, 3 — распределитель ТФ, 4 — привод с шатунно-кривошипным механизмом, 5 — перелив для вывода скоалесцировавшей легкой дисперсной фазы, 6 — нижний отстойник, 7 — вывод ТФ, 8 — распределитель ЛФ, 9 — перфорированные тарелки, 10 — штанга

ний регулируют изменением эксцентриситета кривошипа, частоту — изменением числа его оборотов.

Тарелки 9 могут иметь круглые (мелкие или крупные) либо прямоугольные отверстия. В последнем случае отверстия тарелок снабжены направляющими лопатками. Они создают наклонные каналы, проходя через которые, рабочие среды приобретают горизонтальную составляющую скорости движения. Возникающее при этом поперечное перемешивание снижает отрицательный эффект поперечной неравномерности, предотвращая уменьшение эффективности массообмена с ростом диаметра аппарата. Подобные тарелки применяются и в пульсационных экстракторах.

В отличие от ранее рассмотренных аппаратов эффективность массообмена в тарельчатых пульсационных экстракторах и в колоннах с вибрирующими тарелками с увеличением диаметра от 0,2—0,3 м до 1,5—2 м снижается незначительно.

Центробежные экстракторы (ЦЭ) представляют собой особую группу аппаратов, включающую в себя ряд существенно различающихся конструкций: вертикальные и горизонтальные, напорные и безнапорные, многоступенчатые экстракторы и др. Подробно они описаны в специальной литературе\*.

В этих экстракторах дробление дисперсной фазы, противоточное движение и сепарация фаз происходят под действием центробежных сил, возникающих при быстром вращении ротора.

Простейший ЦЭ (рис. 13.5) представляет собой укрепленный на валу 1 ротор 2, размещенный в неподвижном корпусе 3 и состоящий из пакета перфорированных концентрически расположенных цилиндров 4, зажатых боковыми стенками 5. Подача и вывод фаз производятся через имеющиеся в валу 1 каналы. Герметичность достигается с помощью сальников 6. Тяжелая фаза подается в центральную часть ротора, а легкая — в периферийную. Под действием центробежной силы жидкости движутся противотоком, диспергируясь при прохождении через отверстия цилиндров, контактируя и разделяясь в кольцевых каналах между ними. Тяжелая фаза отводится с периферии ротора, а легкая — вблизи его оси. Обе фазы удаляются через отдельные отводные каналы вала.

Достоинства ЦЭ — компактность и сочетание высоких производительности и интенсивности массообмена; они особенно эффективны для жидкостных систем с небольшой разностью плотностей фаз. ЦЭ отличаются малым временем пре-

\* См., например, [10].

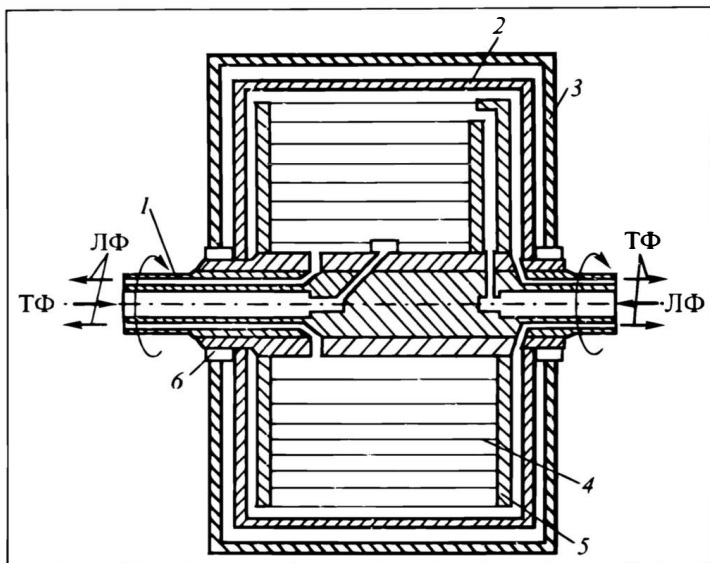


Рис. 13.5. Центробежный экстрактор:

1 — вал, 2 — ротор, 3 — неподвижный корпус, 4 — перфорированные цилиндры, 5 — боковые стенки цилиндров, 6 — сальники

бывания фаз в аппарате, что обуславливает успешное их применение при обработке нестойких веществ, в частности в производстве антибиотиков. В то же время эти аппараты непригодны, когда требуется длительное время контакта фаз (например, при экстракции, лимитируемой недостаточно быстрой химической реакцией).

В противоточной колонне поверхностью, перпендикулярной движению потоков фаз, является ее поперечное сечение; в ЦЭ — это поверхность цилиндра. Расстояние, проходимое фазами, в колонне определяется ее высотой, а в ЦЭ — его радиусом. Поэтому производительность ЦЭ увеличивается с ростом ширины ротора, а достигаемая степень извлечения (разделения) — с ростом его диаметра.

Если в процессе экстракции требуется большое число теоретических ступеней разделения или большая поверхность межфазного контакта, применяют противоточный каскад центробежных экстракторов.

К недостаткам ЦЭ следует отнести сравнительно высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

### 13.2.2. Экстракторы со ступенчатым контактом фаз

Экстракторы со ступенчатым контактом фаз состоят из секций или соединенных в каскад (батарею) ступеней, в каждой из которых происходит смешение и расслаивание фаз. По аппарату или каскаду ступеней в целом потоки фаз обычно движутся противоточно, но в секциях или ступенях возможен также их прямоток или чаще — идеальное перемешивание. Иногда экстракторы или система экстракторов работают по порционной (перекрестной) схеме.

- Все аппараты данного класса можно разделить на две группы:
- секционированные колонны;
  - ступенчатые смесительно-отстойные экстракторы.

### *Секционированные колонны*

Среди множества конструкций секционированных колонных экстракторов лишь некоторые нашли практическое применение.

Простейший тип таких экстракторов — **ситчатые** колонны, иначе — колонны с ситчатыми тарелками. Они работают в смесительно-отстойном режиме: дисперсная фаза, проходя через отверстия ситчатых тарелок, дробится на струи и капли; после контакта в межтарельчатом пространстве со сплошной фазой капли коалесцируют с образованием сплошного слоя у соседней тарелки, и далее процесс повторяется.

Толщина слоя скоалесцировавшей дисперсной фазы (под или над тарелкой — в зависимости от плотностей фаз) должна быть достаточной, чтобы ее гидростатического давления хватало для преодоления сопротивления отверстий тарелки (при истечении из них дисперсной фазы) и межфазного поверхностного натяжения.

Конструктивно ситчатый экстрактор (рис. 13.6) в принципе сходен с абсорбционными и ректификационными колоннами с ситчатыми тарелками. Отличие — в более коротких переточных устройствах (в виде карманов или труб) для транспорта сплошной фазы (СФ) из секции в секцию.

Ситчатые тарелки устанавливают на расстоянии 0,2–0,6 м. Свободное сечение тарелок обычно составляет 40–60%, диаметр отверстий 2–6 мм.

Ситчатые экстракторы наиболее эффективны среди аппаратов, работающих без подвода внешней энергии. Их достаточно высокая разделительная способность объясняется близостью к противоточному режиму движения фаз; они особенно эффективны для жидкостных систем с небольшим межфазным поверхностным натяжением.

Недостаток ситчатых экстракторов — низкая интенсивность массопередачи, обусловленная малой поверхностью контакта фаз. Дело в том, что для систем жидкость—жидкость разность плотностей фаз значительно ниже, чем для систем газ (пар)—жидкость; за исключением систем с низким межфазным натяжением, она обычно недостаточна для тонкого диспергирования одной жидкости в другой.

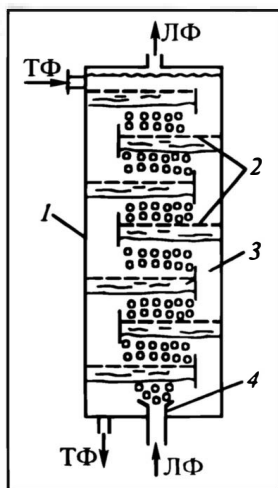


Рис. 13.6. Ситчатый колонный экстрактор:

1 — корпус, 2 — ситчатые тарелки, 3 — переточки ТФ, 4 — диспергатор

### *Ступенчатые смесительно-отстойные экстракторы*

Смесительно-отстойные экстракторы (СОЭ) относятся к числу наиболее распространенных экстракционных аппаратов. Каждая ступень такого экстрактора состоит из смесителя и отстойника. При этом имеется больше возможностей для варь-

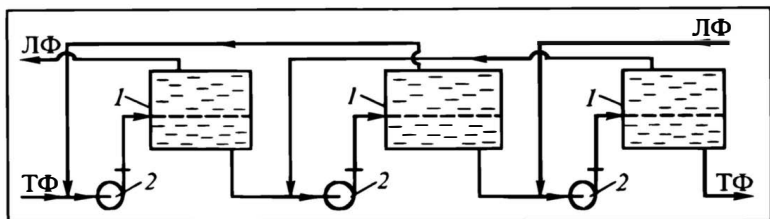


Рис. 13.7. Насосно-отстойный экстрактор:  
1 — отстойники, 2 — центробежные насосы

ирования конструктивных элементов, чем в ранее рассмотренных аппаратах. Поэтому число предложенных конструкций, в том числе и применяемых в промышленности, весьма велико. Разные СОЭ различаются конструкцией перемешивающих устройств (мешалки, насосы, инжекционные и пульсационные смесители); принципом работы отстойников (гравитационные и центробежные); формой корпуса (цилиндрические и прямоугольные — *ящичные*); размещением ступеней (горизонтальные и вертикальные); взаимным расположением смесителей и отстойников.

Простейшим многоступенчатым экстрактором может служить каскад (рис. 13.7), состоящий из отстойников 1 и центробежных насосов 2. В таком насосно-отстойном экстракторе все отстойники расположены на одном уровне, а смесителями и диспергирующими устройствами служат центробежные насосы. Ввиду полного перемешивания фаз объемная доля дисперсной фазы (задержка — *удерживающая способность*) в таком смесителе определяется соотношением потоков фаз. Несмотря на короткое время пребывания фаз в смесителе, в этом экстракторе могут быть достигнуты высокие эффективности ступеней. Однако здесь иногда образуются очень тонкие, а значит и плохо расслаивающиеся эмульсии, что приводит к уносу мелких капель с потоком сплошной фазы.

Тонкое дробление дисперсной фазы — характерная особенность смесительных-отстойных экстракторов. В самом деле, в колоннах без внешнего подвода энергии средний размер капель составляет примерно 3—6 мм, в колоннах с подводом энергии — порядка 1 мм, а в СОЭ средний размер капель — порядка 0,1 мм. Благодаря столь тонкому диспергированию и обусловленной им большой поверхности контакта фаз, в каждой ступени достигается межфазное распределение концентраций переходящего компонента, близкое к равновесному. Поэтому в первом приближении каждую ступень экстрактора можно рассматривать как теоретическую ступень разделения. Реально КПД ступени здесь составляет 80—90%.

Основную долю объема ступени СОЭ, как правило, занимает отстойник. Он и лимитирует производительность аппарата.

Смесительная и отстойная камеры чаще всего размещаются в одном корпусе. В одном общем корпусе могут располагаться также и все ступени экстрактора.

На рис. 13.8 показана схема горизонтального трехступенчатого *ящичного* экстрактора, ступени которого 2, 3, 5, размещенные в общем корпусе прямоугольного сечения, отделены друг от друга вертикальными перегородками 4. В смесительных камерах 6 ступеней фазы перемешиваются турбинными мешалками 1 и поступают в отстойные камеры 7. Из отстойных камер легкая (ЛФ) и тяжелая (ТФ) фазы выводятся соответственно сверху или снизу и за счет насосного эффекта мешалок подаются в смесительные камеры предыдущей и последующей ступеней (или выводятся из каскада). Таким образом, исходный раствор и экс-

**Рис. 13.8.** Ящичный смесительно-отстойный экстрактор:

1 — турбинные мешалки, 2, 3, 5 — ступени экстрактора, 4 — вертикальные перегородки, разделяющие ступени, 6 — смесительные камеры, 7 — отстойные камеры

трагент, один из которых является тяжелой фазой, а другой — легкой, движутся через ступени *противотоком*, последовательно перемешиваясь и расслаиваясь. При этом режим движения в смесителях близок к идеальному перемешиванию, а в каждом отстойнике — к противотоку.

Смесительно-отстойные экстракторы применяются для процессов, требующих большого числа теоретических ступеней (в некоторых гидрометаллургических процессах число ступеней экстрактора доходит до сотен). Они могут работать практически при любом соотношении потоков фаз и с желаемым (регулируемым) временем пребывания их в ступенях, что играет большую роль в ряде процессов экстракции, сопряженной с химической реакцией. Для регулирования соотношения фаз иногда используют частичную рециркуляцию одной из них из отстойника в смеситель той же ступени.

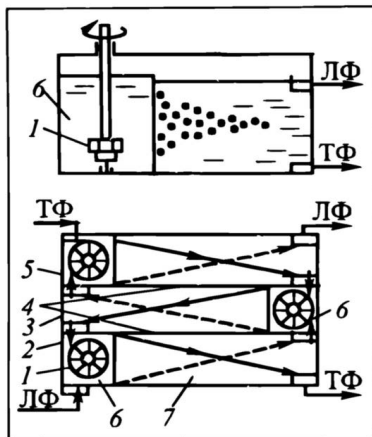
Достоинства рассматриваемых аппаратов является также сохранение рабочих концентраций в фазах при продолжительных остановках (значит, и быстрый выход на режим при возобновлении работы), простота и надежность масштабирования. Последнее обусловлено тем, что, как уже отмечалось, в смесительной камере происходит практически идеальное перемешивание потоков фаз. Условием одинакового гидродинамического режима и одинакового размера капель в смесителях разного масштаба является постоянство удельного полезного расхода внешней энергии.

Недостатки СОЭ в значительной степени связаны с проблемами расслаивания эмульсий в отстойных камерах. За интенсивный массообмен, достигаемый тонким диспергированием одной из фаз, приходится расплачиваться значительными размерами отстойников и уносом мелких капель. Большое число поверхностей раздела фаз также усложняет эксплуатацию экстрактора (образование третьей фазы — см. разд. 13.1). В целом, как правило, капитальные и эксплуатационные расходы для этих экстракционных аппаратов выше, чем для колонн с внешним подводом энергии.

Выбор типа экстрактора обусловлен весьма многочисленными факторами. Обычно если требуемое число теоретических ступеней разделения не превышает 10, чаще всего применяют колонные экстракторы, при большем числе ступеней — преимущественно СОЭ. Заметим: такая практика, обусловленная сложившимися традициями, не всегда согласуется с технико-экономическими соображениями.

### 13.2.3. О выводе фаз из экстрактора

Вывод легкой фазы Л из *верхней* отстойной зоны колонного экстрактора или верхней части отстойной камеры СОЭ не вызывает затруднений: расположенный здесь горизонтальный патрубок (штуцер-перелив) защищает аппарат от переполнения, избыток жидкости сливается через патрубок. Однако вы-



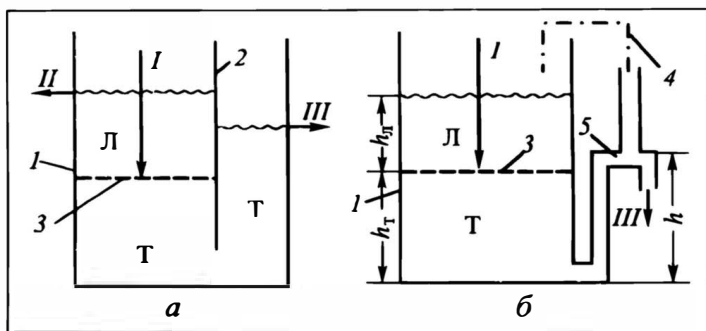


Рис. 13.9. Флорентийский сосуд:

*a* — с перегородкой, *б* — с сифоном;  
 1 — сосуд, 2 — перегородка, 3 — поверхность раздела фаз, 4 — выравнивающая линия, 5 — сифон;  
 I — исходная гетерогенная смесь, II — легкая фаза, III — тяжелая фаза

вод тяжелой фазы Т из *нижней* части экстрактора требует специальной регулировки; в противном случае через нижний патрубок может вылиться из аппарата вся жидкость — легкая и тяжелая.

Наиболее простым устройством, обеспечивающим *раздельный* вывод фаз, предотвращая попадание Л в линию тяжелой жидкости (кстати, и Т — в линию легкой жидкости), и поддерживающим на определенном уровне границу раздела фаз, является *флорентийский сосуд*. Его исполнение в двух вариантах показано на рис. 13.9, *a* и 13.9, *б*. Исходная гетерогенная смесь I, состоящая из фаз Л (плотностью  $\rho_L$ ) и Т (плотностью  $\rho_T$ ) в некотором соотношении, подается в сосуд 1, снабженный перегородкой 2 или сифоном 5. В сосуде при расслаивании устанавливается граница 3 между легкой и тяжелой фазами. Легкая фаза Л выводится (поток II) с верхнего уровня; тяжелая фаза Т выводится (поток III) с уровня, обеспечивающего гидростатическое равновесие фаз (но не с самого нижнего уровня сосуда). Этот уровень подлежит расчету.

Принцип работы флорентийского сосуда заключается в уравнивании столбов жидкостей, выводимых потоками II и III. Если в исходной смеси I возрастает доля, например, тяжелой фазы Т, то при этом увеличивается давление столба жидкостей Л и Т в левой части сосуда, находящегося в гидростатическом равновесии со столбом тяжелой жидкости Т в правой его части (или в сифоне). Тогда при фиксированном положении точки вывода фазы Т должна по условию гидростатического равновесия понизиться суммарная высота столбов жидкостей в левой части сосуда; поэтому граница раздела фаз 3 переместится вниз, а из патрубка вывода легкой жидкости фаза Л уходить не будет. К противоположному результату (прекращению вывода фазы Т из точки вывода тяжелой жидкости и перемещению границы раздела фаз 3 вверх) приводит возрастание в исходной смеси I доли легкой фазы.

Заметим: в сосуде с сифоном на последнем предусмотрен вертикальный патрубок, чтобы при избытке в исходной смеси легкой жидкости струя в сифоне могла быть разорвана; тогда поток III прекратится.

Флорентийские сосуды часто работают под атмосферным давлением, так что давления в точках вывода легкой и тяжелой фаз выравнены. Если рабочее давление отличается от атмосферного, то сосуд закрыт, а выравнивание давлений в случае сосуда с сифоном достигается с помощью специальной линии (позиция 4 на рис. 13.9, *б*).

Расчет флорентийского сосуда будем вести на примере сосуда с сифоном. Поставим задачу следующим образом: заданы точка вывода легкой жидкости (высота  $h_{\text{л}}$  +  $h_{\text{т}}$ ) и положение границы раздела фаз ( $h_{\text{л}}$  и  $h_{\text{т}}$  в отдельности); требуется рассчитать высоту сифона  $h$ , т.е. уровень (точку) вывода тяжелой жидкости.

В ходе анализа пренебрегаем гидравлическими сопротивлениями движению жидкостей (небольшие протяженности каналов, невысокие скорости). Тогда можно базироваться на соотношениях гидростатики, конкретно — на законе сообщающихся сосудов (выражение (3) в разд. 2.1.2 для уравновешенных давлений в разных сосудах). Применительно к обозначениям на рис. 13.9,б для самого нижнего сечения сосуда справедливо:

$$\rho_{\text{л}} g h_{\text{л}} + \rho_{\text{т}} g h_{\text{т}} = \rho_{\text{т}} g h, \quad (\text{а})$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

Отсюда искомая высота сифона:

$$h = \frac{\rho_{\text{л}} h_{\text{л}} + \rho_{\text{т}} h_{\text{т}}}{\rho_{\text{т}}} = \frac{\rho_{\text{л}}}{\rho_{\text{т}}} h_{\text{л}} + h_{\text{т}}. \quad (\text{б})$$

Возможны и иные постановки задачи. Например, при заданных точках вывода фаз (известны  $h_{\text{л}}$  +  $h_{\text{т}}$  и  $h$ ) может потребоваться установить положение границы раздела, т.е. найти  $h_{\text{л}}$  и  $h_{\text{т}}$ . Тогда равенство (а) надо будет решать относительно  $h_{\text{л}}$  или  $h_{\text{т}}$ , имея в виду, что сумма этих высот задана.

### 13.3. ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ ЭКСТРАКЦИИ

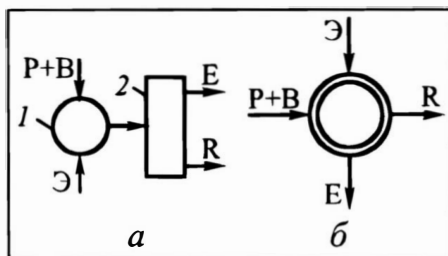
В зависимости от технологического процесса, где используется экстракция, возможны различные способы ее осуществления. Наиболее простой является схема **однократной экстракции** (рис. 13.10,а). Процесс экстракции здесь может проводиться как *периодически*, так и *непрерывно*. Исходный раствор, состоящий из разбавителя Р и переходящего компонента В, смешивается с экстрагентом Э в смесителе 1, а затем смесь разделяется на два слоя в отстойнике 2. При периодическом процессе обе операции могут проводиться в одном аппарате — тогда они разделены во времени. В случае непрерывного процесса операции смешения и расслаивания проводятся в разных аппаратах (например, в насосно-отстойном экстракторе) или в разных зонах одного аппарата (СОЭ), т.е. они разделены в пространстве.

На рис. 13.10,б схема однократной экстракции представлена в стилизованном виде, удобном для технологического анализа.

Однократная (или одноступенчатая) экстракция применяется на практике лишь в тех случаях, когда коэффициент распределения (отношение равновесных концентраций в фазах) в пользу экстрагента очень высок или когда допустимы невысокие концентрации извлекаемого вещества в экстракте. Пример: экстракция применяется для очистки продукта, причем экстрагент не регенерируется, а используется в другом процессе.

Рис. 13.10. Однократная экстракция:  
а — схема процесса, б — расчетная  
схема;

1 — смеситель, 2 — отстойник



Эффективность процесса повышается, если он построен по схеме **порционной экстракции** (рис. 13.11). Ее еще не совсем строго называют *перекрестной* экстракцией или *многоступенчатой* экстракцией при *перекрестном токе*. Схема включает ряд последовательно-параллельных операций смешения и сепарации фаз. Процесс проводится в каскаде ступеней, через которые *последовательно* перемещается, например, исходный раствор. Общее количество (или поток) свежего экстрагента Э в этом случае *параллельно* распределяется между ступенями — в каждую ступень подается определенная порция свежего экстрагента. Соответственно из каждой ступени выводятся свои экстракт и рафинат. При этом для всех ступеней, начиная со второй, исходным раствором является рафинат с предыдущей ступени. Количество экстрагента, подаваемое в каждую ступень, может быть одинаковым ( $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = \dots = \mathcal{E}_n$ ) либо различным ( $\mathcal{E}_1 \neq \mathcal{E}_2 \neq \dots \neq \mathcal{E}_n$ ).

Концентрация переходящего компонента В в экстрактах, естественно, понижается от первой ступени к последней, поскольку в этом направлении понижается его концентрация в растворах, подаваемых на очередную (последующую) ступень экстракции.

Рассмотренная схема при большом числе ступеней позволяет из исходного раствора получить весьма чистый разбавитель; она применяется, когда необходимо получать достаточно чистый разбавитель с помощью дешевого экстрагента, не требующего регенерации.

Возможна также *обращенная* схема порционной экстракции, когда исходный раствор параллельно распределяется между ступенями, через которые последовательно перемещается экст-

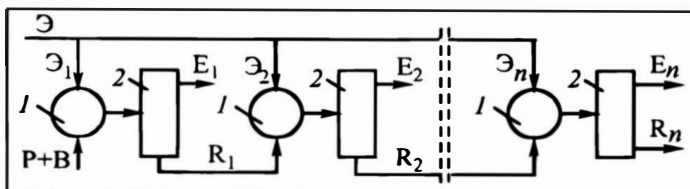


Рис. 13.11. Схема порционной экстракции:

1 — смесители, 2 — отстойники

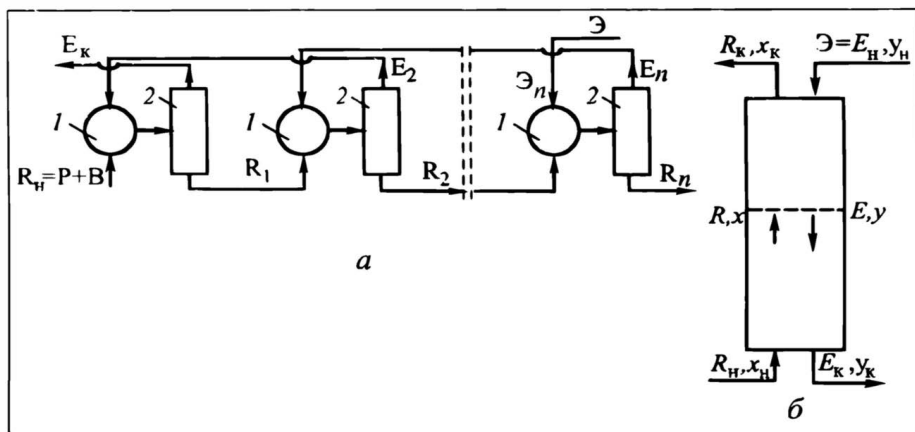


Рис. 13.12. Схема непрерывной противоточной экстракции:  
 а — в каскаде СОЭ, б — в колонне;  
 1 — смесители, 2 — отстойники

рагент. При такой схеме достигается максимальная концентрация извлекаемого компонента в экстракте.

Периодические процессы однократной и порционной экстракции часто применяются в малотоннажных производствах. Они используются также в лабораторной практике, где проводятся обычно в делительных воронках.

Наибольшей эффективностью в аспекте полноты разделения обладает схема **противоточной экстракции**, показанная на рис. 13.12. По этой схеме процесс в подавляющем большинстве случаев организуют в *непрерывном* варианте. Процесс противоточной экстракции может проводиться:

- со ступенчато-противоточным контактом фаз, т.е. в каскаде ступеней смесительно-отстойного экстрактора (рис. 13.12,а);

- с непрерывным контактом фаз, т.е. в противоточной колонне (рис. 13.12,б) или центробежном экстракторе.

Исходный раствор и экстрагент вводятся с противоположных концов установки — в первую и последнюю ступени каскада СОЭ, в верхнюю и нижнюю части колонны, в центральную и периферийную зоны ЦЭ — и движутся противотоком друг к другу. Экстракт и рафинат выводятся с противоположных концов установки.

Как было показано в разд. 10.8, в противоточном процессе максимально используется движущая сила массообмена, так что данная схема экстракции является наиболее эффективной (экономичной) и потому чаще других применяется в многотоннажной промышленности. В таком процессе наиболее обедненная переходящим (экстрагируемым) компонентом фаза

рафината на выходе из установки встречается со свежим экстрагентом, а наиболее богатая этим компонентом фаза экстракта на выходе контактирует с концентрированным исходным раствором. Благодаря этому достигаются:

- наиболее высокая средняя движущая сила процесса;
- максимальная степень разделения при заданном расходе экстрагента;
- наименьший расход экстрагента при заданной степени разделения.

#### **13.4. ВЫБОР ЭКСТРАГЕНТА И ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Успех процесса экстракции в значительной степени определяется подбором экстрагента: от него зависит не только экономичность процесса, но и методика его расчета. Оптимальным является экстрагент, обеспечивающий минимум капитальных и эксплуатационных затрат на *обеих* технологических стадиях процесса экстракции — собственно экстракции и регенерации экстрагента.

Основные требования к экстрагенту:

- минимальная взаимная растворимость (в идеале — полная нерастворимость) с разбавителем;
- высокая селективность (избирательность), т.е. способность извлекать из смеси преимущественно целевой компонент;
- высокий коэффициент распределения (в пользу экстрагента) и большая емкость (растворимость в экстрагенте переходящего компонента).

Эти показатели влияют на работу обеих стадий; они определяют качество разделения, потоки фаз, затраты на регенерацию экстрагента и другие показатели процесса. Однако наряду с отмеченными надо учитывать и целый ряд *других требований*: достаточно большая разность плотностей фаз (влияет на производительность экстрактора); доступность, дешевизна и легкость регенерации экстрагента, его нетоксичность и взрывобезопасность, малое коррозионное воздействие на аппаратуру и некоторые другие свойства, определяемые конкретным производством. Ясно, что в реальных технологических ситуациях не все требования могут быть удовлетворены.

В зависимости от выполнения первого основного требования при расчете различных технологических вариантов экстракции различают два случая:

- полная взаимная нерастворимость экстрагента (Э) и разбавителя (Р);
- частичная взаимная растворимость Э и Р.

Далее эти случаи будут рассмотрены последовательно. В первом из них расчет экстракции ведется по схеме, подробно изложенной в гл. 10 для массообменных процессов класса 3(2-2)1; во втором — экстракция должна рассматриваться как процесс класса 3(3-3)3. В первом случае нередко представляется возможным линейное описание и как следствие — аналитический расчет процесса массообмена; во втором — таких ситуаций практически не бывает, так что расчет приходится вести графоаналитически. При технологических расчетах решаются обе задачи: эксплуатации и проектирования (см. разд. 10.8, 10.9).

Особенности концентрационного равновесия в фазах рафината и экстракта в значительной степени определяют аппаратное и технологическое решение конкретного процесса разделения: конструкцию и размеры аппаратов, выбор экстрагента и соотношение потоков фаз, схему — метод проведения процессов экстракции и регенерации экстрагента.

Сущность равновесного состояния для массообменных процессов и общие положения, касающиеся описания фазового равновесия и его влияния на массообмен, сформулированы в разд. 10.1.2 и 10.3.

Поскольку влиянием давления на равновесие в системах жидкость—жидкость можно пренебречь (жидкости несжимаемы), то диаграммы фазового равновесия изображаются в виде изотерм экстракции. Формы этих изотерм и способы их графического отображения различны для первого и второго случаев, но в обоих случаях рабочая область экстракции располагается под изотермой экстракции (линией равновесия).

## 13.5. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ

### 13.5.1. Экстракция при полной взаимной нерастворимости экстрагента и разбавителя

При полной взаимной нерастворимости Р и Э потоки (или количества в случае периодического процесса) экстрагента и разбавителя не изменяются в ходе процесса — они постоянны вдоль поверхности массопередачи (вдоль аппарата). Это делает возможным линейную запись балансов с использованием относительных концентраций. Допуская независимость коэффициентов массоотдачи и массопередачи от концентраций и постоянство удельной поверхности контакта фаз (или оперируя их усредненными значениями), получаем возможность линейного описания и кинетической составляющей массопереноса. А если и линию равновесия можно представить в виде *прямой*, то весь процесс массопереноса описывается линейными соотношениями, и расчетные зависимости получаются в аналитической

форме. Такие соотношения и расчетные зависимости, а также графоаналитические методы расчета в случае *кривой* линии равновесия для процессов класса 3(2-2)<sup>1</sup> применительно к различным структурно-конфигурационным комплексам (технологическим вариантам реализации) подробно обсуждены в гл. 10.

Ниже результаты и выводы гл. 10 используются для анализа процессов жидкостной экстракции. Приняты следующие обозначения потоков и концентраций:

$L$  и  $L$  — массовые количество и поток фазы рафината в расчете на инерт — чистый разбавитель;

$D$  и  $D$  — массовые количество и поток фазы экстракта в расчете на другой инерт — чистый экстрагент;

$x$  — относительная массовая концентрация переходящего компонента (вещества В) в фазе рафината ( $\text{кг В/кг Р}$ ), а  $y$  — его относительная концентрация в фазе экстракта ( $\text{кг В/кг Э}$ );

$m = (y/x)^P$  — коэффициент распределения.

Введенные обозначения совпадают с принятыми в гл. 10 для переноса вещества из фазы "х" в фазу "у", когда на диаграмме  $y-x$  рабочая область процесса находится под линией равновесия. Описание массообмена условимся вести в терминах фазы "х".

### Однократная экстракция

Однократная экстракция обычно проводится в условиях интенсивного перемешивания в смесителе, так что вполне можно принять идеальное перемешивание обеих фаз.

Стационарным условиям данного процесса соответствуют схема, представленная на рис. 10.25,а и 13.13, и диаграмма  $y-x$  на рис. 10.25,б. Анализ *проектной* задачи (определение средней движущей силы) приведен в разд.10.8.1. *Эксплуатационная* задача (определение потока вещества) анализируется в разд. 10.9.1 и иллюстрируется на рис. 10.28,б.

При *идеальном* контакте фаз из материального баланса **непрерывного** процесса для контура, охватывающего весь одноступенчатый аппарат (см. рис.13.13), имеем:

$$L(x_1 - x_2) = D(y_2 - y_1),$$

причем фазы уходят в равновесии, т.е.  $x_2$  и  $y_2$  — равновесные концентрации. Если при этом линия равновесия — *прямая*, то, подставив сюда

$$y_2 = mx_2,$$

концентрации получаемых рафината и экстракта можно найти аналитически:

$$x_2 = \frac{x_1 + y_1 \frac{D}{L}}{1 + \frac{mD}{L}} = \frac{x_1 + y_1 \frac{D}{L}}{1 + c'}, \quad (13.1)$$

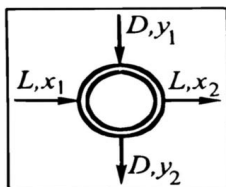


Рис. 13.13. Расчетная схема процесса однократной экстракции при полной взаимной нерастворимости экстрагента и разбавителя

$$y_2 = mx_2 = \frac{mx_1 + y_1 c'}{1 + c'} \quad (13.1a)$$

Величина  $c' \equiv mD/L$ , представляющая собой отношение пропускных способностей потоковых стадий по экстрагенту (на языке фазы "х" это  $mD$ ) и по разбавителю ( $L$ ), называется **фактором экстракции** (часто так называют и обратную величину  $c = 1/c'$ ).

Достижимая **степень извлечения**, или **степень экстракции**:

$$\varphi \equiv \frac{L(x_1 - x_2)}{Lx_1} = 1 - \frac{x_2}{x_1} = \frac{c' + \frac{y_1}{x_1} \frac{D}{L}}{1 + c'} \quad (13.2)$$

В случае **периодического процесса** в выражениях (13.1), (13.2) и последующих вместо фазовых потоков  $L$  и  $D$  будут входить  $L$  и  $D$ .

Из выражений (13.1a) и (13.2) видно, что остаточная концентрация в рафинате падает, а степень извлечения растет с увеличением коэффициента распределения и соотношения потоков  $D/L$ , а также с уменьшением начальной концентрации извлекаемого вещества в экстрагенте  $y_1$ . Отмеченная закономерность справедлива для *всех* схем экстракционных процессов.

Если на экстракцию подается чистый экстрагент ( $y_1 = 0$ ), то зависимости (13.1) и (13.2) упрощаются:

$$x_2 = \frac{x_1}{1 + c'}; \quad (13.3) \quad y_2 = \frac{mx_1}{1 + c'}; \quad (13.36)$$

$$\varphi = \frac{c'}{1 + c'} = \frac{mD}{L + mD} \quad (13.3в)$$

Приведенные зависимости показывают, что полного извлечения ( $x_2 = 0$ ,  $\varphi = 1$ ) одноступенчатой экстракцией можно достичь при  $c' \rightarrow \infty$ , т.е. когда соотношение потоков  $D/L \rightarrow \infty$  или коэффициент распределения  $m \rightarrow \infty$ . Практически это возможно, когда проводится отмывка разбавителя от вещества В большим количеством экстрагента при большой величине  $m$  или когда в фазе экстрагента вещество В вступает в достаточно быструю и необратимую реакцию с содержащимся в ней реагентом. В последнем случае концентрация В в экстрагенте  $y \rightarrow 0$ , что можно трактовать как  $m \rightarrow \infty$ .

### Порционная экстракция

Этот технологический вариант массообменного процесса подробно проанализирован в разд. 10.13. Расчетная схема пред-

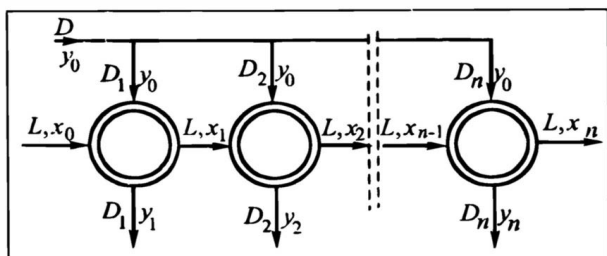


Рис. 13.14. Расчетная схема процесса порционной экстракции

ставлена на рис. 10.37. Диаграмма  $y-x$  для реального процесса показана на рис. 10.38. Диаграмма  $y-x$  для идеального контакта фаз в случае кривой линии равновесия изображена на рис. 10.39, а. В разд. 10.13.2 установлено, что оптимальному распределению полного потока (количества) экстрагента  $D$  между  $n$  ступенями при  $m = \text{const}$  отвечает деление его на *равные* порции  $D_1 = D_2 = \dots = D_n = D/n$  (рис. 13.14). При этом достигается минимальная выходная концентрация рафината  $x_n$  для заданного общего соотношения потоков фаз  $D/L$ , а значит, и максимальная степень извлечения  $\varphi_n = 1 - x_n/x_0$ , где  $x_0$  — входная концентрация исходного раствора (см. рис. 13.14). При идеальном контакте фаз и  $m = \text{const}$  выходную концентрацию  $x_n$  для оптимального распределения экстрагента можно получить из выражения (10.59х), подставив  $D_i = D/n$ , или из зависимости (10.60), заменив приведенные концентрации  $X_n$  и  $X_0$  их значениями  $X_n = x_n - x_0^p$  и  $X_0 = x_0 - x_0^p$ :

$$x_n - x_0^p = \frac{x_0 - x_0^p}{\left(1 + \frac{mD}{Ln}\right)^n}.$$

Отсюда после подстановки  $mD/L = c'$  и  $x_0^p = y_0/m$  получаем:

$$x_n = \frac{x_0}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n} + \frac{y_0}{m} \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n}\right]. \quad (13.4)$$

Степень извлечения после  $n$ -й ступени составляет:

$$\varphi_n = 1 - \frac{x_n}{x_0} = \left(1 - \frac{y_0}{mx_0}\right) \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n}\right]. \quad (13.5)$$

При отсутствии извлекаемого компонента в исходном экстрагенте ( $y_0 = 0$ )

$$x_n = \frac{x_0}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n}; \quad (13.4a) \quad \varphi_n = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n}. \quad (13.5a)$$

Из этих выражений следует, что полное извлечение вещества В, как и в первой схеме, возможно лишь при  $c' \rightarrow \infty$ . Степень извлечения повышается с ростом  $n$ , однако из рис. 10.41 видно, что при  $n > (4 \div 6)$  дальнейшее увеличение числа ступеней приводит лишь к очень небольшому понижению концентрации вещества В в рафинате, т.е. к весьма малому росту  $\varphi_n$ .

Выражение для максимальной степени извлечения получается при  $n \rightarrow \infty$ ; из зависимости (10.61) вытекает:

$$\varphi_{\max} = 1 - \frac{x_{\min}}{x_0} = \left(1 - \frac{y_0}{mx_0}\right)(1 - e^{-c'}).$$

При  $y_0 = 0$  имеем:

$$\varphi_{\max} = 1 - e^{-c'} = 1 - \exp\left(-\frac{mD}{L}\right).$$

Среднюю концентрацию  $y$  в объединенном экстракте можно найти из баланса для всей схемы (рис.13.14)

$$D(\bar{y} - y_0) = L(x_0 - x_n),$$

откуда с учетом (13.4)

$$\bar{y} = y_0 + \frac{L}{D} \left[ 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n} \right] \left( x_0 - \frac{y_0}{m} \right).$$

Используя выражения (13.3a) и (13.4a), можно сравнить эффективности однократной и порционной схем экстракции — в случае идеального контакта фаз при  $m = \text{const}$ . С этой целью для обеих схем обозначим одинаковыми символами входные ( $x_1$ ) и выходные ( $x_2$ ) концентрации: в выражении (13.4a)  $x_0 \equiv x_1$  и  $x_n \equiv x_2'$ .

Соотношение остаточных (выходных) концентраций в рафинате для первой и второй схем выразится так:

$$\frac{x_2}{x_2'} = \frac{\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n}{1 + c'}.$$

Правая часть этой зависимости всегда больше единицы, следовательно, вторая схема эффективнее первой.

В самом деле, разложение числителя правой части в ряд Тейлора дает:

$$\left(1 + \frac{c'}{n}\right)^n = 1 + n \frac{c'}{n} + \frac{n(n-1)}{2!} \left(\frac{c'}{n}\right)^2 + \dots > 1 + c'.$$

Сравнение эффективностей обеих схем при  $m = \text{var}$  проведено в разд. 10.13.1 и на рис. 10.39, а. Оно еще раз показывает, что эффективность порционной подачи экстрагента в ряд ступеней всегда выше, нежели для одноступенчатого процесса с подачей в аппарат всего экстрагента.

### *Непрерывная противоточная экстракция*

Процесс реализуют со ступенчатым или непрерывным контактом фаз, соответственно — ступенчатым или непрерывным изменением концентраций компонента В по ходу процесса в потоках фаз. Особенности обоих процессов рассмотрены в разд. 13.2 и 13.3.

**Противоточная многоступенчатая экстракция.** Этот процесс осуществляется по схеме, изображенной на рис. 10.32 и 13.15. Анализ массообмена по этой схеме для различных технологических ситуаций проведен в разд. 10.12: графоаналитический расчет для случая *кривой* линии равновесия ( $m = \text{var}$ ) изложен в разд. 10.12.1 и проиллюстрирован на рис. 10.33, 10.34, аналитические расчеты для случая *прямой* линии равновесия ( $m = \text{const}$ ) — в разд. 10.12.2 и 10.12.3.

Для данного процесса аналитические методы расчета имеют особое значение. Дело в том, что в противоточной экстракции часто достигается весьма низкая концентрация извлекаемого вещества в конечном рафинате. При изображении процесса в диаграмме  $y-x$  его завершающая (по рафинату) стадия смещается в левый нижний угол диаграммы, где графическое определение числа теоретических ступеней довольно неточно. По этой причине предпочтение отдается аналитическим методам расчета (где это возможно).

Применительно к идеальному контакту фаз в ступенях системы, показанной на рис. 10.32, 13.15, степень извлечения можно определить из выражения (10.45):

$$\varphi_n = 1 - \frac{x_n}{x_0} = \frac{c^n - 1}{c^{n+1} - 1} \left(1 - \frac{y_0}{mx_0}\right), \quad (13.6)$$

где  $c = L/(mD) = 1/c'$ .

При  $y_0 = 0$  данная зависимость упрощается:

$$\varphi_n = \frac{c^n - 1}{c^{n+1} - 1}. \quad (13.6a)$$

Напомним: условия, близкие к идеальным, на практике реализуются в каскадах смесительно-отстойных экстракторов.

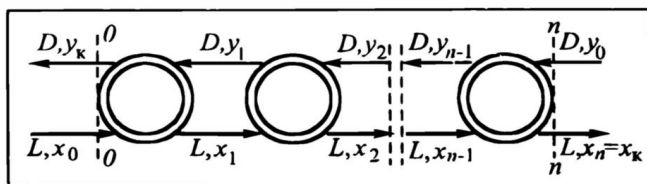


Рис. 13.15. Расчетная схема ступенчатой противоточной экстракции

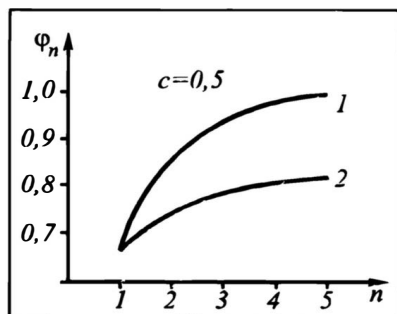


Рис. 13.16. Зависимость степени извлечения  $\varphi_n$  от числа равновесных ступеней  $n$ : 1 — противоточная схема, зависимость (13.6a); 2 — порционная схема, зависимость (13.5a)

На рис. 13.16 сопоставлены степени извлечения, получаемые при использовании двух многоступенчатых схем — порционной и противоточной — в условиях идеального контакта фаз. Величины  $\varphi_n$  рассчитаны по зависимостям (13.5a) и (13.6a); однократной экстракции отвечает значение  $\varphi_n = \varphi_1$  при  $n = 1$ . Как видно из рис. 13.16, из трех рассмотренных схем экстракции самой эффективной является противоточная.

Рассмотрим возможности аналитического решения некоторых задач эксплуатации и проектирования. При этом воспользуемся аналитическими зависимостями, установленными в гл. 10.

Пусть ступени каскада на рис. 10.32, 13.15 характеризуются полным перемешиванием фаз, а интенсивность массопередачи в каждой ступени — пропускной способностью поверхностной стадии  $k_x f$ . Тогда степень извлечения  $\varphi$  найдем из формулы (10.53). Избавившись от логарифмов, преобразуем эту формулу к виду:

$$\frac{x_0 - x_n^p}{x_n - x_0^p} = \left( \frac{mD}{L} \frac{L + k_x f}{mD + k_x f} \right)^n = \left( \frac{mD}{L} \frac{1 + \frac{k_x f}{L}}{\frac{mD}{L} + \frac{k_x f}{L}} \right)^n.$$

Учитывая (см. рис. 10.35), что  $x_n^p = y_k/m$  и  $x_0^p = y_0/m$ , и обозначив (см. разд. 10.8.2) отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий (или число единиц переноса в ступени по фазе рафината)

$$t \equiv \frac{k_x f}{L} = \frac{k_x F}{nL} = \frac{a}{n},$$

имеем:

$$\frac{x_0 - y_k / m}{x_n - y_0 / m} = \left( \frac{1+t}{1+ct} \right)^n = \frac{1}{\lambda^n}, \quad (13.7)$$

где  $\lambda = (1+ct)/(1+t)$ .

Пусть необходимо выразить в явном виде выходные концентрации, т.е. решить *эксплуатационную* задачу. Запишем материальный баланс для всего каскада ступеней — для контура, замкнутого на сечение 0 и сечение  $n$  (рис. 10.32, 13.15):

$$Lx_0 + Dy_0 - Dy_k - Lx_n = 0,$$

откуда

$$y_k = y_0 + \frac{L}{D} x_0 - \frac{L}{D} x_n. \quad (13.8)$$

Подставим это значение  $y_k$  в (13.7) и избавимся от знаменателей:

$$\lambda^n \left( x_0 - \frac{y_0}{m} - \frac{Lx_0}{Dm} + \frac{Lx_n}{Dm} \right) = x_n - \frac{y_0}{m}. \quad (13.9)$$

Добавим теперь к правой части (13.9) величины  $+x_0$  и  $-x_0$  и с учетом  $c \equiv L/(mD)$  сгруппируем члены в полученном уравнении в виде

$$\lambda^n (x_0 - y_0/m) - c\lambda^n (x_0 - x_n) = x_0 - y_0/m - (x_0 - x_n)$$

и далее

$$(x_0 - x_n)(1 - c\lambda^n) = (x_0 - y_0/m)(1 - \lambda^n).$$

Отсюда

$$\psi_n \equiv \frac{x_0 - x_n}{x_0 - y_0 / m} = \frac{1 - \lambda^n}{1 - c\lambda^n}. \quad (13.10)$$

Из (13.10) находим:

$$x_n = x_0 - \psi_n (x_0 - y_0/m),$$

а  $y_k$  определяется из (13.8).

Задача *проектирования* — определение числа реальных ступеней, обеспечивающих требуемую степень извлечения, — также решается с помощью уравнения (13.10):

$$\psi_n - \psi_n c\lambda^n = 1 - \lambda^n; \quad 1 - \psi_n = \lambda^n (1 - c\psi_n);$$

далее:

$$\lambda^n = \frac{1 - \psi_n}{1 - c\psi_n}; \quad n \ln \lambda = \ln \frac{1 - \psi_n}{1 - c\psi_n}$$

и окончательно:

$$n = \frac{\ln[(1 - \psi_n)/(1 - c\psi_n)]}{\ln \lambda}.$$

Величина  $\psi_n$ , называемая **степенью экстракции**, представляет собой отношение достигнутого извлечения к максимально возможному теоретически, когда конечная концентрация рафината равновесна с начальной концентрацией экстрагента:  $x_n = x_0^p = y_0 / m$ . Величина  $\psi_n$  также представляет собой (см. разд.10.10) отношение пропускных способностей аппарата в целом и стадии подвода вещества с исходным раствором (поточковой стадии по фазе рафината). Действительно, количество передаваемого вещества в единицу времени  $M = L(x_0 - x_n)$ , а характерная разность исходных концентраций в терминах фазы "х" выражается как  $\Delta^* = x_0 - y_0/m$ . Значит,

$$\psi_n \equiv \frac{x_0 - x_n}{x_0 - y_0 / m} \frac{L}{L} = \frac{M}{\Delta^* L} . \quad (13.11)$$

Очевидно, что величины  $\phi$  и  $\psi$  связаны соотношением

$$\phi = \psi \frac{x_0 - x_0^p}{x_0} .$$

При  $y_0 = 0$   $x_0^p = 0$ , так что

$$\phi = \psi .$$

Зависимости (13.8) и (13.10) позволяют решать проектную и эксплуатационную задачи для реального процесса в каскаде СОЭ. Их считают применимыми и к колонному экстрактору, если структура двухфазного потока в нем отвечает каскаду ступеней идеального перемешивания (ИП) — когда отклонения движения потоков от противотока описываются ячеечной моделью продольного перемешивания\*. Эти зависимости в той же мере применимы для практических расчетов экстракционных колонн с внешним подводом энергии. Дело в том, что в колоннах промывшленных масштабов суммарный эффект продольного перемешивания вещества в обеих фазах обычно эквивалентен числу ячеек идеального перемешивания  $n \geq 10$ . При таких  $n$  расчет по более сложным моделям (диффузионной, рециркуляционной) дает практически те же результаты, что и по значительно более простой — по зависимостям (10.53) и (13.10)\*\*.

Выше рассматривался аналитический расчет в случае *прямой* линии равновесия. Аналитический метод применим также, если *кривую* равновесия удастся представить в виде *ломаной* линии. Обычно с достаточной для практики точностью равновесную линию в рабочем диапазоне можно разбить на два или три прямолинейных участка.

Пусть кривая равновесия в области рабочих концентраций  $x_0$ ,  $y_n$  и  $x_n$ ,  $y_0$

---

\* Строго говоря, здесь необходимо оговорить, что при таком подходе расчетное число ячеек в колонне принимается одинаковым для обеих фаз.

\*\*Подробнее см. [3].

Рис. 13.17. Аппроксимация кривой равновесия двумя прямыми:

1, 2 — спрямленные участки линии равновесия (см. уравнения (13.12)); 3 — линия равновесия; 4 — рабочая линия

(рис. 13.17) приближенно изображается двумя прямыми, разделенными горизонталью  $y'$ :

$$1) y^p = m_1 x, \quad 0 \leq y \leq y'; (13.12)$$

$$2) y^p = b_2 + m_2 x, \quad y \geq y'.$$

Для каждого из участков можно записать зависимость типа (13.10):

$$\psi_1 = \frac{x' - x_n}{x' - y_0 / m_1} = \frac{1 - \lambda_1^{n_1}}{1 - c_1 \lambda_1^{n_1}}; (13.13)$$

$$\psi_2 = \frac{x_0 - x'}{x_0 - (y' - b_2) / m_2} = \frac{1 - \lambda_2^{n_2}}{1 - c_2 \lambda_2^{n_2}}.$$

(13.13a)

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  — числа ступеней ИП, приходящиеся на первый и второй участки рабочего диапазона; общее число ступеней

$$n = n_1 + n_2; (13.14)$$

$$\lambda_1 = \frac{1 + c_1 t}{1 + t}, \quad \lambda_2 = \frac{1 + c_2 t}{1 + t}, \quad c_1 = \frac{L}{m_1 D}, \quad c_2 = \frac{L}{m_2 D}. (13.15)$$

Разграничивающую концентрацию  $x'$  находим из баланса для части системы, включающей  $n_1$  ступеней (первый участок рабочего диапазона):

$$L(x' - x_n) = D(y' - y_0). (13.16)$$

Отсюда

$$x' - x_n = (y' - y_0) D / L. (13.16a)$$

По зависимостям (13.12) — (13.16) можно рассчитать:

— для имеющихся колонны или каскада неидеальных (конечные значения  $k_x F$ ) смесителей-отстойников (задача эксплуатации) — выходные концентрации вещества В в фазах  $x_n$  и  $y_n$ ;

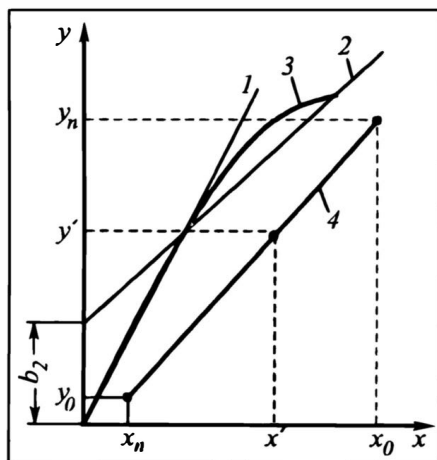
— для требуемой степени извлечения (задача проектирования) — необходимое число ступеней и высоту колонны.

В эксплуатационной задаче известны: общее число ступеней ИП  $n$ , величины  $c_1$  и  $c_2$  (определяются по кривой равновесия — см. рис. 13.17 — и известным потокам фаз),  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (рассчитываются по известным  $c_1$ ,  $c_2$  и  $t$ ) и  $y'$  (находится по кривой равновесия). Неизвестными являются выходная концентрация  $x_n$ , концентрация  $x'$ , сопряженная с  $y'$ , и числа ступеней  $n_1$  или  $n_2$ , приходящиеся на первый или второй участки рабочего диапазона концентраций (один из них может быть выражен по (13.14) через другой). Для определения трех неизвестных имеем три уравнения: (13.13), (13.13a) и (13.16). Возможен следующий путь расчета.

Подставив значения  $x' - x_n$  из (13.16a) и  $n_1$  из (13.14) в (13.13), получим:

$$\frac{D}{L} \frac{y' - y_0}{x' - y_0 / m_1} = \frac{1 - \lambda_1^{n - n_2}}{1 - c_1 \lambda_1^{n - n_2}}. (13.17)$$

Уравнения (13.13a) и (13.17) решаются графически или методом последовательных приближений. В итоге находим  $x'$  и  $n_2$  и далее по (13.13) рассчитываем



выходную концентрацию рафината  $x_n$ . Выходную концентрацию экстракта определяем из общего баланса для всей системы  $n$  ступеней ИП:

$$y_n = y_0 + (x_0 - x_n)L/D.$$

**Проектная задача** решается проще. Здесь известны концентрации  $x_n$ ,  $y'$ ; по зависимости (13.16) находим  $x'$ ; по левым частям уравнений (13.13) рассчитываем  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Далее в зависимости от аппаратного оформления процесса может быть два варианта продолжения расчета.

**1. Каскад ступеней ИП.** Здесь известны коэффициент массопередачи  $k_x$  и поверхность контакта фаз в одной ступени  $f$ , а следовательно, и число единиц переноса ступени  $t = k_x f/L$ . По зависимостям (13.15) рассчитываем величины  $c_1$  и  $c_2$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  и далее по уже определенным значениям  $\psi_1$  и  $\psi_2$  с помощью (13.13) и (13.13а) — числа ступеней для первого и второго участков рабочей области концентраций:

$$n_1 = \ln \frac{1 - \psi_1}{1 - c_1 \psi_1} / \ln \lambda_1; \quad n_2 = \ln \frac{1 - \psi_2}{1 - c_2 \psi_2} / \ln \lambda_2. \quad (13.18)$$

Затем по (13.14) находим необходимое для достижения заданной степени извлечения общее число ступеней.

**2. Колонный экстрактор.** Известны  $k_x$ , поверхность контакта фаз в единице рабочего объема  $F_{уд}$  и количественный эффект продольного перемешивания в потоках фаз, оцениваемый высотой ячейки ИП  $H_{я}$  (см. гл.8), а также поперечное сечение колонны  $f_a$ , определенное по расходам фаз. Число единиц переноса в ячейке ИП можно рассчитать из выражения

$$t = \frac{k_x f}{L} = \frac{k_x F_{уд}}{L} f_a H_{я}.$$

Далее расчет проводится так же, как в первом случае, и по найденному общему числу ячеек ИП определяется требуемая высота колонны  $H$ :

$$H = n H_{я}.$$

Для условий *идеального* контакта фаз в ступенях каскада ( $k_x f \rightarrow \infty$ ) аналитический расчет (концентраций или числа ступеней) при *нелинейной* зависимости равновесных концентраций сходен с изложенным выше. Расчетные формулы для этого случая легко получить из зависимостей (13.13) и (13.13а), переходя в них к пределу  $t \rightarrow \infty$ ; при этом  $\lambda_1 = c_1$  и  $\lambda_2 = c_2$ . С этими значениями  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  остаются в силе несколько упрощенные процедуры расчета по зависимостям (13.13) — (13.18).

**Противоточная экстракция с непрерывным контактом фаз.** При анализе противоточной многоступенчатой экстракции уже отмечалось, что реальный процесс экстракции в колоннах с непрерывным контактом фаз при движении их потоков в режиме, отличающемся от идеального вытеснения (ИВ), нередко удобно рассматривать как процесс в цепочке (каскаде) ступеней идеального перемешивания (ИП). При этом не происходит подмены поверхностной либо смешанной задачи, как при расчете по "методу ВЭТС" (см. разд. 10.12.5), поскольку здесь используется ступенчатая модель *структуры потока*, а не *массопереноса* (как в "методе ВЭТС"); т.е. здесь можно говорить о подмене задачи структуры потока. Расчет на основе непрерывной диффузионной модели структуры потока значительно сложнее, а при  $Re \geq 20$  (что характерно для промышленных ко-

Рис. 13.18. Определение локальной движущей силы при расчете числа единиц переноса  $a$ :

1 — линия равновесия, 2 — рабочая линия

лонн с внешним подводом энергии) приводит практически к тем же результатам, что и расчет по ступенчатой модели\*.

Для противоточной экстракции с движением фаз в режиме ИВ полностью применимы расчетная схема рис. 10.27 и результаты анализа проектной и эксплуатационной задач, полученные в разд. 10.8.3 и 10.9.3 в предположении полной сегрегации (раздельного течения) фаз.

Высоту  $H$  экстракционного аппарата, работающего с непрерывным контактом фаз, можно определить на основе уравнений массопередачи (см. разд. 10.8.3, 10.8.4) либо по методу ВЕП. В последнем случае по результатам экспериментов оценивают значение высоты единицы переноса  $h_e$  и, определив число единиц переноса (ЧЕП)  $a$ , необходимое для достижения заданной степени извлечения (по известной кривой равновесия и построенной рабочей линии), рассчитывают высоту (протяженность) рабочей зоны экстрактора:

$$H = h_e a.$$

При расчете в терминах фазы "х" величина  $a$  вычисляется с помощью диаграммы  $y-x$  (рис. 13.18) на основе локальных значений движущей силы процесса массопереноса  $(x - x^p)$ :

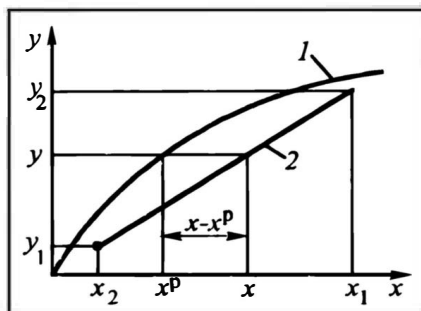
$$a \equiv \frac{k_x F}{L} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x - x^p}. \quad (13.19)$$

Интеграл находится графически или численными методами.

Рассмотрим некоторые частные случаи, вытекающие из общего аналитического решения задачи определения потока вещества при прямой линии равновесия. Для этого выражение (10.35) перепишем в виде:

$$L(x_1 - x_2) = \frac{\exp\left(\frac{k_x F}{mD} - \frac{k_x F}{L}\right) - 1}{\frac{L}{mD} \exp\left(\frac{k_x F}{mD} - \frac{k_x F}{L}\right) - 1} (x_1 - x_1^p) L,$$

\* См. [3].



откуда

$$\psi_2 \equiv \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_1^p} = \frac{e^{a(c-1)} - 1}{ce^{a(c-1)} - 1} . \quad (13.20)$$

При одинаковых пропускных способностях потоковых стадий  $c \rightarrow 1$ , так что выражение (13.20) дает неопределенность. Раскроем ее, используя правило Лопиталю:

$$\lim_{c \rightarrow 1} \psi_2 = \frac{\frac{d}{dc} [e^{a(c-1)} - 1]}{\frac{d}{dc} [ce^{a(c-1)} - 1]} = \lim_{c \rightarrow 1} \frac{ae^{a(c-1)}}{e^{a(c-1)} + cae^{a(c-1)}} .$$

Окончательно при  $c = 1$ :

$$\psi_2 = \frac{a}{1+a} = \frac{k_x F}{L + k_x F} . \quad (13.21)$$

В случае **потоковой задачи массообмена**  $a \equiv k_x F / L \rightarrow \infty$ ; тогда в (13.20)  $e^{a(c-1)}$ ,  $ce^{a(c-1)} \gg 1$ , так что после сокращений, раскрывая смысл  $c \equiv L/(mD)$ , получим:

$$\psi_2 = \frac{1}{c} \equiv \frac{mD}{L} . \quad (13.22)$$

В то же время по (13.11)  $\psi = M / (\Delta \cdot L)$ . Отсюда

$$\frac{M}{\Delta \cdot} = mD . \quad (13.23)$$

Это означает, что в рассматриваемом случае пропускная способность экстрактора в целом определяется потоковой стадией по фазе экстракта, т.е. массоперенос лимитируется стадией отвода вещества из аппарата с потоком экстрагента.

Для  $c > 1$  уже при  $a(c-1) \geq 5$  экспоненциальные члены в выражении (13.20) становятся такими большими, что позволяют пренебречь единицей в числителе и знаменателе, и тогда

$$\psi_2 \approx \frac{1}{c} .$$

Значит, поверхностная стадия в этих условиях перестает оказывать влияние на массообменный процесс в экстракторе.

Зависимость (13.20) можно получить и непосредственно — решением дифференциальных уравнений (о) баланса и массопередачи, приведенных в разд.10.8.3:

$$-Ldx = -Ddy = k_x(x - x^p)dF . \quad (13.24)$$

Бесконечно малую поверхность межфазного контакта  $dF$  можно выразить через удельную поверхность контакта  $F_{уд}$ , попе-

речное сечение колонны  $f_a$  и элементарную высоту колонны  $dz$ :

$$dF = F_{yd} f_a dz.$$

Уравнение (13.24) при этом переписывается следующим образом:

$$L \frac{dx}{dz} = -k_x F_{yd} f_a (x - x^p) = D \frac{dy}{dz}. \quad (13.25)$$

Граничные условия для дифференциальных уравнений (13.25) запишутся (рис. 10.27, а):

— для сечения входа исходного раствора и выхода экстракта

$$z = 0: \quad x = x_1, \quad y = y_2; \quad (13.26)$$

— для сечения входа экстрагента и выхода рафината

$$z = H: \quad x = x_2, \quad y = y_1, \quad (13.26a)$$

где  $H$  — протяженность рабочей (массообменной) зоны аппарата.

Заметим: применительно к выражениям (13.25), (13.26) и (13.26a) на рис. 10.27, а координата  $F$  заменена на  $z$ .

Из материального баланса по переносимому компоненту В для участка колонны между нижним ( $z = 0$ ) и промежуточным ( $z < H$ ) сечениями следует:

$$D(y_2 - y) = L(x_1 - x). \quad (13.26b)$$

Переходя к безразмерной форме записи уравнений, заменяем переменные их безразмерными эквивалентами:

$$\psi = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_1^p}, \quad \Gamma = \frac{y - y_1}{x_1 - x_1^p} \frac{D}{L}, \quad Z = \frac{z}{H}.$$

С учетом этих и принятых ранее обозначений  $c = L/(mD)$ ,  $a = k_x F/L = k_x F_{yd} f_a H/L$  зависимости (13.25) — (13.26b) можно привести к виду:

$$-\frac{d\psi}{dZ} = a(\psi + c\Gamma - 1) = \frac{d\Gamma}{dZ}; \quad (13.27)$$

$$Z = 0: \quad \psi = 0, \quad \Gamma = \Gamma_2; \quad (13.28)$$

$$Z = 1: \quad \psi = \psi_2, \quad \Gamma = 0; \quad (13.28a)$$

$$\Gamma = \psi_2 - \psi. \quad (13.29)$$

Интегрируя уравнения (13.27) в граничных условиях (13.28) — (13.29), можно получить выражения, описывающие изменение концентраций компонента В в обеих фазах по высоте колонны, — профили концентраций. Знание (хотя бы оценочное) профилей концентраций необходимо, когда одна из фаз (или обе) вводится в колонну в виде нескольких потоков с различным содержанием переходящего вещества (см. ниже).

Найдем профили концентраций В в фазах. Для этого достаточно решить одно из дифференциальных уравнений (13.27), например

$$-\frac{d\psi}{dZ} = a(\psi + c\Gamma - 1) . \quad (13.30)$$

Подставив значение  $\Gamma$  из (13.29) в (13.30), получим после несложных преобразований неоднородное линейное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\psi}{dZ} + \psi a(1 - c) = a(1 - c\psi_2) . \quad (13.31)$$

Вначале решаем уравнение (13.31) как однородное — без правой части:

$$\frac{d\psi}{dZ} + \psi a(1 - c) = 0 .$$

После разделения переменных, интегрирования и потенцирования имеем:

$$\psi = A_1 e^{a(c-1)Z} ,$$

где  $A_1$  — постоянная интегрирования.

Решение с правой частью ищем в виде:

$$\psi = A_1 e^{a(c-1)Z} + A_2 . \quad (13.32)$$

Подставив это выражение для  $\psi$  в (13.31), находим:

$$A_1 a(c-1) e^{a(c-1)Z} + (A_1 e^{a(c-1)Z} + A_2) a(1 - c) = a(1 - c\psi_2) .$$

Отсюда после сокращения на  $a$  и приведения подобных членов получаем:

$$A_2 = \frac{1 - c\psi_2}{1 - c} . \quad (13.33)$$

При этом значении  $A_2$

$$\psi = A_1 e^{a(c-1)Z} + \frac{1 - c\psi_2}{1 - c} . \quad (13.34)$$

Из граничного условия (13.28) определяем постоянную  $A_1$ :

$$A_1 = -\frac{1 - c\psi_2}{1 - c} . \quad (13.35)$$

Решая совместно (13.34) и (13.35) для  $Z = 1$  (при этом согласно (13.28а) будет  $\psi = \psi_2$ ), выразим  $\psi_2$ :

$$\psi_2 = \frac{1 - e^{a(c-1)}}{1 - ce^{a(c-1)}} . \quad (13.20)$$

Из (13.34), (13.35) определяем профиль концентраций в фазе рафинада:

$$\psi \equiv \frac{x_1 - x}{x_1 - x_1^p} \equiv \psi(Z) = \frac{1 - e^{a(c-1)Z}}{1 - ce^{a(c-1)Z}} , \text{ или } \frac{e^{a(c-1)Z} - 1}{ce^{a(c-1)Z} - 1} , \quad (13.36)$$

а из (13.29) и (13.36) — в фазе *экстракта*:

$$\Gamma \equiv \frac{(y - y_1)}{(x_1 - x_1^p)} \frac{D}{L} \equiv \Gamma(Z) = \frac{e^{a(c-1)Z} - e^{a(c-1)}}{1 - ce^{a(c-1)}},$$

$$\text{или } \frac{e^{a(c-1)} - e^{a(c-1)Z}}{ce^{a(c-1)} - 1}. \quad (13.37)$$

С помощью зависимостей (13.36) и (13.37) можно оценить оптимальные сечения колонны для ввода дополнительных потоков фаз — сечения, в которых концентрации вещества В в соответствующей фазе равны его концентрации во вводимом потоке.

По зависимости (13.20) решается *эксплуатационная* задача — определение результирующей эффективности работы имеющейся колонны при допущении о противоточном движении в ней фаз в режиме ИВ. С помощью той же зависимости решается и *проектная* задача — определение высоты колонны  $H$ , необходимой для обеспечения заданной эффективности  $\psi_2$  из уравнения:

$$a \equiv \frac{k_x F}{L} = \frac{k_x F_{\text{уд}} f_a H}{L} = \frac{1}{c-1} \ln \frac{1 - \psi_2}{1 - c\psi_2}.$$

В случае *кривой* линии равновесия обе задачи можно решить аналитически, используя прием линеаризации, описанный выше для ступенчатого процесса.

### 13.5.2. Экстракция при частичной взаимной растворимости экстрагента и разбавителя

#### *Фазовое равновесие*

Ранее рассматривались равновесие и расчет процесса в экстракционных системах класса 3(2-2)1, когда в каждой фазе содержится по два компонента (Р и В, Э и В) и лишь один из них (В) переходит из одной фазы в другую.

В технологических процессах экстракции не всегда удается подобрать экстрагент Э, полностью взаимно нерастворимый в разбавителе Р; тогда приходится оперировать жидкостными системами с частичной (ограниченной) взаимной растворимостью Э и Р. (Заметим: чаще всего одна из фаз — водная, другая — органическая.) В этом случае в контакт вступают:

— исходный раствор, состоящий из разбавителя Р и компонента В;

— экстрагент Э, который в общем случае может также (после регенерации) содержать небольшие количества переходящего компонента В и разбавителя Р.

В результате разделения фаз путем отстаивания образуется два жидкостных слоя, каждый из которых содержит все три компонента — В, Р и Э. Таким образом, по КФ-классификации в этом случае экстракционная система относится к классу 3(3-3)3.

По правилу фаз (10.1) для таких систем ( $\kappa = 3$ ,  $\phi = 2$ ), как и для ранее рассмотренного случая, число степеней свободы  $\phi = 3$ , причем независимыми управляющими параметрами являются температура, давление и состав одной из фаз. Так как в жидкостных системах влиянием давления, как правило, можно пренебречь, то при заданных температуре и составе одной из фаз состав второй фазы определяется однозначно.

Отсутствие постоянных потоков (количеств) инерта делает нецелесообразным использование относительных концентраций компонентов — переходят к *абсолютным* концентрациям и потокам фаз. При этом диапазоны изменения концентраций каждого компонента ограничены (от 0 до 1), так что концентрационная диаграмма должна быть *замкнутой* (см. разд. 10.2.1).

Составы трехкомпонентных систем удобно изображать в *треугольной диаграмме* (см. разд. 10.2.3, рис. 10.4, б, в), вершины которой соответствуют чистым переходящему веществу В, разбавителю Р и экстрагенту Э. На рис. 13.19, а приведена типичная треугольная диаграмма для экстракционных систем класса 3(3-3)3. В рассматриваемом случае компоненты Р и В, В и Э обладают *неограниченной* взаимной растворимостью и образуют соответствующие бинарные смеси, составы которых определяются точками на сторонах РВ и ВЭ. Компоненты Р и Э *частично* растворимы друг в друге, и составы их бинарных смесей выражаются точками на стороне треугольника РЭ.

Если к чистому разбавителю Р добавить небольшие количества экстрагента Э, то образуются гомогенные растворы экстрагента в разбавителе, изображаемые точками вблизи вершины Р на стороне РЭ. При увеличении количества добавляемого экстрагента наступает **насыщение**. Точка Q отвечает **насыщенному** раствору экстрагента в разбавителе. Аналогичная картина наблюдается при растворении разбавителя в экстрагенте: здесь отрезок ЭD соответствует области гомогенных растворов, причем **насыщенный** раствор Р в Э изображается точкой D. Отрезок QD — гетерогенные смеси растворов Q и D: так, смесь произвольного состава A расслаивается на насыщенные растворы Q и D. Количества образующихся фаз определяются по правилу рычага — в зависимости от состава гетерогенной смеси A (см. разд. 10.2.4). При этом

$$D \cdot \overline{AD} = Q \cdot \overline{QA}.$$

Смеси Р и Э составов  $G_1$  и  $G_2$  расслаиваются на *те же* насыщенные растворы Q и D, но, естественно, в *другом* соотношении.

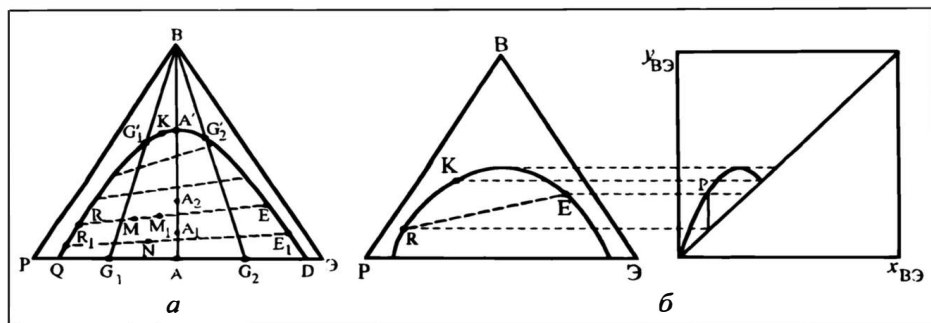


Рис. 13.19. Треугольные диаграммы для смеси с одной парой ограниченно растворимых компонентов:

*a* — построение биноды, *б* — трансформация треугольной диаграммы в кривую распределения (равновесную)

Тройные смеси, характеризующиеся точками внутри треугольника РВЭ, могут быть гомогенными и гетерогенными. Если к гетерогенной бинарной смеси состава А добавлять постепенно вещество В, то вначале (при небольших количествах В) образующиеся трехкомпонентные смеси  $A_1$ ,  $A_2$  будут гетерогенными. При дальнейшем добавлении вещества В тройная смесь станет гомогенной. Граничное состояние смеси, отвечающее исчезновению границы раздела фаз, т.е. переход от гомогенной системы к гетерогенной, изображается граничной точкой  $A'$  на линии ВА. Можно взять и другие бинарные смеси на отрезке QD ( $G_1$ ,  $G_2$  и т.д.), проделать ту же операцию и получить граничные точки  $G_1'$ ,  $G_2'$  и т.д. Соединив все граничные точки, получим **бинодальную кривую (биноду, бинодаль)**, которая отделяет гетерогенную область (под ней) диаграммы от гомогенной (над ней). Все смеси в *гетерогенной* области *растлаиваются* на две фазы: экстракт Е и рафинат R — это **рабочая область экстракции**.

Положение биноды определяется природой компонентов Р, Э и В и температурой. Бинодаль обычно строят по экспериментально найденным равновесным составам сосуществующих фаз при постоянной температуре, т.е. бинодальная кривая является **изотермой растворимости**.

Гетерогенные смеси при достаточной продолжительности контакта фаз в результате расслоения дают определенные равновесные составы фаз, расположенные на левой и правой ветвях биноды. Прямые отрезки, соединяющие равновесные составы получающихся фаз, называются **конодами** (их называют также **хордами равновесия** или **нодами**). Все смеси, составы которых лежат на какой-либо коноде, растлаиваются на одни и те же равновесные фазы на концах коноды; количества фаз зависят от точки расположения конкретной гетерогенной смеси и определяются по правилу рычага. Разные коноды в преде-

лах рабочей области, разумеется, не пересекаются. Смесь состава М (см. рис. 13.19,а) при равновесном расслоении дает экстракт Е и рафинат R, лежащие на пересечении коноды (проходящей через точку М) и биноды. Такой же состав R и Е получится и из смеси  $M_1$ , но количества R и Е будут иными. Через точку N проходит другая конода, поэтому рафинат  $R_1$  и экстракт  $E_1$  имеют другие составы.

Протяженность конод в рассматриваемом случае (см. рис. 13.19,а) уменьшается с повышением концентрации вещества В; в точке К на бинодальной кривой, называемой **критической точкой растворимости** или **вершиной биноды**, коноды стягиваются в точку: оба слоя жидкости (экстракт и рафинат) имеют одинаковый состав. Обычно бинодальная кривая несимметрична относительно вершин треугольника, а ее вершина не обязательно совпадает с геометрической вершиной биноды. Ветвь биноды KQ, расположенная ближе к вершине Р, называется **линией рафинатов**; ветвь KD, находящаяся ближе к вершине Э, — **линией экстрактов**.

В гетерогенной области диаграммы располагается бесчисленное множество конод, причем в общем случае они не параллельны, а изменяют свой наклон по мере изменения концентрации вещества В в гетерогенной смеси.

Равновесные данные для тройных систем изображают также в диаграмме  $y-x$  — как зависимость между концентрациями В в равновесных растворах. На рис. 13.19,б показана трансформация треугольной диаграммы в диаграмму  $y-x$ : каждой паре точек R и Е на концах коноды в треугольной диаграмме соответствует одна точка Р на кривой равновесия в диаграмме  $y-x$ . Равновесная кривая строится по экспериментально найденным конодам. С помощью этой кривой по заданной точке на линии экстрактов (или рафинатов) легко найти равновесную точку на линии рафинатов (или экстрактов), т.е. построить промежуточную коноду.

Ниже рассматриваются только трехкомпонентные системы типа показанных на рис.13.19, а,б — с одной парой ограниченно растворимых компонентов Р и Э. На практике встречаются также системы с иной конфигурацией бинод\*. На рис.13.20,а,б в качестве примера показаны бинодальные кривые для систем с двумя парами ограниченно растворимых компонентов. Здесь имеются две гомогенные области, разделенные одной гетерогенной (рис.13.20,а), или две отделенные одна от другой гетерогенные и одна гомогенная области (рис.13.20,б).

С изменением температуры вид диаграмм фазового равновесия меняется, при этом возможен переход диаграмм от одного

---

\* Подробнее см. [2, 4, 7—9].

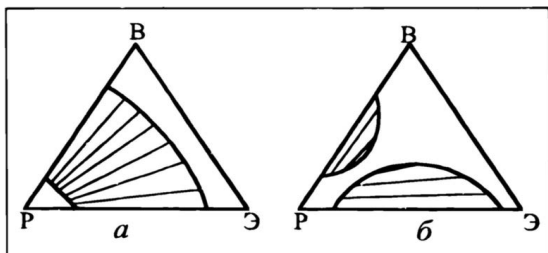


Рис. 13.20. Типы равновесных диаграмм для систем с двумя парами ограниченно растворимых компонентов:

*а* — с двумя гомогенными и одной гетерогенной областями, *б* — с двумя гетерогенными и одной гомогенной областями

вида к другому. С увеличением температуры обычно увеличивается взаимная растворимость растворителя и экстрагента, следовательно, уменьшается гетерогенная, т.е. рабочая, область экстракции. При этом снижаются возможности достижения высокой степени извлечения в процессе экстракции и возрастают расходы на регенерацию экстрагента. Поэтому процессы экстракции стремятся проводить при невысоких (умеренных) температурах.

#### *Некоторые особенности треугольной диаграммы для процессов экстракции*

С помощью треугольной диаграммы ведут расчет процессов однократной, порционной и противоточной экстракции при ограниченной взаимной растворимости разбавителя и экстрагента. Нелинейность двух составляющих массопереноса — равновесия и материального баланса (изменяющиеся абсолютные количества или потоки фаз) — предопределяет в данном случае графоаналитический метод расчета.

Хотя экстрагент после регенерации содержит небольшие количества вещества В и разбавителя Р, далее для простоты будем рассматривать случай, когда исходный раствор обрабатывается чистым экстрагентом (точка Э).

Как методы, так и результаты расчета во многом сходны для периодического и непрерывного проведения процессов; но в первом случае оперируем количествами, а во втором — потоками фаз и компонентов. В дальнейшем анализ ведется на примере *непрерывного* процесса.

Во всех случаях предполагается идеальный контакт фаз, а также полная их сегрегация (при ступенчатом исполнении экстракционной аппаратуры — полное расслоение уходящих фазовых потоков).

Исходные растворы (некоторая точка М на рис. 13.21), представляющие собой смеси разбавителя Р и вещества В, ле-

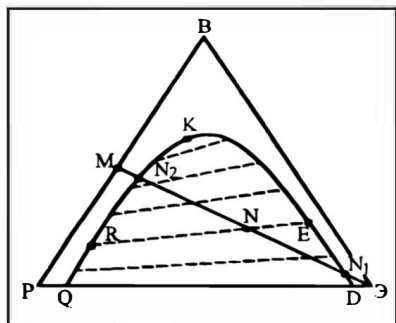


Рис.13.21. Изображение операций смешения и равновесного расслаивания в треугольной диаграмме

жат на стороне РВ концентрационного треугольника. Из свойств треугольной диаграммы (см. разд. 10.2.3, 10.2.4) следует, что составу смеси, получаемой при смешивании исходного раствора М с чистым экстрагентом Э, отвечает точка N на прямой, соединяющей вершину Э с точкой М.

Положение точки N на прямой МЭ определяется соотношением масс (поток) исходного раствора и экстрагента — в соответствии с правилом рычага I или II рода:

$$\mathcal{E} \cdot \overline{N\mathcal{E}} = M \cdot \overline{MN} \text{ и } M \cdot \overline{M\mathcal{E}} = (M + \mathcal{E}) \cdot \overline{N\mathcal{E}} . \quad (13.38)$$

В (13.38) символы Э и М обозначают состав (положение точек), а  $\mathcal{E}$  и  $M$  — массовые потоки экстрагента и исходной смеси.

Полученная гетерогенная смесь (точка N) находится на какой-то коноде (RE) и потому расслаивается на равновесные фазы экстракта E и рафината R.

Очевидно, что для осуществления процесса экстракции смесь N при смешении исходного раствора и экстрагента должна попасть в *гетерогенную* область диаграммы, т.е. прямая МЭ должна *пересекать* эту область. Этому условию отвечают лишь те исходные растворы, для которых линия смешения МЭ лежит *ниже* касательной к бинодальной кривой из вершины треугольника Э. Для расположенных *выше* линий смешения МЭ экстракция невозможна при добавлении любых количеств экстрагента к исходной смеси: не будет стадии расслаивания.

Кроме того, как следует из диаграммы, для реализации процесса экстракции из исходного раствора  $M$  количество добавляемого экстрагента должно быть таким, чтобы смесь N попала в гетерогенную область — в промежуток между точками  $N_1$  и  $N_2$  на отрезке  $\overline{M\mathcal{E}}$ . В точке  $N_2$  (пересечение прямой смешения  $\overline{M\mathcal{E}}$  с *левой* ветвью биноды — линией рафинатов) получится раствор экстрагента в исходной смеси; этой точке соответствует наименьший (н/м) расход экстрагента:

$$\mathcal{E}_{н/м} = M \cdot \frac{\overline{MN_2}}{\overline{N_2\mathcal{E}}} .$$

Точка  $N_1$  (пересечение  $\overline{M\mathcal{E}}$  с *правой* ветвью биноды — линией экстрактов) представляет собой раствор исходной смеси в экстрагенте, этой точке соответствует наибольший (н/б) расход

экстрагента:

$$\mathcal{E}_{Н/Б} = M \cdot \frac{\overline{MN_1}}{\overline{N_1\mathcal{E}}} .$$

В обоих этих предельных случаях образуются гомогенные смеси, так что процесс экстракции невозможен. Для осуществления экстракции поток  $\mathcal{E}$ , добавляемый к потоку исходного раствора  $M$ , должен соответствовать некоторому промежуточному значению  $\mathcal{E}_{Н/М} < \mathcal{E} < \mathcal{E}_{Н/Б}$ .

### Однократная экстракция

Процесс однократной экстракции в треугольной диаграмме показан на рис.13.22, стилизованная схема — на рис. 13.23.

При смешении  $M$  кг/с исходного раствора с  $\mathcal{E}$  кг/с экстрагента образуется  $N$  кг/с гетерогенной смеси, из которой после *равновесного* расслаивания (контакт фаз полагаем *идеальным*) получают  $R$  кг/с рафината и  $E$  кг/с экстракта:

$$N = M + \mathcal{E} = R + E .$$

Условиями задачи заданы исходный раствор (состав и поток) и треугольная диаграмма (бинода, поле конод).

В проектной задаче чаще всего дополнительно известен требуемый состав рафината (концентрация в нем компонента В); надо рассчитать необходимый поток экстрагента. В эксплуатационной задаче заданы потоки исходного раствора и экстрагента; надо определить составы экстракта и рафината.

В задаче *проектирования* поток  $\mathcal{E}$  (для непрерывного процесса) находится из следующих соображений. Точка смеси  $N$  лежит на прямой  $M\mathcal{E}$ . Точка  $R$  (она задана) получается из пока неизвестной точки  $N$  при расслоении по коноде  $RE$ , значит, точка  $N$  лежит и на этой коноде. Таким образом, точку  $N$  можно найти как точку пересечения прямых  $M\mathcal{E}$  и  $RE$ . А теперь по правилу рычага I рода при известном потоке исходной смеси  $M$  легко отыскать поток  $\mathcal{E}$ :

$$\mathcal{E} \cdot \overline{N\mathcal{E}} = M \cdot \overline{MN} , \text{ и } \mathcal{E} = M \cdot \frac{\overline{MN}}{\overline{N\mathcal{E}}} . \quad (13.39)$$

Далее определяются потоки рафината  $R$  и экстракта  $E$  — предпочтительнее по правилу рычага II рода:

$$E \cdot \overline{RE} = N \cdot \overline{NR} ; \quad R \cdot \overline{RE} = N \cdot \overline{NE} . \quad (13.40)$$

В задаче *эксплуатации* первоначально находим точку  $N$ , поскольку составы (и потоки)  $M$  и  $\mathcal{E}$  известны. Затем через точку  $N$  проводим коноду, которая дает составы  $R$  и  $E$  на биноде; потоки  $R$  и  $E$  определяются по (13.40).

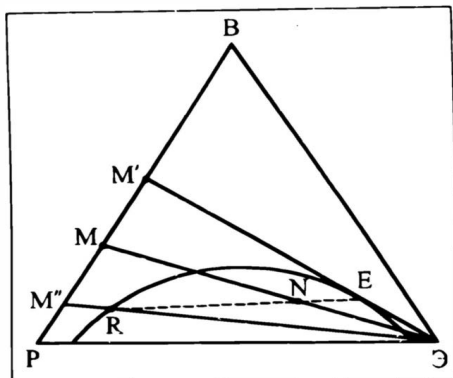
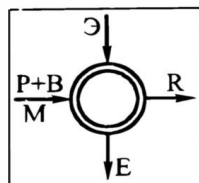


Рис. 13.22. Изображение процессов однократной экстракции и регенерации экстрагента в треугольной диаграмме

Рис. 13.23. Стилизованная схема однократной экстракции при частичной взаимной растворимости экстрагента и разбавителя



Заметим, что задание состава  $R$  в проектной задаче и потока  $\mathcal{E}$  — в эксплуатационной ведется с учетом экономических соображений, в том числе — затрат на **регенерацию экстрагента** из рафината и экстракта.

При полной отгонке (например, в ректификационной колонне) экстрагента из экстракта  $E$  получается чистый экстрагент (его массовый поток —  $\mathcal{E}'$ ) и сконцентрированный раствор  $M'$  вещества  $B$  в разбавителе. При полной очистке рафината  $R$  от экстрагента получается чистый экстрагент  $\mathcal{E}''$  и обедненный извлекаемым компонентом  $B$  раствор  $M''$ . Составы полученных растворов  $M'$  и  $M''$  находятся по правилу разделения (вычитания) смесей — проведением прямых из вершины  $\mathcal{E}$  через точки  $R$  и  $E$  до пересечения со стороной  $PB$  концентрационного треугольника (см. рис. 13.21). Количества отогнанных экстрагента  $\mathcal{E}'$  и  $\mathcal{E}''$  и полученных растворов  $M'$  и  $M''$  можно определить из соотношений типа (13.38) в соответствии с правилом рычага. Здесь удобнее использовать рычаг II рода:

$$M' \cdot \overline{M'\mathcal{E}} = E \cdot \overline{E\mathcal{E}}, \text{ и } M' = E \cdot \frac{\overline{E\mathcal{E}}}{\overline{M'\mathcal{E}}};$$

$$M'' \cdot \overline{M''\mathcal{E}} = R \cdot \overline{R\mathcal{E}}, \text{ и } M'' = R \cdot \frac{\overline{R\mathcal{E}}}{\overline{M''\mathcal{E}}}.$$

В итоге в результате экстракции и регенерации экстрагента производится разделение исходной смеси  $M$  на конечные смеси — обогащенную  $M'$  и обедненную  $M''$  компонентом  $B$ . При этом потоки конечных и исходной смесей также связаны правилом рычага:

$$M' \cdot \overline{M'M''} = M \cdot \overline{MM''} \quad \text{и} \quad M'' \cdot \overline{M''M'} = M \cdot \overline{MM'} \quad (13.41)$$

Легко проверить, что из зависимостей (13.41) вытекает общий баланс:

$$M = M' + M''.$$

Количества (потоки) экстрагента, которые необходимо извлекать (например, отогнать) из экстракта  $\mathcal{E}' = E - M'$  и рафината  $\mathcal{E}'' = R - M''$ , могут быть также найдены по правилу рычага из соотношения соответствующих отрезков на линиях  $\mathcal{E}M'$  и  $\mathcal{E}M''$ .

Обычно однократная экстракция не дает веществ высокой чистоты — достаточно концентрированного раствора вещества В в разбавителе  $M'$  и достаточно чистого (свободного от В) разбавителя  $M''$ .

### Порционная экстракция

Для более эффективного разделения применяют порционную экстракцию. Стилизованная схема процесса приведена на рис. 13.24, расчетная процедура в треугольной диаграмме показана на рис. 13.25.

Пусть требуется получить максимально чистый разбавитель. Для этого процесс проводится ступенчато, и имеющийся исходный (например, свежий) экстрагент с расходом  $\mathcal{E}$  разделяется на порции  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_n$ , которые последовательно контактируют с исходным раствором и далее — с рабочими рафинатами.

Последовательность технологических операций и расчетных процедур будем рассматривать на примере трехпорционного (трехступенчатого) процесса ( $n = 3$ ). Напомним: в каждой ступени предполагается *идеальный* контакт фаз.

Первая порция экстрагента  $\mathcal{E}_1$  (точка  $\mathcal{E}$ ) смешивается (контактирует) с исходным раствором. Состав гетерогенной смеси в первой ступени определяется точкой  $N_1$  (см. рис. 13.25). После расслоения получают равновесные экстракт  $E_1$  и рафинат  $R_1$ , к которому добавляется вторая порция экстрагента  $\mathcal{E}_2$  (та же точка  $\mathcal{E}$ ). Получаемая во второй ступени смесь  $N_2$  расслаивается на равновесные фазы экстракта  $E_2$  и рафината  $R_2$ . Рафинат  $R_2$  контактирует с третьей порцией экстрагента  $\mathcal{E}_3$  (также точка  $\mathcal{E}$ ) с образованием гетерогенной сме-

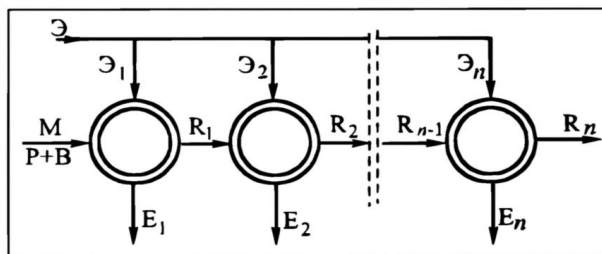


Рис. 13.24. Стилизованная схема порционной экстракции

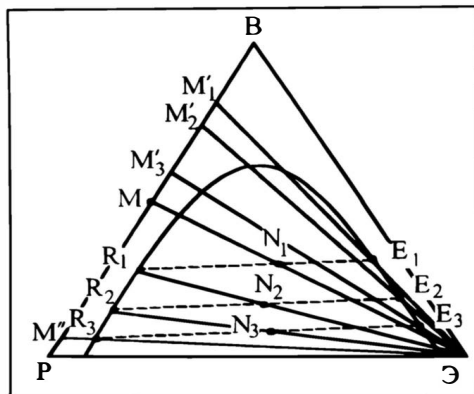


Рис. 13.25. Изображение процессов порционной экстракции и регенерации экстрагента в треугольной диаграмме

си  $N_3$ , при расслаивании которой получают равновесные экстракт  $E_3$  и конечный рафинат  $R_3 = R_K$ .

После отгонки экстрагента из конечного рафината получается разбавитель  $M''$  с малым содержанием компонента В. Из каждого экстракта  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  извлекается экстрагент Э; остаются бинарные смеси  $M_1'$ ,  $M_2'$  и  $M_3'$ . При их объединении получается смесь В и Р, отвечающая точке  $M'$  (на рисунке не показана). Альтернативный вариант: предварительно объединяются экстракты  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  и после выделения экстрагента из этой смеси получают раствор  $M'$ , обогащенный компонентом В.

Задача *эксплуатации* для рассматриваемой схемы решается просто: известны исходный раствор М и число ступеней экстракции с определенными порциями экстрагента  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  и  $\mathcal{E}_3$ . Положение точек  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  определяется из соотношения потоков фаз по правилу рычага. Потоки растворов (фаз) и гетерогенных смесей, получаемых в каждой ступени экстракции, находятся по зависимостям типа (13.40):

$$R_1 = N_1 \cdot \frac{\overline{N_1 E_1}}{\overline{R_1 E_1}}, \quad E_1 = N_1 \cdot \frac{\overline{N_1 R_1}}{\overline{R_1 E_1}}, \quad N_1 = \mathcal{E}_1 + M;$$

$$R_2 = N_2 \cdot \frac{\overline{N_2 E_2}}{\overline{R_2 E_2}}, \quad E_2 = N_2 \cdot \frac{\overline{N_2 R_2}}{\overline{R_2 E_2}}, \quad N_2 = \mathcal{E}_2 + R_1;$$

$$R_3 = N_3 \cdot \frac{\overline{N_3 E_3}}{\overline{R_3 E_3}}, \quad E_3 = N_3 \cdot \frac{\overline{N_3 R_3}}{\overline{R_3 E_3}}, \quad N_3 = \mathcal{E}_3 + R_2.$$

Далее аналогичным образом определяются потоки получаемых

в итоге экстракции растворов  $M''$  и  $M'$ :

$$M'' = R_3 \cdot \frac{\overline{R_3 \mathcal{Q}}}{\overline{M'' \mathcal{Q}}},$$

$$M_1' = E_1 \cdot \frac{\overline{E_1 \mathcal{Q}}}{\overline{M_1' \mathcal{Q}}}, M_2' = E_2 \cdot \frac{\overline{E_2 \mathcal{Q}}}{\overline{M_2' \mathcal{Q}}}, M_3' = E_3 \cdot \frac{\overline{E_3 \mathcal{Q}}}{\overline{M_3' \mathcal{Q}}}.$$

Очевидно, что  $M' = M_1' + M_2' + M_3'$ .

Решение задачи *проектирования* — отыскание числа ступеней (разбиение определенного количества экстрагента на порции), например, для получения требуемого конечного состава  $M''$  — сложнее. Для этого используют метод подбора: задавшись числом ступеней и распределением экстрагента ( $\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_n$ ), на концентрационной диаграмме проводят построения, характерные для эксплуатационной задачи, и находят состав  $M_1''$ . Этот состав сравнивают с заданным  $M''$ : если концентрация вещества В в  $M_1''$  не превышает требуемой (отвечает  $M''$ ), то принятое число порций и выбранные потоки  $\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \dots, \mathcal{Q}_n$  — приемлемы. Если нет, то увеличивают число порций, на которое делится весь поток экстрагента ( $\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}_2 + \dots + \mathcal{Q}_n$ ), и находят новый состав  $M_2''$ . Такие операции продолжают до получения требуемого  $M''$ . При этом может оказаться, что заданный общий поток экстрагента  $\mathcal{Q}$  не позволяет получить требуемый состав  $M''$  ни при каком числе порций при любом его разбиении на  $\mathcal{Q}_i$ . В этом случае следует увеличить общий поток экстрагента  $\mathcal{Q}$  или перейти к противоточной схеме экстракции.

Если требуется получить максимально чистый компонент В, то разбиению на порции подвергают исходный раствор, и эти порции последовательно контактируют с экстрагентом.

Порционная экстракция выгоднее однократной: при одинаковом общем количестве экстрагента деление его на порции приводит к более высокой степени извлечения.

### *Непрерывная противоточная экстракция*

Этот процесс является самым выгодным с точки зрения использования движущей силы и повышения степени извлечения. Его проводят в колонных аппаратах или батареях смешительно-отстойных экстракторов. Схемы противоточного процесса экстракции со ступенчатым и непрерывным контактом фаз показаны на рис. 13.26.

**Построение полюса.** При *полной взаимной нерастворимости* экстрагента и разбавителя (см. разд. 13.5.1) по ступеням или высоте экстрактора изменялась лишь концентрация вещества В в фазах экстрагента и разбавителя, а их потоки ( $\mathcal{Q}$  и  $P$ ) остава-

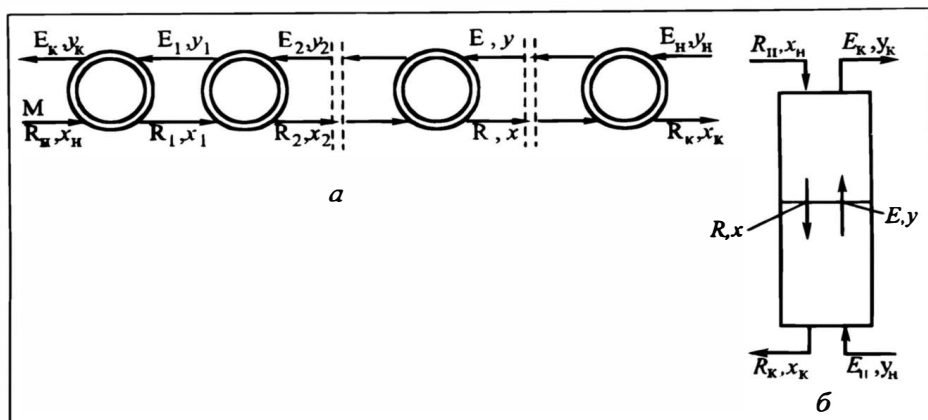


Рис. 13.26. Расчетные схемы противоточной экстракции со ступенчатым (а) и непрерывным (б) контактом фаз

лись неизменными. При этом геометрическое место точек *сопряженных* концентраций вещества В в фазах в различных сечениях (ступенях) аппарата в диаграмме  $y-x$  описывалось прямой рабочей линией. Эта прямая вкупе с линией равновесия использовалась при решении технологических задач (проектной и эксплуатационной).

При *ограниченной взаимной растворимости* экстрагента и разбавителя в ходе процесса происходит изменение (от ступени к ступени или по высоте экстрактора) потоков и содержания всех трех компонентов в фазах: переходящего В, разбавителя Р и экстрагента Э. Здесь для решения проектной и эксплуатационной задач тоже наряду с равновесными данными (бинода и поле конод) необходимо располагать связью сопряженных концентраций. Эта связь необходима при технологическом расчете непрерывной противоточной экстракции как со ступенчатым, так и с непрерывным контактом фаз.

Для установления указанной связи рассмотрим каскад ступеней СОЭ (рис. 13.26, а), в котором с одного конца подводится исходный раствор  $R_n$  и выводится экстракт  $E_k$ , а с другого — подводится экстрагент  $E_n$  и выводится рафинат  $R_k$ . Разумеется, с тем же успехом можно рассмотреть экстракционную колонну (рис. 13.26, б) с подачей легкой фазы снизу и тяжелой — сверху (на рисунке это исходный раствор).

Материальные балансы составим для контура, ограниченно с одной стороны произвольным (промежуточным) сечением колонны или каскада (текущие потоки и концентрации  $R, x$  и  $E, y$ ), а с другой — тем конечным сечением, в котором известны концентрации в *обеих* фазах. Концентрации в любом сечении (промежуточном, конечных) и будут *сопряженными*;





мостью (13.45), в которую наряду с двумя *переменными реальными* потоками фаз входит третий *постоянный расчетный* поток  $S$ . Согласно правилу смешения все три точки  $E$ ,  $R$  и  $S$  для *любого* произвольного сечения лежат на одной прямой. По высоте (ступеням) экстрактора сопряженные величины  $E$ ,  $y$  и  $R$ ,  $x$  *изменяются*; но поскольку значение  $S$  и точка  $S$  неизменны для всех сечений аппарата, то все прямые, на которых лежат упомянутые точки, являются лучами, исходящими из *одной точки*  $S$  — полюса. А проведенный анализ по своей сути является доказательством существования полюса.

Выражения (13.42) и (13.43) можно трактовать в аспекте разделения смесей в некотором рабочем сечении: экстракт состава  $y$  (поток  $E$ ) разделяется на рафинат состава  $x$  (поток  $R$ ) и некоторый продукт состава  $S$  ( $x_s^B$ ,  $x_s^P$ ,  $x_s^Э$ ) — поток  $S$ . Согласно правилу рычага II рода (если "точку опоры" разместить в полюсе  $S$ ), справедлива связь:

$$E \cdot \overline{ES} = R \cdot \overline{RS} . \quad (13.46)$$

На рис.13.27  $\overline{ES} < \overline{RS}$ , значит, поток  $E$  больше, нежели  $R$ . Неравенство  $E > R$  отвечает расположению полюса *справа* от точки экстракта. При обратном соотношении ( $E < R$ ) будет  $\overline{ES} > \overline{RS}$ , и полюс расположится *слева* от точки рафината. В этом случае соотношения типа (13.44) следует представлять в виде

$$\frac{Rx - Ey}{R - E} = \text{const} = x_s . \quad (13.44б)$$

Наконец, при  $E = R$  в соответствии с (13.44) полюс (т.е. точка пересечения лучей) уходит в бесконечность. Это означает, что все лучи параллельны между собой.

Итак, на концентрационной диаграмме сопряженные составы фаз изображаются точками, лежащими на биноте и лучах, пересекающихся в точке (полюсе)  $S$ . На этом свойстве диаграммы основано решение технологических задач. В рассматриваемом случае проще решается задача проектирования — определение необходимого числа ступеней каскада СОЭ или высоты колонны. Эксплуатационная задача решается подбором.

**Определение полюса.** Для решения обеих задач предварительно необходимо найти полюс. Для этого требуется провести два любых луча и зафиксировать точку их пересечения. В обоих случаях заданы концентрации исходной смеси (т.  $M$ ) и экстрагента (т.  $Э$ ), а также поток исходной смеси (рис. 13.28). Пусть известен и поток экстрагента (задан в задачах эксплуатации; находится с помощью технико-экономических расчетов в задачах проектирования). В задаче проектирования чаще всего еще задан состав конечной смеси — рафината после выделения из него экстрагента  $M''$  (или  $R_x$ ). Тогда один луч определен: он



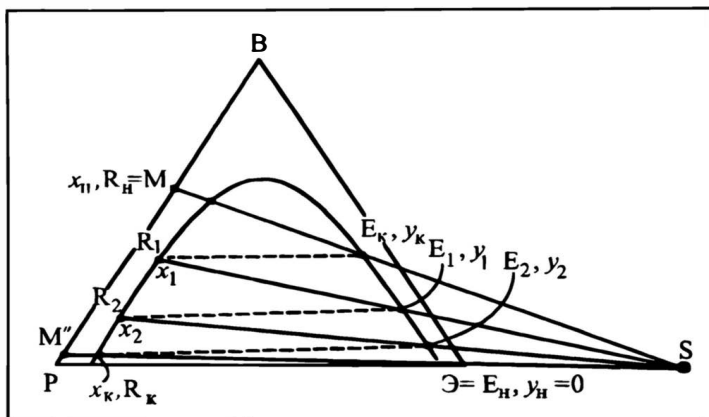


Рис. 13.29. Определение числа теоретических ступеней при противоточной экстракции

Подчеркнем: отрезок  $\overline{R_k E_k}$  представляет собой линию результирующего разделения. Он не имеет никакого отношения к конодам — линиям *равновесного* разделения: ведь потоки, уходящие с *разных* концов противоточной экстракционной установки, не находятся в непосредственном контакте, значит, *не могут быть равновесными*.

Не исключена ситуация, когда одновременно заданы концентрации компонента В в фазах —  $x_k$  и  $y_k$ . Тогда полюс сразу находят как точку пересечения двух известных лучей. Но линии результирующего смешения МЭ и результирующего разделения  $R_k E_k$  все равно необходимы — для определения не заданного в этом случае потока экстрагента.

**Определение числа теоретических ступеней.** После нахождения полюса можно приступить к определению числа теоретических ступеней. Примем, что в каждой ступени батареи СОЭ (см. рис. 13.26,а) достигается идеальный контакт фаз и затем происходит полное (равновесное) расслаивание.

Уходящий из экстракционной установки экстракт  $E_k$  (точка на ветви экстрактов биноды) находится в равновесии с покидающим эту (последнюю по ходу движения фазы экстракта) ступень рафинатом  $R_1$  ( $x_1$ ), а значит, лежит (рис. 13.29) на другом конце коноды (точка на ветви рафинатов — фиксируем ее). Сопряженный с  $R_1$  состав экстракта  $E_1$  ( $y_1$ ) лежит на ветви экстрактов биноды и на луче, проходящем через полюс и точку состава  $R_1$ , — фиксируем точку  $E_1$ .

Поток рафината  $R_2$  (см. рис. 13.26,а) уходит с *предпоследней* (по ходу фазы экстракта) ступени в равновесии с  $E_1$ ; состав этого рафината находится на другом конце коноды  $E_1 R_2$ , проходящей через точку  $E_1$  (см. рис. 13.29). Сопряженный с  $R_2$  со-

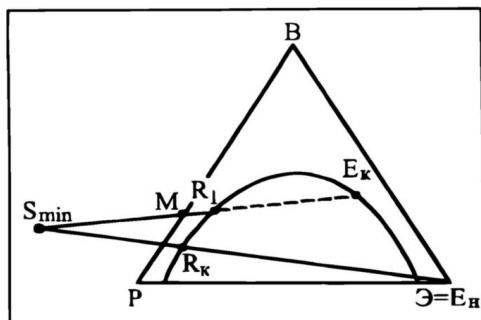


Рис. 13.30. К определению минимального потока экстрагента

став экстракта  $E_2$  (см. рис. 13.26, а) есть точка пересечения луча, начинающегося в точке  $R_2$ , и ветви экстрактов биноды (см. рис. 13.29).

Построения конода—луч—конода—луч— ... продолжаем до тех пор, пока очередная конода не пересечет крайний луч  $R_k - Э - S$  (либо случайно попадет в точку конечного рафината  $R_k$ ). Число конод соответствует числу операций расслаивания — это и есть **число теоретических ступеней**.

Для заданной степени разделения количество ступеней зависит от соотношения потоков экстрагента и исходного раствора. Это соотношение согласно правилу рычага (I рода) выражается отношением отрезков:

$$\frac{\mathcal{E}}{M} = \frac{\overline{MN}}{\overline{NЭ}}.$$

С уменьшением расхода экстрагента (точка материального баланса  $N$  перемещается по прямой  $MЭ$  влево) растет концентрация экстракта (точка  $E_k$  перемещается по линии экстрактов вверх); но при этом увеличивается число ступеней, необходимых для получения рафината заданного состава.

Как и в случае полной взаимной нерастворимости разбавителя и экстрагента, существует некий **минимальный** поток экстрагента, при котором заданная концентрация  $x_k$  может быть достигнута при бесконечном числе ступеней. Минимальному удельному расходу экстрагента (соотношению потоков  $\mathcal{E}/M$ ) соответствует такое положение точки  $N$ , при котором конода  $E_k R_1$  совпадает с лучом  $MS$ : *сопряженные* концентрации в сечении входа исходного раствора — *равновесны*. Тогда построение луч—конода—луч— ... не сдвинется с верхнего луча  $MS$ , и для достижения необходимого состава рафината потребуются бесконечное число ступеней. Описанная ситуация иллюстрируется на рис. 13.30.

С увеличением расхода экстрагента (точка  $N$  перемещается по прямой  $MЭ$  вправо) падает концентрация экстракта (точка

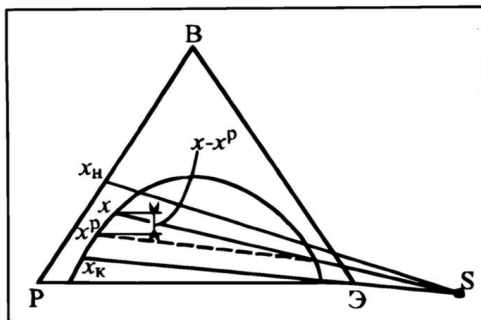


Рис. 13.31. Определение локальной движущей силы в треугольной диаграмме при расчете числа единиц переноса  $a$

$E_k$  перемещается по линии экстрактов вниз и вправо) и уменьшается необходимое число теоретических ступеней.

**Рабочий расход экстрагента** выбирается на основе минимального с помощью технико-экономического расчета — путем минимизации суммарных (капитальных и эксплуатационных) затрат (см. разд. 10.7.2). При этом должны быть учтены затраты на всех технологических стадиях — экстракции, регенерации экстрагента из экстракта и рафината.

После определения числа теоретических ступеней ( $n_T$ ) можно найти требуемое число *реальных* ступеней смесительно-отстойного экстрактора ( $n$ ) — с учетом поправки на отличие реального процесса от идеального. Переход от  $n_T$  к  $n$  проводится с помощью экспериментально устанавливаемого коэффициента полезного действия ступени  $\eta_c$  (см. разд. 10.12.4):  $n = n_T / \eta_c$ .

Для смесительно-отстойных экстракторов обычно  $\eta_c \approx 0,8 \div 0,9$ ; для колонн с ситчатыми тарелками  $\eta_c \approx 0,1 \div 0,3$ .

**Высота колонного экстрактора с непрерывным контактом фаз.** Для расчета высоты колонного экстрактора с непрерывным контактом фаз необходимо знать высоту  $h_z$ , эквивалентную теоретической ступени\* (ВЭТС), или высоту единицы переноса (ВЕП)  $h_e$ . Расчет по ВЭТС базируется на  $n_T$ . Расчет с помощью ВЕП требует определения числа единиц переноса  $a$ , обеспечивающего необходимое разделение. Далее: высота рабочей зоны колонны  $H = n_T h_z$  или  $H = a h_e$ .

Число единиц переноса в принципе определяется тем же способом, что и в случае полной взаимной нерастворимости экстрагента и разбавителя, — в предположении о полной сегрегации фаз при противоточной непрерывной экстракции. Техника расчета  $a$ , естественно, модифицируется соответствен-

\* Ограниченность и недостатки метода ВЭТС обсуждены в разд. 10.12.5.

но переходу от диаграммы  $y-x$  к треугольной, но в основе расчета остается локальная движущая сила ( $x - x^p$ ).

В концентрационном треугольнике (рис.13.31) концентрация  $x$  изменяется от  $x_n$  до  $x_k$ . Любому произвольному значению  $x$  отвечает сопряженное (находящееся на данном луче) значение  $y$ , а тому — равновесное (на одной коноде) значение  $x^p < x$ . Проведя произвольно несколько лучей в диапазоне от  $x_n$  до  $x_k$  (включая и оба крайних луча), с помощью соответствующих конод получаем достаточное количество пар взаимосвязанных величин  $x$  и  $x^p$ . По локальным разностям ( $x - x^p$ ) найдем значение  $a$ , используя зависимость (13.19).

### ЛИТЕРАТУРА к главе 13

1. Броунштейн Б.И., Железняк А.С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. Л.: Химия, 1966. 318 с.
2. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
3. Гельперин Н.И., Пибалк В.Л., Костянян А.Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. М.: Химия, 1977. 264 с.
4. Зюлковский З. Жидкостная экстракция в химической промышленности: Пер. с польск./Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1963. 480 с.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
6. Логсдейл Д.Х., Лоуэс Л. Последние достижения в области жидкостной экстракции, гл. 3 "Промышленное экстракционное оборудование"/Под ред. А. Хансона: Пер. с англ. М.: Химия, 1974. 448 с.
7. Пратт Г.Р.К. Экстракция жидкость—жидкость в теории и практике./В кн.: Жидкостная экстракция: Пер. с англ./Под ред. А.Г. Касаткина. М.: Госхимиздат, 1958. 155 с.
8. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ./Под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
9. Фрэнсис А. Равновесие жидкость—жидкость: Пер. с англ./Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия, 1969. 238 с.
10. Шкоропад Д.Е., Лысковцев И.В. Центробежные жидкостные экстракторы. М.: Машгиз, 1962. 216 с.

### АДСОРБЦИЯ

Адсорбцией называется избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из газовой или жидкостной смеси твердым поглотителем — **адсорбентом** (иногда используют более широкий термин — **сорбент**). Поглощаемый компонент (ПК), содержащийся в сплошной среде (газе, жидкости) именуется **адсорбтивом**, содержащийся в сорбенте — **адсорбатом**. Адсорбция чаще всего (не всегда) применяется при *малых* концентрациях адсорбтива в исходной смеси, когда требуется возможно более полное его поглощение. При высоких исходных концентрациях адсорбтива процессу адсорбции нередко предшествуют другие поглотительные процессы (например, абсорбция), с помощью которых концентрация ПК в сплошной среде снижается до достаточно низкой величины, после чего и ведется глубокая доочистка газа, жидкости методом адсорбции.

Адсорбция используется для очистки газовых (жидких) смесей от нежелательной примеси или для выделения этой примеси в качестве целевого продукта; оптимальной является реализация совместно обеих целей, т.е. приближение технологии к безотходной. Благодаря селективности поглощения различных компонентов адсорбция является одним из эффективных процессов *разделения*. Вместе с тем она составляет одну из стадий проведения гетерогенной химической реакции — каталитической или некаталитической. В тех случаях, когда сама реакция идет быстро, а пропускная способность адсорбционно-десорбционной стадии мала, адсорбция (или десорбция) может выступать в роли *лимитирующей* стадии процесса химического превращения в целом.

После осуществления адсорбции, как правило, производят **десорбцию** адсорбата. Это позволяет извлечь из сорбента ПК (нередко — целевой продукт) и вновь использовать освобожденный от него сорбент: промышленные сорбенты чаще всего очень дороги, так что одноразовое их использование экономически невыгодно, иногда — просто недопустимо. После десорбции обычно необходимо провести **активацию** сорбента, чтобы восстановить его адсорбционные свойства. Стадии десорбции и активации адсорбента (вместе) представляют собой

его **регенерацию**: после нее сорбент готов к повторному использованию в процессе адсорбции.

Процессы адсорбции, десорбции, активации могут осуществляться в *непрерывном* режиме — тогда каждый из них проводится в отдельном аппарате, а адсорбент перемещается из адсорбера в десорбер, далее — в регенератор (активатор) и снова в адсорбер. Адсорбция — один из немногих процессов, когда *полунепрерывные* режимы (неподвижный слой сорбента и движение через него потока сплошной среды) вполне конкурентоспособны с непрерывными. Целиком *периодические* процессы в промышленности используются нечасто (преимущественно при сорбции ПК из отдельных порций жидкости). В полунепрерывных и периодических процессах стадии адсорбции, десорбции и активации обычно проводят поэтапно в одном и том же аппарате.

Адсорбция широко применяется в химической технологии:

- для осушки газов и их очистки с выделением ценных компонентов;
- для извлечения (регенерации) растворителей из газовых (паровых) или жидких смесей;
- для осветления растворов;
- для очистки газовых выбросов и сточных вод;
- в аналитических целях (например, методы хроматографии основаны на сорбционных эффектах), а также для других случаев.

## 14.1. АДСОРБЕНТЫ

Успех процесса адсорбции во многом определяется выбором адсорбента. Основные требования к адсорбентам:

- селективность (способность поглощать заданный компонент, не затрагивая других компонентов смеси);
- возможно большая поглотительная способность (емкость по адсорбату), что позволяет обойтись меньшим количеством сорбента; это важно для увеличения концентрации адсорбата и снижения затрат (прежде всего — энергетических) при десорбции;
- приемлемая стоимость и доступность;
- легкость десорбции и регенерации;
- высокая механическая прочность;
- удобство в работе: негорючесть, малое эрозионное воздействие на элементы аппаратуры и т.п.

На практике в полной мере удовлетворить все требования (в ряде случаев они противоречивы) не удастся, приходится выбирать компромиссные варианты.

Соответственно требованию высокой поглотительной способности, адсорбенты чаще всего — высокопористые твердые

вещества, используемые, как правило, в виде зерен размером от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Пористость зерен обеспечивает *внутреннюю* поверхность в сотни и даже тысячи квадратных метров на один грамм сорбента, что на несколько порядков выше его наружной поверхности. Именно благодаря столь развитой внутренней поверхности некоторые сорбенты могут поглощать адсорбат в количествах, соизмеримых с собственной массой.

В зависимости от размеров различают микропоры, промежуточные поры (мезопоры) и макропоры.

К **микропорам** относят поры с радиусом до  $20 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ); они соизмеримы с размерами молекул ПК. Именно для микропористых сорбентов характерны крайне развитые внутренние поверхности — от нескольких сотен до  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$  сорбента (эта цифра приведена для сравнительной оценки, так как понятие геометрической поверхности к микропорам, строго говоря, неприменимо). Промежуточными считают поры радиусом от  $20$  до  $1000 - 2000 \text{ \AA}$ ; удельные поверхности здесь от  $10$  до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полагают, что мезопоры выполняют две роли: собственно адсорбционную (на внутренней поверхности пор сорбируется ПК) и транспортную (перенос молекул ПК к микропорам, где и сорбируется основное его количество). **Макропоры** (их радиус превышает  $2000 \text{ \AA}$ ) отличаются небольшой удельной поверхностью (до нескольких квадратных метров на  $1 \text{ г}$ ), их вкладом в общую сорбционную емкость сорбента обычно можно пренебречь. Основная их роль — транспортная: перенос ПК к микро- и мезопорам.

Промышленные сорбенты могут содержать поры разных размеров. Соответственно преобладанию пор тех или иных типов говорят о микропористых, мезопористых и макропористых сорбентах. При наличии в зернах сорбента различных пор в соизмеримых долях сорбенты относят к смешанным.

Приведем и кратко охарактеризуем наиболее распространенные промышленные сорбенты.

**Активные (или активированные) угли (АУ)** получают термической обработкой без доступа воздуха (или с ограниченным его доступом) различных углеродсодержащих веществ: древесины, углей, плодовых косточек — с последующей активацией. В зависимости от назначения (и соответствующего ему исходного сырья и способа приготовления) в АУ могут преобладать микропоры либо, наряду с ними, и мезопоры. Будучи приготовленными из неполярного материала, АУ хорошо сорбируют неполярные вещества (например, многие органические соединения, в частности углеводороды) и значительно хуже — полярные. Чаше всего АУ отличаются невысокой механической прочностью.

**Силикагели и алюмогели** представляют собой продукты термической обработки (обезвоживания) гелей кремниевой и алюминиевой (гидроксид алюминия) кислот. Эти сорбенты хорошо поглощают полярные вещества, в частности воду,

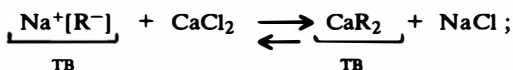
и потому часто используются для осушки газов. Механическая прочность силикагелей и алюмогелей значительно выше, нежели АУ.

Активные угли, силикагели и алюмогели характеризуются весьма *широким набором пор различных размеров*. Поэтому они могут поглощать сразу несколько компонентов из газовой (жидкостной) смеси.

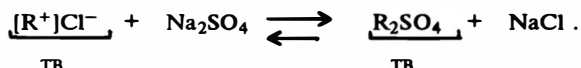
**Цеолиты** — природные, а в последнее время все в большей степени *синтетические* алюмосиликаты — слабополярные сорбенты, пригодные для сорбции как полярных, так и неполярных веществ; их, в частности, используют для сорбции слабополярных органических соединений с двойной связью. Цеолиты отличаются *высокой однородностью пор*, а потому и высокой селективностью, т.е. способностью адсорбировать из сплошной среды молекулы определенного размера (более крупные молекулы в поры проникнуть не могут). Это позволяет использовать набор цеолитов с различными размерами пор для поочередной сорбции различных (от мелких молекул к крупным) поглощаемых компонентов из исходной смеси (принцип “молекулярного сита”).

Несколько особняком в ряду сорбентов стоят **иониты** — природные или (чаще) синтетические ионообменные смолы (аниониты и катиониты); пример — сульфированный полистирол, содержащий группы —SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Чаще всего их применяют в виде зерен (округлой или неправильной формы) размером до 1,0—1,5 мм. Сущность действия ионитов — в обменных реакциях (в приведенных примерах стехиометрические коэффициенты не уравнены):

— для катионитов (обмен катионами):



— для анионитов (обмен анионами):



Здесь R — органическая основа ионита с какой-либо заряженной (положительно или отрицательно) функциональной группой (группами).

Реакция ионообмена происходит практически мгновенно и, как правило, не является лимитирующей стадией. Однако проникновение ПК внутрь зерна ионита представляет собой медленную стадию, что характерно для обычных сорбентов. В этом смысле нас здесь интересует не сам ионообмен, а ионообменная сорбция.

С целью повышения поглотительной способности сорбента стремятся развить его внутреннюю поверхность, что, однако, снижает его механическую прочность — налицо противоречие. С другой стороны, попытки повысить механическую прочность сорбента привели бы к существенной эрозии аппаратуры, если он перемещается внутри аппарата (непрерывные процессы адсорбции). На практике определяющим чаще всего является требование большой поглотительной способности сорбента, что приводит к использованию сорбентов невысокой механической прочности. Очевидно, что непрерывные процессы адсорбции с такими перемещающимися в аппарате сорбентами (в движущемся, тем более — в псевдооживленном слое) будут сопровождаться механическим разрушением зерен и значительным пылеобразованием (возникнут осложнения с пылеулавливанием, расходом и приготовлением свежего сорбента и т.п.). Именно поэтому, в отличие от большинства технологических

процессов, непрерывному осуществлению адсорбции (со всеми его достоинствами: стабильностью режима, простотой управления и др.) нередко предпочитают полунепрерывные процессы сорбции в аппаратах с неподвижным слоем сорбента: здесь проблема механической прочности зерен сорбента стоит не столь жестко.

## 14.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

### 14.2.1. О механизме адсорбции

На поверхности любого твердого тела возникают неуравновешенные (направленные внутрь тела) силы, взаимодействие которых с внешней средой обуславливает притяжение ее молекул к поверхности. Однако наружная поверхность твердых тел невелика; поэтому для направленного использования этих неуравновешенных сил с целью притяжения и выделения определенных (целевых) компонентов из сплошной среды применяют сорбенты, обладающие развитой внутренней поверхностью.

Несмотря на широкое многообразие адсорбционных сил, явления адсорбции обычно разделяют на две основные группы: **физическая адсорбция** и **хемосорбция**. В первом случае адсорбция вызывается силами межмолекулярного взаимодействия ПК и сорбента. При этом адсорбат и сорбент *сохраняют свои индивидуальные свойства*. Во втором случае речь идет о химическом взаимодействии с образованием химических соединений адсорбата и сорбента; разумеется, оба они в процессе сорбции *теряют свою индивидуальность*. Процессы физической адсорбции — обратимы; процессы хемосорбции чаще всего необратимы. Именно поэтому в целях многократного использования сорбента в промышленности предпочитают использовать физическую адсорбцию.

При **физической адсорбции неполярных** веществ основной вклад приходится на долю **дисперсионных** сил, возникающих в результате согласованного движения электронов сближающихся молекул адсорбата и сорбента. Дисперсионные силы неспецифичны, т.е. мало зависят от природы ПК и сорбента. В случае **полярных** веществ дисперсионные силы дополняются **электростатическими**, специфичными для конкретных ПК и сорбента. В некоторых случаях (например, гидратированная поверхность сорбента) электростатические эффекты усиливаются в результате возникновения **водородных связей** между гидроксильной группой поверхности сорбента и молекулой адсорбата. При физической адсорбции молекулы адсорбата в одних случаях могут быть зафиксированы в определенном положении на поверхности сорбента, в других — могут переме-

щаться по поверхности. С ростом температуры склонность к перемещению усиливается.

К физической адсорбции относится особое явление, характерное для микропор и в известной мере для мезопор — **капиллярная конденсация**. Это явление связано с влиянием кривизны поверхности жидкостного мениска на давление паров вещества над ним. Если обозначить  $r_k$  — радиус капилляра (поры),  $\theta$  — угол смачивания,  $v_0$  — молярный объем жидкости,  $\sigma$  — ее поверхностное натяжение, то связь между давлением паров над мениском ( $p$ ) и над плоской поверхностью жидкости ( $p_0$ ) запишется, согласно формуле Томпсона, как

$$\frac{p_0}{p} = \exp\left(\frac{2\sigma v_0 \cos \theta}{R_y T r_k}\right), \quad (a)$$

где  $R_y$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Из (a) следует, что в случае хорошего смачивания жидкостью стенок капилляра ( $\cos \theta > 0$ ) при уменьшении  $r_k$  давление паров над криволинейным мениском снижается. Иными словами, вещество над мениском становится низкотлетучим, т.е. высококипящим. Значит, вещество (ПК), находящееся над *плоской* поверхностью при некотором давлении (например, атмосферном) и температуре  $T$  в *газообразном* состоянии, над *криволинейной* поверхностью вогнутого мениска может в тех же условиях стать *жидкостью*. Следовательно, в мелких порах (капиллярах) возможна конденсация адсорбата, хотя адсорбтив находится в газообразном состоянии. Конденсация адсорбата в ходе адсорбции получила название "капиллярная конденсация". При ее возникновении поглотительная способность сорбента (если ее выражать в виде массовых концентраций), естественно, значительно возрастает. Разумеется, при температурах, превышающих критические для ПК, капиллярная конденсация невозможна.

При **хемосорбции** в определенной точке сорбционной поверхности образуется химическое соединение адсорбата и сорбента. Здесь положение сорбированной молекулы, конечно, является фиксированным.

---

Термодинамически самопроизвольное явление адсорбции должно сопровождаться уменьшением свободной энергии  $G$  системы адсорбтив—сорбент:  $\Delta G < 0$ . Кроме того, переход ПК из сплошной среды (газ, жидкость) на поверхность сорбента означает потерю степени свободы (одной, если положение молекулы адсорбата на сорбенте не фиксировано, или большего

числа, если фиксировано); следовательно, понижается и энтропия системы:  $\Delta S < 0$ . Отсюда, согласно термодинамическому соотношению

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (6)$$

при адсорбции изменение энтальпии  $\Delta H < 0$ , система теряет теплоту, т.е. *адсорбция сопровождается тепловыделением*. Величина его при физической адсорбции обычно соизмерима с теплотой конденсации  $r$  (в случае капиллярной конденсации — превышает  $r$  на соизмеримую с ней величину) и может достигать 85—125 кДж/моль ПК. В случае хемосорбции тепловыделение соизмеримо с теплотой, характерной для экзотермических реакций, и потому может быть на порядок выше  $r$ .

Адсорбат может располагаться на поверхности пор сорбента в виде отдельных молекул, в пределе покрывая всю поверхность **мономолекулярным** слоем. При высоких концентрациях адсорбтива в случае достаточно крупных пор сорбента возможна **полимолекулярная** сорбция: поверхность сорбента удерживает несколько слоев адсорбата.

В дальнейшем рассмотрение процесса ведется в основном применительно к простейшим случаям адсорбции (физической, мономолекулярной и т.п.).

#### 14.2.2. Равновесие при адсорбции

В соответствии с общими положениями, приведенными в разд. 10.3.1, равновесие при адсорбции будем представлять в диаграмме  $y - x$ . В качестве концентрации адсорбтива ( $y$ ) используем *относительную* долю: кг ПК/(кг остальной части газа или жидкости); это позволит в ходе расчетов оперировать *постоянными* потоками инерта — сплошной среды  $D$  (количествами  $D$ ). В качестве концентрации адсорбата  $x$  также используем *относительную* величину: кг ПК/(кг чистого сорбента); это позволит оперировать *постоянными* потоками твердого инерта — сорбента  $G$  (в непрерывных процессах) или количествами  $G$  (в полунепрерывных и периодических). В этом смысле процессы адсорбции принадлежат к классу 3(2-2)1.

Типичная равновесная диаграмма изображена на рис. 14.1,а. Обращаем внимание, что на оси ординат отложена концентрация  $y$ , а на оси абсцисс —  $x$ , по аналогии со сходным (по целям, постановке технологических задач, иногда и по подходу к расчетам) процессом абсорбции. При адсорбции из газов вместо концентрации адсорбтива  $y$  нередко используют его парциальное давление  $p$  (или отношение  $p/p_n$ , где  $p_n$  — давление насыщенных паров адсорбтива). При этом  $p$  однозначно связано с  $y$  (см. разд. 12.2):  $y = p/P$ , где  $P$  — полное давление. Область адсорбции (как и абсорбции) находится выше линии равновесия, поскольку ПК переходит из фазы “ $y$ ” в фазу “ $x$ ”.

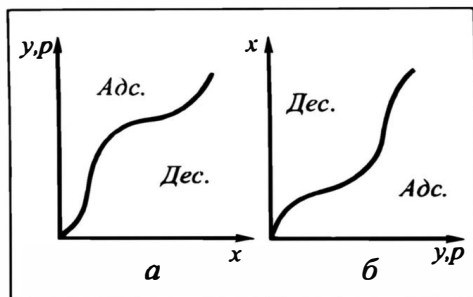


Рис. 14.1. Представление равновесия при адсорбции:

*а* — диаграмма в манере, принятой в учебнике, *б* — обращенная диаграмма

Специально отметим (и здесь необходимо быть внимательным!), что в литературе по адсорбции очень часто применяют *обращенную* равновесную диаграмму:  $y$  и  $p$  (иногда  $p/p_n$ ) откладывают на оси абсцисс, а  $x$  — на оси ординат (см. рис. 14.1, б).

Равновесные кривые чаще всего снимают в эксперименте при постоянной температуре, поэтому они представляют собой **изотермы сорбции**. Конфигурация равновесных линий зависит, в первую очередь, от природы ПК и сорбента, а при сорбции из жидкостных смесей — еще и жидкого инерта. На форму и положение равновесной кривой для данного ПК влияет присутствие других поглощаемых компонентов\*. Кроме того, может оказывать влияние и взаимодействие адсорбатов на поверхности сорбента.

Типичная равновесная кривая в случае **физической адсорбции** на сорбенте с однородными по размеру порами изображена на рис. 14.2, а. При наличии в сорбенте пор разных размеров может нарушиться плавность линии равновесия — могут появиться перегибы, подобные показанным на рис. 14.1, — их положение и величина зависят от распределения пор по размерам. Отклонения от плавной кривой могут быть следствием и взаимодействия молекул адсорбата (обусловленного, скажем, появлением водородных связей), если оно заметно сильнее взаимодействия молекул адсорбата и сорбента. В рабочем (ограниченном) диапазоне концентраций, достаточно удаленном от насыщения сорбента адсорбатом, кривые равновесия могут оказаться и выпуклыми. На рис. 14.2, б изображены изотермы сорбции при разных температурах. Поскольку адсорбция сопровождается *выделением* теплоты, то, согласно правилу Ле-Шателье, при одинаковых концентрациях адсорбтива в газе *более высокой температуре*  $t_2 > t_1$  *отвечает меньшая поглощательная способность сорбента*  $x_2 < x_1$ .

\* Адсорбция многокомпонентных смесей в учебнике не рассматривается. Некоторые ее аспекты содержатся в [5].

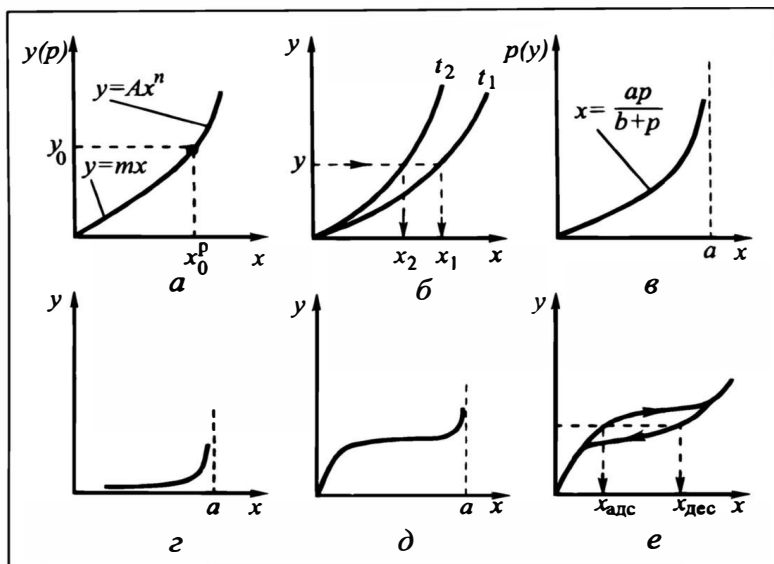


Рис. 14.2. Типичные кривые адсорбционного равновесия:

а — физическая адсорбция (изотерма сорбции), б — к влиянию температуры на адсорбционное равновесие, в — равновесная кривая, отвечающая уравнению Лэнгмюра, г — хемосорбция, д — капиллярная конденсация, е — к явлению гистерезиса при адсорбции

**Математическое описание** плавных равновесных кривых при физической адсорбции чаще всего представляют в виде одной из трех зависимостей  $y = f(x)$  или  $p = f(x)$ .

Наиболее простое представление — *линейное*  $y = mx$ , где  $m$  — постоянный коэффициент распределения. Это представление оправдано тем, что в области малых рабочих концентраций (частый случай на практике) равновесная зависимость в самом деле близка к линейной (начальный участок линии равновесия на рис. 14.2,а). Использование такого представления позволяет в ряде случаев получить достаточно простые аналитические решения при расчете некоторых процессов адсорбции.

*Степенная* зависимость  $y = Ax^n$ , называемая **уравнением Фрейндлиха**, первоначально была предложена для жидкостных сплошных сред; позднее ее распространили и на газовые. Это чисто эмпирическое описание равновесия с подбором параметров кривой  $A$  и  $n$  для каждой системы ПК—сорбент при данной температуре. Определенные достоинства уравнения усматривают в простоте метода определения  $A$  и  $n$  по опытным данным (линеаризация уравнения путем его логарифмирования) и неплохом описании этих данных в ограниченном диапазоне изменения концентраций (см. рис. 14.2,а).

*Гиперболическое* — **уравнение Лэнгмюра** — наилучшим образом отражает некоторые специфические особенности физичес-

кой сорбции из газовой фазы (см. рис. 14.2,в):

$$x = \frac{ap}{b + p} \quad (в)$$

Оно получено из простых физических представлений. Если рассматривать  $1 \text{ м}^2$  сорбционной поверхности и положить, что его доля  $\omega$  занята адсорбтом, то скорость адсорбции, пропорциональная парциальному давлению адсорбтива и *незанятой* доле поверхности, запишется так:  $k_* p(1 - \omega)$ , где  $k_*$  — константа скорости сорбционного процесса. А скорость обратного (десорбционного) процесса пропорциональна доле поверхности, *занятой* адсорбтом:  $k^* \omega$ , где  $k^*$  — константа скорости десорбции. Очевидно, в условиях равновесия  $k_* p(1 - \omega) = k^* \omega$ , откуда легко найти  $\omega = k_* p / (k_* p + k^*)$ . Разделив  $\omega$  на площадь, занимаемую одной молекулой, найдем число молекул, адсорбированных единицей поверхности. Отсюда, зная удельную поверхность сорбента, нетрудно перейти к массовой концентрации адсорбата  $x$ , представив ее в виде выражения (в).

Особенности выражения (в) отражены на рис. 14.2,в:

— в области *малых* концентраций адсорбтива ( $p \ll b$ ) получается линейная зависимость на начальном участке равновесной кривой, причем отношение  $b/a$  отвечает постоянному коэффициенту распределения  $m$ ;

— в области *высоких* концентраций адсорбтива ( $p \gg b$ ) концентрация его в сорбенте стремится к предельному значению  $a$ , отражая полное (при  $p, y \rightarrow \infty$ ) насыщение сорбента поглощаемым компонентом;

— в области *промежуточных* концентраций осуществляется плавный переход от линейной зависимости к предельному насыщению.

В случае *хемосорбции* на поверхности пор сорбента образуются достаточно устойчивые химические соединения его с адсорбтом, что приводит к значительному падению концентрации адсорбтива над сорбентом; только при достаточно больших  $x$  (поверхность пор сорбента уже в значительной мере химически связана с адсорбтом) в сплошной среде (газ, жидкость), находящейся в контакте с сорбентом, наблюдается заметная концентрация (давление паров) адсорбтива (рис. 14.2,г).

В случае *капиллярной конденсации* на кривой равновесия существует участок, близкий к горизонтальному (рис. 14.2,д): с началом конденсации количество ПК в порах сорбента быстро нарастает при малых изменениях парциального давления ПК в смеси.

Строго говоря, нарастание  $x$  при *одинаковых* размерах пор в сорбенте должно происходить при практически постоянной концентрации адсорбтива  $y$ . Но реально сорбент имеет некий набор размеров пор. Капиллярная конденсация начинается в порах самого малого радиуса, а при постепенном повышении парциального давления адсорбтива ( $y, p$ ) ею захватываются и более крупные

поры. Поэтому концентрация  $x$  в самом деле растет быстро, но все же при несколько повышающихся  $y, p$ .

При наличии капиллярной конденсации нередко наблюдается явление гистерезиса адсорбционного равновесия: несоответствие равновесных зависимостей при адсорбции и десорбции (рис. 14.2,е). Полагают, что при адсорбции часть внутренней поверхности пор блокирована посторонними примесями (воздухом, например), препятствующими смачиванию стенок капилляров, так что требуется достаточно высокая концентрация адсорбтива ( $y, p$ ), чтобы вытеснить эту примесь из пор поглощаемым компонентом. При десорбции на внутренней поверхности пор примеси нет (или нет в таких количествах); поэтому при тех же  $p, y$  содержание адсорбата выше ( $x_{\text{дес}} > x_{\text{адс}}$ ).

В дальнейшем рассмотрение процесса ведется в основном применительно к процессам физической сорбции, характеризующимся плавными изотермами — типа линейной, Фрейндлиха, Лэнгмюра.

### 14.3. АДСОРБЕРЫ

Ниже рассмотрены конструкции некоторых адсорбционных аппаратов и принципы их работы. Представлены отдельные адсорберы непрерывного действия (с псевдооживленным слоем сорбента — одно- и многосекционные и с движущимся слоем), а также эти аппараты в составе адсорбционно-десорбционно-регенерационных агрегатов. В заключение показана конструкция и работа адсорбера полунепрерывного действия.

#### 14.3.1. Адсорберы непрерывного действия с псевдооживленным слоем сорбента

Адсорберы (десорберы, активаторы) с псевдооживленным слоем сорбента могут работать при непрерывных подаче и выводе, а также перемещении адсорбента из аппарата в аппарат. Это позволяет проводить сопряженные (см. разд. 24.2.6) процессы адсорбции ПК — регенерации сорбента в стабильном и легко управляемом непрерывном режиме.

Односекционный адсорбер с псевдооживленным слоем мелкодисперсного сорбента показан на рис. 14.3. Поток исходного газа  $I$ , содержащего адсорбтив, является оживляющим агентом: пройдя газораспределительное устройство 7, он приводит в псевдооживленное состояние мелкозернистый сорбент  $II$  и покидает слой через сепарационное пространство 3 и систему циклонов 4. Расширенное сепарационное пространство уменьшает пылеунос благодаря понижению рабочей скорости газа. Последовательно расположенные два-три циклона (их чаще всего размещают внутри аппарата с псевдооживленным слоем) существенно повышают степень обеспыливания газа; тем не менее за аппаратом, как правило,

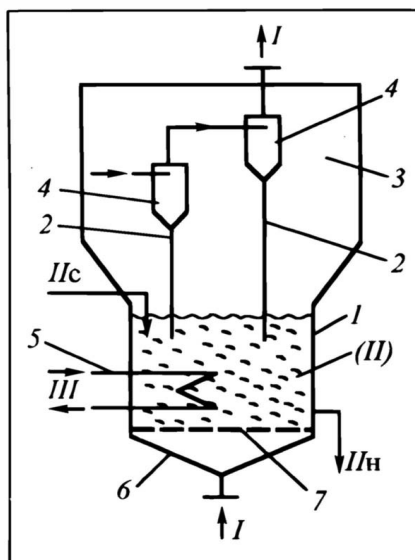


Рис. 14.3. Односекционный адсорбер непрерывного действия с псевдооживленным слоем сорбента:

1 — аппарат с псевдооживленным слоем, 2 — стояки, 3 — сепарационная зона, 4 — циклоны, 5 — холодильное устройство, 6 — подрешеточная камера, 7 — газораспределительная решетка;

I — газ, II — псевдооживленный слой сорбента, IIc — свежий сорбент, IIн — насыщенный сорбент, III — хладагент

устанавливают дополнительные пылеулавливающие устройства (рукавные фильтры, электрофильтры и т.п.). Сорбент, отделенный в циклонах от газового потока, возвращается в псевдооживленный слой по опускным стоякам 2. Поток свежего сорбента IIc постоянно подается в аппарат питателем (на схеме не показан). Поток насыщенного адсорбатором сорбента IIн непрерывно отводится из аппарата. При высоких тепловых эффектах адсорбции, если газ не обеспечивает необходимого отвода теплоты, в псевдооживленном слое размещают холодильные устройства 5 (змеевики, трубные пучки, штыковые теплообменники), позволяющие поддерживать температуру процесса на должном уровне.

*Достоинство* односекционного адсорбера с псевдооживленным слоем — в простоте его конструктивного оформления и развитой поверхности межфазного контакта. Основной *недостаток* (помимо пылеобразования\*) — в плохом защитном действии из-за интенсивного перемешивания сорбента: аппарат не позволяет добиться высокой очистки газа. В самом деле, пусть в нижних зонах псевдооживленного слоя частица сорбента, контактируя с высококонцентрированным газом, в значительной мере насыщается адсорбатором, а концентрация адсорбируемого газа существенно снижается. Но вследствие интенсивного перемешивания насыщенная частица сорбента в следующее мгновение может попасть в верхние зоны слоя, где окажется в контакте с обедненным газом (т.е. в области десорбции). И тогда частица вернет часть сорбированного ПК, так что глубокой очист-

\* Заметим, что при осуществлении адсорбции при жидкостном псевдооживлении сорбента его механическое разрушение происходит значительно медленнее.

**Рис. 14.4.** Многосекционный противоточный адсорбер непрерывного действия с псевдоожиженным слоем сорбента:

1 — многосекционный аппарат, 2 — стояки, 3 — газораспределительные решетки, 4 — циклон, 5 — сепарационная зона, 6 — холодильные устройства, 7 — коническое днище;

*I* — газ, *II* — свежий и насыщенный сорбент, *III* — хладагент, *IV* — псевдоожиженный сорбент

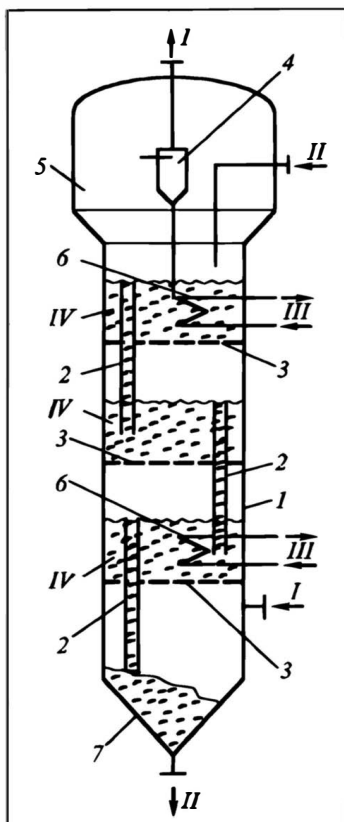
ки газа не получится. (Количественное выражение этого эффекта рассмотрено в разд. 14.5.1.) По изложенным причинам односекционный аппарат с псевдоожиженным слоем сорбента редко используется для адсорбции, чаще — для десорбции при повышенных температурах, когда крутая равновесная кривая (см. рис. 14.2, б) расширяет область десорбции и обеспечивает достаточную ее полноту.

Достоинства метода псевдоожижения (при одновременном устранении его недостатков) могут быть реализованы в многосекционном аппарате с псевдоожиженным слоем сорбента, работающем по принципу ступенчатого противотока. На рис. 14.4 показан трехступенчатый адсорбер. Поток *I* исходного газа подается снизу, очищенный газ уходит сверху. Поток *II* свежего сорбента подается сверху и насыщенный адсорбатом — отводится снизу. По мере движения по аппарату сорбент поддерживается на тарелках в псевдоожиженном состоянии *IV* за счет восходящего газового потока; с тарелки на тарелку сорбент перемещается плотным слоем по стоякам 2. При необходимости в секциях (не обязательно во всех) устанавливаются теплосъемные устройства 6. Назначение остальных узлов ясно из подписи к рисунку.

Поскольку интенсивное перемешивание сорбента ограничено здесь отдельными секциями, общая эффективность (глубина очистки газа) в многосекционном противоточном адсорбере может быть значительно выше, чем в односекционном; разумеется, она возрастает с увеличением числа секций.

Отдельной проблемой для многосекционных аппаратов является устойчивость работы переточных устройств (стояков): они склонны к “захлебыванию” и нарушению транспортной функции при не очень значительных отклонениях от заданного режима. Эта проблема рассматривается в специальной литературе\*.

На рис. 14.5 демонстрируется адсорбционно-десорбционный (регенерационный) агрегат для осушки газов — с псевдоожиженными слоями сорбента и его транспортом по опускающим стоякам и в восходящем пневмотранспортном потоке. Основные аппараты: многосекционный ступенчато-противоточный адсорбер 1 с провальными решетками 10; односекционный десорбер 4; регенератор (активатор) 7 с холодильником 8. Поток исходного газа *I*, подлежащего осушке, подается в адсорбер снизу, псевдоожижая находящийся в секциях сорбент. Поток осушенного газа *II* уходит сверху. Поток регенерированного сорбента *IV* по-



\* См., например, [2, 6].

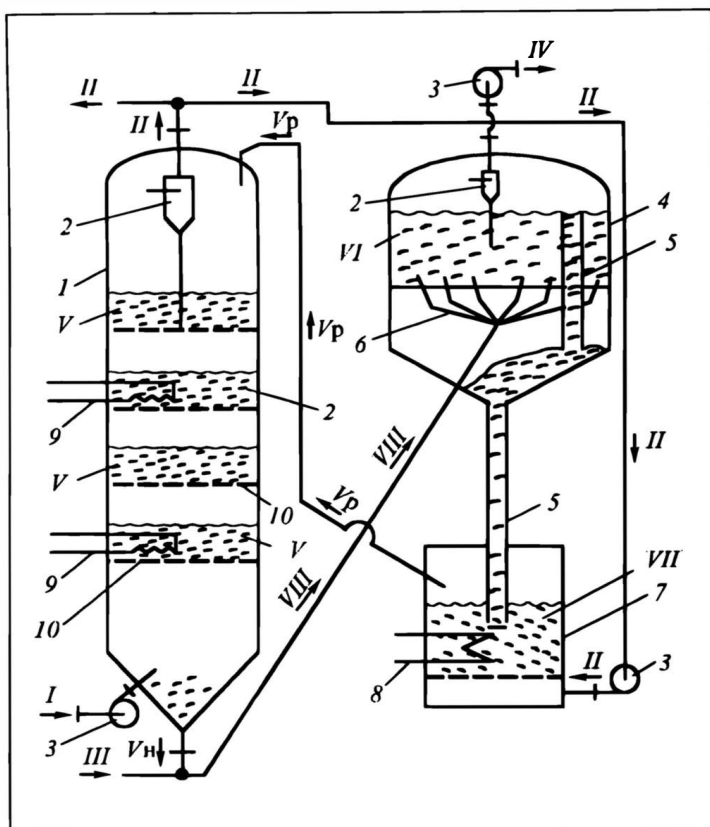


Рис. 14.5. Адсорбционно-десорбционно-регенерационный агрегат для непрерывной осушки газа:

1 — многосекционный адсорбер, 2 — циклоны, 3 — вентиляторы, 4 — десорбер, 5 — стояки, 6 — газораспределитель типа "паук", 7 — регенератор, 8 — охлаждающее устройство регенератора, 9 — охлаждающие устройства, 10 — провальные распределительные решетки;

I — исходный влажный газ, II — осушенный газ, III — горячий воздух, IV — влажный воздух, V — псевдооживленный слой сорбента в адсорбере ( $V_n$  — насыщенный сорбент,  $V_p$  — регенерированный сорбент), VI — то же, в десорбере, VII — то же, в регенераторе, VIII — насыщенный влагой сорбент

дается сверху; по мере накопления на газораспределительной решетке с достаточно крупными отверстиями, сорбент проваливается, постепенно перемещаясь с верхних секций в нижние; поток насыщенного сорбента  $V_n$  отводится снизу. Он подхватывается потоком горячего воздуха III и пневмотранспортом VIII. перемещается в десорбер 4 через газораспределитель 6 типа "паук"; горячий воздух поддерживает сорбент в десорбере в псевдооживленном состоянии. Процесс десорбции, начинающийся в пневмотранспортном трубопроводе, завершается в десорбере; воздух, содержащий водяные пары, отводится из десорбера 4 с помощью вентилятора. Всушенный горячий сорбент по стоякам 5 перемещается в регенератор-активатор. Активация состоит в охлаждении сорбента (за счет холодного газа II и охлаждающего устройства 8), после чего сорбент пневмотранспортом возвращается ( $V_p$ ) в адсорбер. В качестве холодного газа не

следует брать атмосферный воздух. Если осушаемый газ  $I$  — не воздух, то это вообще недопустимо: в верхней части адсорбера получится смесь осушенного газа и воздуха. Но даже если осушке подвергается воздух ( $I$ ), то и в этом случае атмосферный воздух в качестве охлаждающего потока  $II$  нежелателен. Дело в том, что в атмосферном воздухе содержится влага; ее воспримет транспортируемый сорбент, так что в адсорбер будет подаваться влажный исходный сорбент — глубина осушки газа понизится. По этим причинам в качестве охлаждающего потока  $II$  в регенератор подают часть осушенного холодного газа после адсорбера. В ходе работы агрегата необходимо постоянно поддерживать в аппаратах заданный гидравлический режим, чтобы не нарушалась устойчивая циркуляция сорбента.

Оценивая работу различных адсорберов и сопутствующих аппаратов непрерывного действия с псевдоожиженным слоем, следует отметить их общий недостаток: интенсивное перемешивание частиц сорбента и, как результат, соударения, трение частиц друг о друга и о внутренние устройства аппарата. Это приводит к значительному пылеобразованию, необходимости установки мощных систем пылеулавливания и, что не менее существенно, к немалым затратам на производство свежего сорбента взамен превратившегося в пыль. Именно эти обстоятельства сдерживают использование адсорберов с псевдоожиженным слоем сорбента и заставляют обращаться к другим технологическим схемам, обеспечивающим противоток фаз и вместе с тем *большую* механическую устойчивость сорбента.

### 14.3.2. Адсорберы непрерывного действия с движущимся слоем сорбента

В аппаратах с движущимся слоем зёрна сорбента *совместно* перемещаются вдоль аппарата и не испытывают столь значительного механического воздействия, как в псевдоожиженном слое; поэтому и разрушаются они здесь в меньшей степени. В зарубежной литературе процессы адсорбции в аппаратах с движущимся слоем (применительно к разделению углеводородных газов) именуют *гиперсорбцией*.

Типичный адсорбер с движущимся слоем сорбента показан на рис.14.6. Подлежащий очистке газ движется восходящим потоком (простые стрелки) сквозь слой опускающихся (стрелки с кружками) под действием силы тяжести зерен сорбента. Эти зерна (на рисунке условно выделены некоторые из них) движутся сплошным потоком. Для ввода газа  $I$  в нижней части аппарата используется особая конструкция: “газораспределительная решетка 3 со стойками 2 — глухая перегородка 4; для вывода газа  $II$  из верхней части адсорбера используется глухая перегородка 4 со стойками 2. При необходимости адсорбер снабжают теплоотводящим устройством 6. Ввод сорбента в аппарат  $III$  и вывод из него  $IV$  осуществляются питателями 5. Заметим: работа питателей в аппаратах с движущимся слоем создает серьезные проблемы, поскольку именно здесь наиболее существенно механическое воздействие на зерна сорбента (возникают трещины, происходит разрушение). Адсорбер с движущимся слоем чаще всего не нуждается в пылеулавливающих устройствах, так как сам слой обладает пылеулавливающими (фильтрующими) свойствами.

На рис.14.7 представлен адсорбционно-десорбционный (регенерационный) агрегат для разделения углеводородных газов; в нем стадии адсорбции и десорбции происходят в движущемся слое сорбента (активированного угля). Основные аппараты: адсорбер-десорбер 1, подъемный стояк 2, регенератор (активатор) 3, а также система циркуляции транспортирующего агента 4.

Сорбент движущимся слоем опускается в адсорбере-десорбере 1, проходит ряд секций, разделенных газораспределительными устройствами со стойками 1.2.

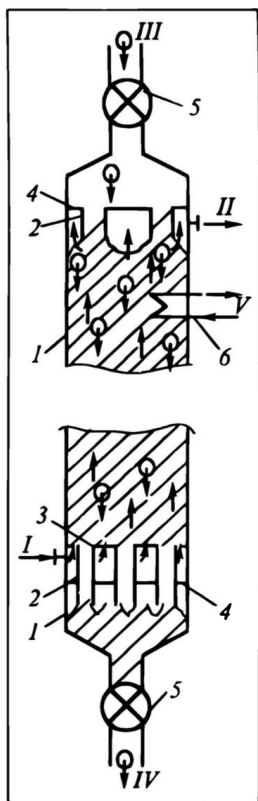


Рис. 14.6. Противоточный адсорбер с движущимся слоем сорбента:

1 — адсорбер, 2 — стояки, 3 — газораспределительная решетка, 4 — глухие перегородки, 5 — питатели, 6 — теплоотводящее устройство;

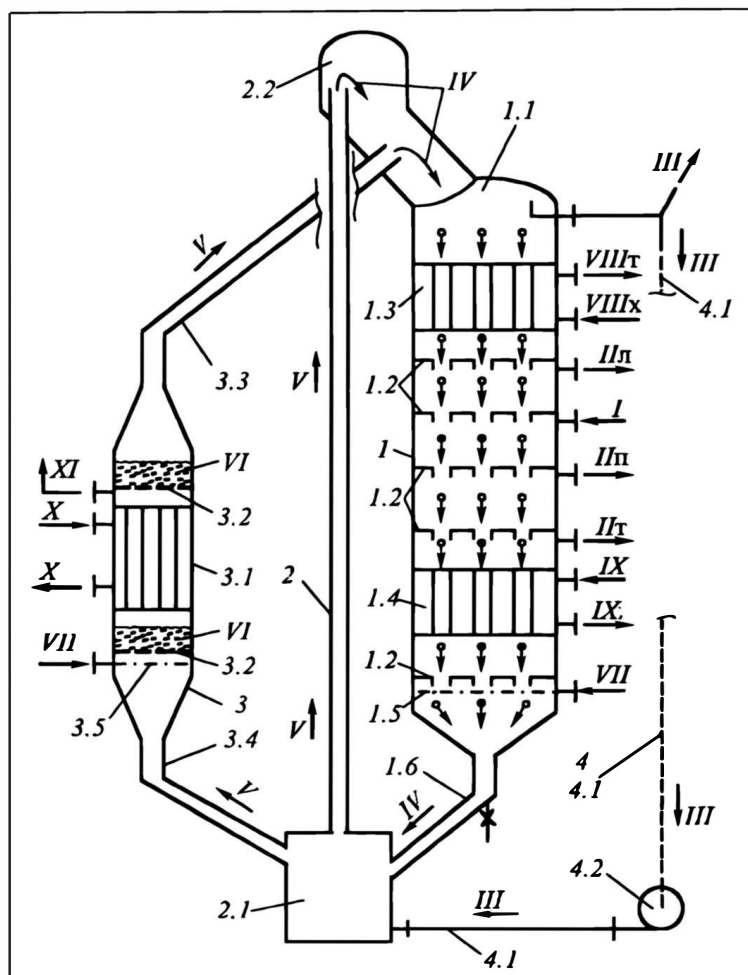
I — исходный газ, II — очищенный газ, III — свежий сорбент, IV — насыщенный сорбент, V — хладагент

В верхней части в холодильнике 1.3 сорбент охлаждается до необходимой (для адсорбции) температуры. С потоком сорбента встречается восходящий поток исходного газа — смесь углеводородов. Сорбент поглощает ряд компонентов газовой смеси, исключая тощий газ (он проходит в сепарационное пространство 1.1) и наиболее легкую фракцию — она вытесняется из сорбента более тяжелыми фракциями и выводится из аппарата (поток III). Сорбент с более тяжелыми ПК движется вниз; в конечном итоге он попадает в десорбционное устройство 1.4, где при повышении температуры освобождается от адсорбированных ранее углеводородов. Десорбции способствует подача горячего водяного пара VII, понижающего парциальное давление углеводородов. Освобожденный от углеводородов сорбент по стояку 1.6 перемещается в распределительную коробку 2.1, а смесь десорбированных углеводородов движется в аппарате 1 навстречу нисходящему потоку сорбента. При этом более тяжелые фракции, обладающие большей склонностью к сорбции, постепенно вытесняются из сорбента более легкие (промежуточные). Вытесненные промежуточные фракции выводятся из аппарата (поток II) в более высоком сечении, нежели тяжелые вместе с водяным паром (поток I).

Горячий сорбент из коробки 2.1 пневмотранспортом (предпочтительно — тощим газом, в некоторых системах — воздухом) поднимается по трубе 2 в приемник-амортизатор 2.2, откуда сползает к холодильнику 1.3, и далее возвращается в рабочую зону.

Сорбент, отводимый в коробку 2.1 из зоны десорбции, может содержать вещества, которые не удастся десорбировать с его поверхности. В ходе работы они накапливаются в сорбенте, постепенно снижая его сорбционную емкость. Поэтому часть сорбента постоянно или время от времени подается в регенератор 3 — реактор, состоящий из зоны подогрева высокотемпературным теплоносителем (часто топочными газами — поток X), двух псевдоожиженных слоев VI на провальных решетках 3.2 и барботера 3.5, питаемого голым паром (поток VII). Наличие псевдоожиженных слоев позволяет увеличить время контакта зерен сорбента с голым паром и горячей поверхностью, упомянутые слои работают на унос сорбента. Продукты реакции (термического разложения, конверсии) и водяной пар выводятся из системы (поток XI), а активированный сорбент пневмотранспортом перемещается в сборник-амортизатор 2.2.

Потерянный в результате разрушения сорбент компенсируется добавлением свежего. Можно констатировать, что для адсорбера с движущимся слоем проблемы разрушения сорбента и пылеулавливания стоят не столь жестко, как в случае псевдоожиженного слоя. Заметим: в движущемся слое зерна сорбента обычно в 10—30 раз крупнее, нежели в псевдоожиженном; это приводит к снижению интенсивности массопереноса, а значит — к необходимости увеличения масштабов аппаратуры при той же производительности.



**Рис. 14.7.** Адсорбционно-десорбционно-регенерационный агрегат для разделения газов с движущимся слоем и пневмотранспортом сорбента:

1 — адсорбер: 1.1 — сепарационное пространство, 1.2 — распределительная решетка со стояками, 1.3 — охлаждающее устройство, 1.4 — нагревающее устройство, 1.5 — барботер, 1.6 — опускной стояк;

2 — пневмотранспортная труба: 2.1 — распределительная коробка, 2.2 — сборник-амортизатор;

3 — регенератор: 3.1 — нагревающее устройство, 3.2 — распределительные решетки, 3.3 — трубопровод для пневмотранспорта сорбента после регенерации, 3.4 — то же, до регенерации, 3.5 — барботер;

4 — циркуляционная система: 4.1 — транспортный трубопровод, 4.2 — вентилятор;

I — исходная газовая смесь, IIл — легкая фракция, IIп — промежуточная фракция, IIг — тяжелая фракция, III — неадсорбирующиеся (тошние) газы, IV — нисходящий поток сорбента, V — восходящий пневмотранспорт сорбента, VI — псевдоожиженный слой сорбента, VII — острый пар, VIII — хладагент, IX — теплоноситель, X — высокотемпературный теплоноситель, XI — газы после регенерации

### 14.3.3. Адсорберы полунепрерывного действия с неподвижным слоем сорбента

Ранее была указана основная причина, побуждающая технологов вести сорбционные процессы в полунепрерывном (реже — в периодическом) режиме — с неподвижным слоем зерен сорбента, чтобы предотвратить их разрушение. Это ответ на вопрос, почему *нужно* проводить адсорбцию в неподвижном слое сорбента.

Целесообразность адсорбции в неподвижном слое обусловлена еще и тем, что исходная концентрация ПК в газовой (жидкой) смеси, как правило, очень невелика (если велика, то часто предварительно используют другие методы поглощения ПК (абсорбцию, экстракцию и др.), а на адсорбцию направляют смеси, обедненные поглощаемым компонентом). Поэтому сама активная стадия процесса — адсорбция (продолжительность ее часто составляет часы) — занимает достаточно большую долю времени от полного цикла процесса (он включает еще “непроизводительные” стадии десорбции и активации сорбента). Это ответ на вопрос, почему адсорбцию *можно* проводить в неподвижном слое.

Типичный аппарат для полунепрерывной (циклической) сорбции углеводородов неподвижным слоем активированного угля представлен на рис. 14.8. В корпусе 1 смонтированы опорная решетка 2, поддерживающая слой сорбента IV, и барботер 3; аппарат сверху закрыт крышкой 5, а снизу заканчивается диффузором 4. Сорбент представляет собой зерна неправильной формы размером от 2 — 5 до 6 — 10 мм.

Процесс проводится в четыре стадии:

1. **Собственно адсорбция.** Через штуцер в крышке на слой холодного сорбента подается исходная смесь Ia (газ, содержащий ПК — смесь углеводородов). Сорбент поглощает ПК и постепенно насыщается им. Процесс ведут до тех пор, пока слой сорбента не насытится до определенной степени и содержание адсорбтива в очищенном газе (выходной поток IIa) не достигнет предельно допустимой величины  $u_{пр}$  — с этого момента стадия адсорбции считается законченной и подача исходной смеси прекращается.

2. **Десорбция.** Через барботер 3 начинают подавать перегретый водяной пар (поток III) с целью нагревания сорбента и понижения парциального давления адсорбтива (оба эффекта способствуют десорбции адсорбата). В первые моменты подачи пара (пока идет нагрев слоя и аппарата) некоторая часть его конденсируется, конденсат удаляется снизу (поток V); затем смесь перегретого пара и десорбированного ПК отводится сверху (поток VI). Далее ПК отделяется от пара (в случае углеводородов, нерастворимых в воде, — просто конденсацией и декантацией; в других случаях могут потребоваться дистилляция, ректификация и т.п.).

3. **Сушка сорбента.** После десорбции сорбент содержит влагу и подлежит сушке. Она проводится горячим воздухом, подаваемым по линии исходной смеси (поток Ib) и выводимым снизу через нижний штуцер (по линии потока IIб). В результате сорбент освобождается от влаги; однако он еще не полностью готов к следующему циклу сорбции, поскольку остается горячим.

4. **Охлаждение сорбента.** Через тот же штуцер исходной смеси подается холодный воздух (поток Ib), выводится он — по линии потока IIб.

На этом (стадии 2, 3 и 4) завершается регенерация сорбента, после чего цикл “адсорбция—регенерация” повторяется.

На практике используются аппараты полунепрерывного действия (с неподвижным слоем сорбента) и несколько иной конструкции\* (среди них адсорберы с кольцевым слоем сорбента и др.).

\* См., например, [1 — 5].

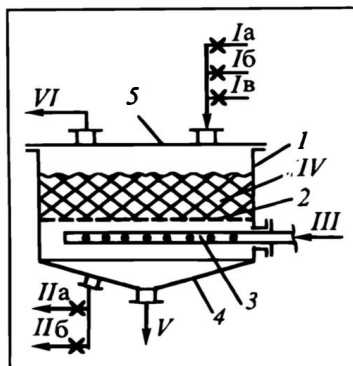
Рис.14.8. Адсорбер полунепрерывного действия с неподвижным слоем сорбента:

1 — аппарат (корпус), 2 — распределительная (поддерживающая) решетка, 3 — барботер, 4 — диффузор, 5 — крышка;

*I* — входящие газы: *Ia* — исходная смесь, *Iб* — горячий воздух, *Iв* — холодный воздух;

*II* — уходящие газы: *IIa* — газ, очищенный от ПК, *IIб* — воздух после сушки и охлаждения сорбента;

*III* — водяной пар, *IV* — неподвижный слой сорбента, *V* — конденсат, *VI* — десорбированный ПК с водяным паром



Поскольку технологические операции до и после адсорбера с неподвижным слоем сорбента могут осуществляться в непрерывном режиме, то ставят обычно два (иногда больше двух) адсорбера полунепрерывного действия. Их переключают (в одном происходит сорбция, в другом в это время — десорбция и регенерация) так, что периодически действующий адсорбер с неподвижным слоем сорбента не нарушает непрерывности технологического процесса в целом.

#### 14.4. О ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ РАСЧЕТЕ АДОРБИЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Расчет процессов адсорбции весьма сложен, поскольку сложен сам процесс: здесь присутствуют акты массообмена применительно и к отдельному зерну сорбента, и к коллективу зерен; на явление адсорбции накладывается еще перенос теплоты. Строгие расчеты возможны лишь для самых простых технологических ситуаций, поэтому идут на существенное упрощение моделей процессов, описывающих их уравнений, условий. Но даже и в этом случае чаще всего необходим достаточно громоздкий математический аппарат. В этой связи зачастую используют более простые эмпирические и полуэмпирические методы расчета. Отмеченные обстоятельства придется неоднократно подчеркивать при изложении методов расчета различных сорбционных аппаратов.

В учебнике рассмотрены подходы к анализу и расчету наиболее простых случаев адсорбции. При этом в основе расчета — общие теоретические представления, изложенные в разд. 10.16. В отдельных случаях придется прибегать к феноменологическим представлениям и эмпирическим сведениям о значениях некоторых характеристик процесса.

Как показано в разд. 10.16, в случае массообмена с твердыми телами (в частности, в процессах адсорбции) можно выделить ряд стадий. В отсутствие химических превращений это: подвод вещества (ПК, адсорбтива) в рабочую зону с потоком газа (или жидкости); перенос ПК к поверхности зерна сорбента; диф-

фузия адсорбата внутрь зерна; отвод адсорбата (ПК) из рабочей зоны с сорбентом. Разумеется, такая последовательность свойственна *непрерывным* процессам; в случае *полунепрерывных* процессов последняя стадия не реализуется, сразу переходят к процессу десорбции с обратной последовательностью стадий — от внутренней диффузии до вывода ПК из рабочей зоны.

Если одна из стадий протекает значительно медленнее остальных, то ее именуют *лимитирующей*. При существенно медленном переносе ПК из объема газа (жидкости) к внешней поверхности зерна сорбента говорят, что массообмен (здесь — адсорбция) протекает в условиях *внешней* задачи. Если внутренняя диффузия ПК в зерне происходит много медленнее других стадий, то говорят о *внутренней* задаче адсорбции. Если лимитирующими являются подвод адсорбтива в аппарат (с потоком сплошной среды) или отвод адсорбата из него (с сорбентом), то задачу массообмена (здесь — адсорбции) называют *потоковой*, соответственно по сплошной среде или по сорбенту. При сопоставимости скоростей переноса на нескольких (хотя бы на двух) стадиях говорят о сорбции в условиях *смешанной* задачи.

Расчет процесса при наличии лимитирующей стадии проще: достаточно математического описания этой отдельной стадии переноса; в учете сложного взаимодействия нескольких стадий, характерного для смешанных задач, нет необходимости. Ниже последовательно рассматриваются подходы к расчету отдельных процессов адсорбции при *наличии лимитирующей стадии*. Эти подходы излагаются в упрощенных вариантах.

#### 14.5. РАСЧЕТ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

Для псевдоожигенного слоя характерно использование мелких частиц сорбента (как правило, доли миллиметра, редко — более 1 мм). Поэтому даже внешняя поверхность контакта  $F$ , а с ней и пропускная способность стадии внешнего массопереноса  $\beta F$  (или  $\beta_r F$ ) весьма велики. При этом и коэффициент массоотдачи  $\beta$  характеризуется достаточно большими величинами: он получается на основе числа Шервуда  $Sh = \beta d / D_d$  (причем  $Sh \geq 2$ ), а диаметр частиц сорбента  $d$  очень мал. По этим причинам в псевдоожигенном слое внешняя стадия массопереноса практически никогда не является лимитирующей — надо рассматривать адсорбцию лишь в условиях потоковой или внутренней задачи. Именно эти технологические ситуации анализируются ниже.

### 14.5.1. Односекционный адсорбер с псевдооживленным слоем

Аппарат для сорбции псевдооживленным слоем сорбента изображен на рис. 14.3, расчетная схема — на рис. 14.9. В связи с тем, что сорбент движется через адсорбционную зону (псевдооживленный слой) в режиме идеального перемешивания, направление потоков сорбента и газа (или жидкости) на расчетной схеме безразлично.

#### *Адсорбция в условиях потоковой задачи*

Адсорбция, не осложненная внутренним диффузионным сопротивлением, может быть отнесена к процессам класса 3(2-2)1 по КФ-классификации. Поэтому ее расчет в общем базируется на положениях, рассмотренных в гл. 10 для систем данного класса. Это касается способов выражения концентраций (*относительные величины*; примем: массовые концентрации  $y$  и  $x$ , инертны — сплошная среда без ПК и чистый сорбент), диаграмм  $y-x$  (с рабочей областью *над* линией равновесия), уравнений материальных балансов. Ниже используется подход к расчету, изложенный в разд. 10.16.4.

Запишем материальный баланс по ПК для контуров  $K_1$  и  $K_2$ , проходящих (рис. 14.9) через границу раздела фаз и входное и выходное сечения адсорбера; найдем  $M$  — количество ПК, передаваемого от газа к сорбенту в единицу времени:

$$Dy_1 - M - Dy_2 = 0 \text{ и } M = D(y_1 - y_2), \quad (14.1y)$$

$$Gx_1 + M - Gx_2 = 0 \text{ и } M = G(x_2 - x_1). \quad (14.1x)$$

Объединяя эти выражения или составляя баланс по ПК отдельно для адсорбера *в целом* (контур  $K$ ), получим аналогично (10.79):

$$M = D(y_1 - y_2) = G(x_2 - x_1). \quad (14.1)$$

В условиях потоковой задачи это выражение дополняется уравнением линии равновесия, поскольку потоки газа (жидкости) и сорбента покидают адсорбер с *равновесными* концентрациями  $y_2$  и  $x_2$  — точка с координатами  $(y_2, x_2)$  лежит на равновесной кривой.

Сформулированные положения позволяют весьма просто решать задачи эксплуатации и проектирования. Пусть *целевым* является газовый (жидкостной) поток; это означает, что задана его величина  $D$  и исходная (входная) концентрация адсорбтива  $y_1$ . Кроме того, известны равновесная зависимость  $y = f(x)$  и входная концентрация адсорбата  $x_1$  (вполне возможно, что исходный сорбент — чистый, не содержит ПК; тогда  $x_1 = 0$ ). Цель процесса — извлечение ПК из газового потока.

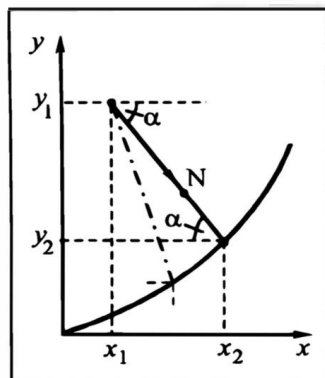
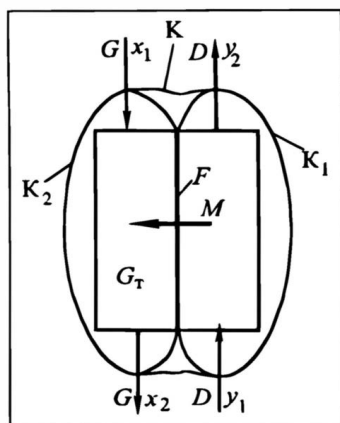


Рис. 14.9. К расчету непрерывной адсорбции в односекционном псевдооживленном слое ( $K$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  — контуры)

Рис. 14.10. К решению задач эксплуатации и проектирования при адсорбции в односекционном псевдооживленном слое

В задаче эксплуатации известен еще поток сорбента  $G$ ; необходимо найти выходные концентрации адсорбтива ( $y_2$ ) и адсорбата ( $x_2$ ). Уравнения (14.1) и равновесной зависимости достаточно для решения задачи по канве, изложенной в разд. 10.9. Перепишем уравнение (14.1):

$$\frac{y_1 - y_2}{x_2 - x_1} = \frac{G}{D}. \quad (14.1a)$$

Зафиксируем теперь в диаграмме  $y-x$  (рис. 14.10) точку сопряженных (выходных) концентраций ( $y_1, x_1$ ) и проведем из нее до линии равновесия (так как задача — потоковая) прямую под углом  $\alpha$  так, чтобы  $\operatorname{tg} \alpha = G/D$ . Точка с координатами ( $y_2, x_2$ ) на равновесной кривой будет искомой — она отвечает обоим поставленным условиям: находится на линии равновесия; соответствует выражению (14.1a), так как  $\operatorname{tg} \alpha$  равен отношению разностей концентраций.

В процессах типа адсорбции нередко оперируют понятием степени извлечения  $\eta_{\text{извл}}$ , представляющей собой долю извлеченного адсорбтива от первоначально содержавшегося в потоке сплошной среды:

$$\eta_{\text{извл}} \equiv \frac{M}{Dy_1} = \frac{D(y_1 - y_2)}{Dy_1} = 1 - \frac{y_2}{y_1}. \quad (a)$$

Однозначная связь  $\eta_{\text{извл}}$  и  $y_2$  позволяет в ходе расчетов переходить от выходной концентрации к степени извлечения и

обратно. В задачах эксплуатации по найденной величине  $y_2$  легко отыскать  $\eta_{\text{извл}}$ .

В задаче проектирования не задан поток  $G$ , но обусловлена выходная концентрация  $y_2$  или степень извлечения  $\eta_{\text{извл}}$ . Здесь алгоритм расчета еще проще: по заданному (или найденному по  $\eta_{\text{извл}}$ ) значению  $y_2$  в диаграмме  $y-x$  определяется равновесная (она же — выходная) концентрация  $x_2$ , а далее по уравнению (14.1) отыскивается необходимый поток сорбента  $G$ .

Подчеркнем, что количество сорбента в псевдоожиженном слое  $G_T$  (оно в ходе процесса не изменяется), определяющее величину поверхности межфазного контакта  $F$ , в потоковых задачах не существенно. Важно лишь, чтобы  $G_T$  не оказалось чрезмерно малым, иначе задача массопереноса просто *перестанет* быть потоковой — станет смешанной или внешней.

Из приведенного анализа и построения ясно: чтобы уменьшить  $y_2$  (повысить  $\eta_{\text{извл}}$ ), нужно увеличить угол  $\alpha$  (штрихпунктирная прямая на рис. 14.10). При заданной производительности  $D$  это означает повышение потока сорбента  $G$ ; добиться достаточно низкой выходной концентрации  $y_2$  (в этом цель процесса) можно лишь при существенном увеличении  $G$ . Но за понижение  $y_2$  путем повышения  $G$  приходится платить снижением степени насыщения сорбента, т.е. уменьшением  $x_2$ . Это сопровождается возрастанием энергетических затрат при десорбции (да и пылеобразование с ростом  $G$  увеличивается, а это затраты на восполнение утраченного сорбента).

В случае *прямой* линии равновесия  $y = mx$  (это реально, если адсорбция проводится в узком диапазоне низких концентраций) возможен *аналитический* расчет задач эксплуатации и проектирования (см. разд. 10.16.4).

### *Адсорбция в условиях внутренней задачи*

Несмотря на малый размер частиц сорбента (малую протяженность пути адсорбата внутри зерна), внутренний перенос вполне может оказаться лимитирующей стадией при сорбции в псевдоожиженном слое из-за крайне низких значений коэффициента внутренней диффузии  $D_m$  (нередко — менее  $10^{-10}$ – $10^{-12}$   $\text{м}^2/\text{с}$ ).

Основные вехи расчета внутренней диффузии в зерне даны в разд. 10.16.3. Применительно к процессу адсорбции расчет во многих случаях облегчен примерным постоянством  $D_m$ , поскольку рабочий диапазон концентраций достаточно узок и приходится на область весьма малых значений  $x$  и  $y$ .

Для единичного сферического зерна радиусом  $R$  уравнение Фика для симметричного массопереноса удобно записать в

сферических координатах (см. разд. 1.6.2):

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = D_m \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right), \quad \tau > 0, \quad 0 < r < R, \quad (14.2)$$

где  $\tau$  — время, отсчитываемое от момента внесения зерна в зону адсорбции;  $r$  — радиальная координата.

Решение этого уравнения  $x = x(r, \tau)$  дает локальную (на координате  $r$ ) и мгновенную (в момент времени  $\tau$ ) концентрацию адсорбата. Конкретный вид решения определяется условиями однозначности; сформулируем их в наиболее простом варианте:

— начальное условие: по всему объему зерна одинаковая начальная концентрация адсорбата  $x_H = x_1$ ; возможно  $x_H = 0$ :

$$\tau = 0, \quad x_H = x(r, 0) = x_1 = \text{const}; \quad 0 \leq r \leq R; \quad (14.3a)$$

— граничное условие I рода (внутренняя задача): во всех точках поверхности зерна в ходе процесса адсорбции поддерживается постоянная концентрация адсорбата  $x_R$ , равновесная с концентрацией адсорбтива  $y$  в потоке сплошной среды:

$$r = R, \quad x(R, \tau) = x_R = x^p = \text{const}; \quad \tau \geq 0; \quad (14.3b)$$

— граничное условие симметрии массопереноса (одновременно оно выражает и ограниченность в изменении концентрации адсорбата):

$$r = 0, \quad \frac{\partial x(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad \tau \geq 0. \quad (14.3b)$$

Решение уравнения (14.2) с условиями (14.3) приводит к выражению\* типа  $x = x(r, \tau)$ , которое удобно представить в форме зависимости обобщенных переменных. Для процесса адсорбции это безразмерное время — критерий Фика (диффузионный критерий Фурье)  $Fo_d \equiv D_m \tau / R^2$ , безразмерная координата  $r/R$  и безразмерная концентрация адсорбата

$$X^* \equiv \frac{x^p - x(r, \tau)}{x^p - x_H}. \quad \text{В общем виде решение}$$

$$X^* = f_1(Fo_d, r/R) \quad (14.4)$$

получается в виде бесконечного ряда, весьма быстро сходящегося при не очень малых значениях  $Fo_d$ .

---

\* Решения уравнения Фика в сходных начальных и граничных условиях с более подробными преобразованиями, включающими операции усреднения, приведены в разд. 15.8.4 применительно к десорбционному процессу сушки влажных материалов.

Технолога в большинстве случаев интересуют не локальные, а средние (по объему зерна) концентрации адсорбата — именно они фигурируют в исходных условиях процесса и в его результатах, в материальных балансах, являются показателями эффективности процесса. Поэтому концентрация  $x(r, \tau)$  или  $X^*(Fo_d, r/R)$  должна быть усреднена по объему зерна. Операция *усреднения температуры* применительно к переносу теплоты в сферическом зерне показана в разд. 7.10.3 [выражение (7.35)]; аналогичным способом в рассматриваемом случае *усредняется концентрация*. Средняя концентрация адсорбата:

$$\bar{x}(\tau) = \frac{3}{R^3} \int_0^R x(r, \tau) r^2 dr$$

$$\text{и } \bar{X}^*(Fo_d) \equiv \frac{x^p - \bar{x}(\tau)}{x^p - x_n} = \frac{3}{R^3} \int_0^R X^*\left(Fo_d, \frac{r}{R}\right) r^2 dr = f_2(Fo_d), \quad (14.5)$$

причем черта над символами  $x$  и  $X^*$  означает усреднение по объему зерна.

Конкретная запись зависимости типа  $f_2(Fo)$  для *телопереноса* приведена в разд. 7.10.3. В терминах и символах *массопереноса* для  $D_m = \text{const}$  имеем\* :

$$\bar{X}^* = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo_d}. \quad (14.5a)$$

Различные частицы сорбента находятся в адсорбционной псевдооживленной зоне *разное* время, так что выходят из нее с разной концентрацией адсорбата. Средняя его концентрация в покидающих адсорбер частицах рассчитывается с учетом *плотности распределения их по времени пребывания*  $\varphi(\tau)$ , как это показано в разд. 8.3.2. Поскольку в псевдооживленном слое частицы сорбента движутся в режиме, близком к идеальному перемешиванию, то  $\varphi(\tau) = (1/\tau_{cp}) e^{-\tau/\tau_{cp}}$ , где среднее время пребывания  $\tau_{cp} = G_v/G$ . Тогда, в соответствии с формулой (8.8), выходная концентрация адсорбата (результатирующий эффект процесса)

$$\bar{x}_2 = \int_0^{\infty} x(\tau) \varphi(\tau) d\tau$$

$$\text{и } \bar{X}_2^* \equiv \frac{x^p - \bar{x}_2}{x^p - x_n} = \int_0^{\infty} \bar{X}^*(Fo_d) \varphi(\tau) d\tau = f_3(Fo_{cp}), \quad (14.6)$$

где  $Fo_{cp} \equiv D_m \tau_{cp} / R^2$ .

\* См. сноску на стр. 1180.

Конкретная запись зависимости  $f_3(\text{Fo}_{\text{ср}})$  в случае постоянного коэффициента диффузии  $D_m$  представляет собой\* медленно сходящийся бесконечный ряд:

$$\bar{X}_2^* = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{(\pi^2 n^2 \text{Fo}_{\text{ср}} + 1)}. \quad (14.6a)$$

Разумеется, если частицы сорбента имеют *разные размеры*  $R$ , то придется вводить еще операцию усреднения по  $R$  с учетом функции распределения частиц по размерам  $\phi(R)$ .

Соотношения (14.6), (14.6a) являются расчетными, пригодными для решения задач эксплуатации и проектирования.

Решение задачи эксплуатации, когда заданы потоки  $D$  и  $G$  и начальные концентрации адсорбтива  $y_1$  и адсорбата  $x_1 = x_n$ , ведется в следующем порядке:

а) рассчитывают среднее время пребывания зерен сорбента в рабочей зоне  $\tau_{\text{ср}} = G_T/G$ ;

б) по (14.6), (14.6a) вычисляют значение концентрационного комплекса  $\bar{X}_2$ , беря определенное количество членов ряда, отвечающее приемлемой точности расчета;

в) задаются усредненной концентрацией адсорбтива в псевдооживленном слое  $y_{\text{ср}}$  (практически она обычно близка к выходной концентрации  $y_2$ ); по кривой равновесия находят равновесную концентрацию адсорбата  $x^p$ ;

г) по найденной безразмерной концентрации  $\bar{X}_2$  рассчитывают натуральную концентрацию  $\bar{x}_2$ .

После этого необходимо проверить правильность принятых величин  $y_{\text{ср}} \approx y_2$  и  $x^p$ . Здесь используют итерационный путь: по (14.1) с найденным значением  $\bar{X}_2$  вычисляют  $y_2$ ; при несовпадении с принятым в пункте (в) значением  $y_2$  расчет, начиная с этого пункта, повторяют до совпадения.

Решение задачи проектирования не требует итерационных процедур, но имеет свои трудности (о них — далее). Здесь обычно задана выходная концентрация  $y_2$ , поэтому определение  $x^p$  по кривой равновесия и  $\bar{X}_2$  по уравнению материального баланса (14.1) затруднений не вызывает. Последовательность дальнейшего расчета:

а) по  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x^p$  находят комплекс  $\bar{X}_2$ ;

б) по уравнению (14.6), (14.6a) вычисляют значение  $\text{Fo}_{\text{ср}}$  и по нему — среднее время пребывания частиц сорбента в слое  $\tau_{\text{ср}}$ ;

в) по  $\tau_{\text{ср}} = G_T/G$  и известной производительности (потоку сорбента  $G$ ) рассчитывают массу сорбента  $G_T$ , необходимую для обеспечения процесса;

---

\* См. сноску на стр. 1180.

г) выражают  $G_T = \rho_T(1 - \varepsilon)f_a H$  и при найденном отдельно поперечном сечении слоя  $f_a$  (см. ниже) рассчитывают **рабочую высоту псевдоожиженного слоя  $H$**  или высоту насыпного слоя  $H_0$ , связанную с  $H$  известным из гидравлики (разд. 2.7.4) соотношением:  $H(1 - \varepsilon) = H_0(1 - \varepsilon_0)$ .

При решении задачи возникают технические осложнения на этапе (б) — это *обратная задача*, требующая определения числа  $Fo_{cp}$ , входящего в каждое слагаемое ряда (14.6а). Затруднение преодолевается либо табулированием этой функции в ее прямом решении по канве эксплуатационной задачи (если необходимо, то с построением графической зависимости  $\bar{X}_2^* - Fo_{cp}$ ), либо расчетом на ЭВМ, или же просто подбором.

Заметим: при решении задачи проектирования поток сорбента  $G$  выбирают с учетом экономических соображений.

**Поперечное сечение адсорбера** определяют по уравнению расхода, причем объемный поток  $V$  сплошной среды при известной ее плотности  $\rho$  рассчитывается по величине массового потока:  $V = D/\rho$ . Рабочая скорость газа (жидкости)  $w$  имеет нижнее ограничение — скорость начала псевдоожижения:  $w > w_0$ . На практике во избежание застойных зон рекомендуют  $w \geq 2w_0$ . Верхнее значение  $w$  при адсорбции из газовых смесей ограничено не столько уносом, сколько интенсивным истиранием частиц сорбента при их бурном перемешивании в случае высоких  $w$ . Поэтому при работе с адсорбентами рекомендуют рабочий диапазон скоростей газа  $3w_0 \leq w \leq 7w_0$ . При адсорбции из жидких смесей, когда истирание сорбента невелико, рабочий диапазон скоростей может быть расширен. Определив поперечное сечение  $f_a = V/w$ , находят его габаритные размеры — диаметр, если сечение круглое; длину и ширину, если оно прямоугольное.

При адсорбции в условиях внутренней задачи конечный результат, естественно, получается хуже, чем в случае потоковой: фазы уходят из адсорбера, не достигая равновесия (в состоянии, отвечающем некоей точке  $N$  на рис. 14.10 — с *большим*  $y_2$  и *меньшим*  $x_2$ ). В целом односекционный псевдоожиженный слой обладает *плохим защитным действием*, он не пригоден для глубокой очистки газа (жидкости). Такую систему для адсорбции целесообразно применять только в особых случаях, например:

- не требуется *тонкой очистки сплошной среды* от адсорбтива (т.е. допустимы относительно высокие выходные концентрации  $y_2$ );

- приемлемы *большие расходы сорбента* при низкой степени его насыщения;

- очень благоприятная линия равновесия, она расположена близко к оси абсцисс: тогда равновесная концентрация  $y^0$ , а в

случае потоковой задачи — и совпадающая с нею выходная  $U_2$ , будут весьма низкими.

Односекционный псевдооживленный слой может оказаться полезным при осуществлении *десорбции*, когда за счет повышения температуры (если это допустимо) линия равновесия располагается близко к ординате, что обусловит высокую движущую силу и достаточную эффективность десорбционного процесса.

Итак, для большинства адсорбционных процессов односекционный псевдооживленный слой *не эффективен* с точки зрения глубины очистки, несмотря на благоприятные условия массопереноса (прежде всего — высокие значения  $\beta F$ ). Для сохранения этих достоинств псевдооживленных систем, применительно к адсорбционным процессам, необходимо использовать другие схемы движения потоков. К их числу относится ступенчатый противоток.

#### 14.5.2. Ступенчато-противоточный адсорбер с псевдооживленным слоем

В случае многосекционных аппаратов процесс адсорбции в псевдооживленном слое сорбента также протекает в условиях потоковой или внутренней задачи, поскольку поверхность массообмена в каждой отдельной секции (ступени) достаточно велика и условия внешнего массопереноса весьма благоприятны.

Многоступенчатый адсорбер с псевдооживленным слоем показан на рис. 14.4. Ступенчатый противоток фаз при достаточном числе секций может обеспечить тонкую очистку и высокую степень извлечения, а также хорошее насыщение сорбента.

#### *Адсорбция в условиях потоковой задачи*

Для потоковой задачи, не осложненной внутридиффузионным сопротивлением переносу, вполне применимы методы расчета, подробно рассмотренные в разд. 10.12 для процессов класса 3(2-2)1. Поэтому здесь не воспроизводятся в деталях изложенные ранее подходы и методы. Напомним лишь, что в случае линейности математического описания (в первую очередь для прямой линии равновесия — это условие нарушается чаще всего) задачи эксплуатации и проектирования решаются аналитически; в противном случае прибегают к графическим методам. В качестве примера в данном разделе рассматривается только *проектная* задача адсорбции в случае *кривой* линии равновесия.

Расчетная схема аппарата с потоками и концентрациями рабочих тел показана на рис. 14.11,а. Уравнение рабочей линии получается из материального баланса по ПК для пространственного контура  $K$ , проходящего через промежуточное се-

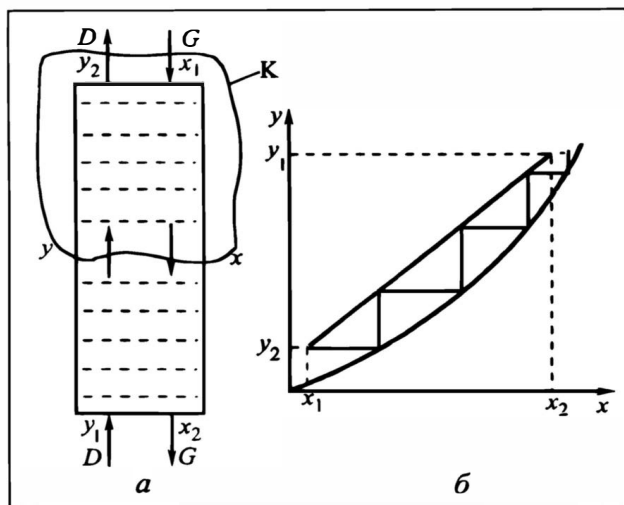


Рис. 14.11. К расчету ступенчато-противоточной адсорбции с псевдоожженным слоем сорбента (К — контур):

а — расчетная схема, б — диаграмма  $y-x$

чение с текущими концентрациями  $y$  и  $x$ , а также через то граничное сечение, в котором известны обе концентрации ПК. Технологи в начале расчета знают входные концентрации  $y_1$  и  $x_1$ . Чаще всего ставится проектная задача в расчете на обеспечение определенной степени извлечения или конечной концентрации  $y_2$ . Поэтому в качестве граничного выберем сечение с известными концентрациями  $y_2$ ,  $x_1$ . Производительность по газовому (жидкостному) потоку  $D$  известна; поток сорбента  $G$  определяется на основе технико-экономического расчета (разд. 10.7, 10.8).

Для выделенного пространственного контура:

$$Dy + Gx_1 - Dy_2 - Gx = 0 \text{ и } y = \frac{Dy_2 - Gx_1}{D} + \frac{G}{D}x. \quad (14.7)$$

При постоянных  $D$  и  $G$  это уравнение описывает прямую, проходящую через точку  $(y_2, x_1)$  под углом  $\alpha$ , таким, что  $\operatorname{tg} \alpha = G/D$ . Удобно по уравнению (14.1) определить пока неизвестную концентрацию  $x_2$  и провести рабочую линию по двум точкам:  $(y_2, x_1)$  и  $(y_1, x_2)$  — см. рис. 14.11, б. Располагая рабочей и равновесной линиями, нетрудно построить теоретические ступени и зафиксировать их число  $n_T$ ; на рисунке их более 3, поэтому с некоторым запасом принимаем  $n_T = 4$ . Далее полагается установить КПД ступени  $\eta_{ст}$  и найти число реальных ступеней  $n$ :

$$n = n_T / \eta_{ст}. \quad (6)$$

Однако рассмотрение массообмена в условиях потоковой задачи ( $\beta F \rightarrow \infty$ ) принципиально означает  $\eta_{\text{ст}} = 1$ , так что здесь  $n = n_T$ . На практике, дабы учесть возможные негативные эффекты типа байпаса, застойных зон, рециркуляции между ступенями (иначе — отклонения от ступенчатого противотока), обычно принимают  $\eta_{\text{ст}} = 0,8 \div 0,9$ . Тогда с некоторым запасом получают согласно (б)  $n > n_T$ .

#### *Об адсорбции в условиях внутренней задачи*

Точное решение задачи в данном случае требует чрезвычайно громоздкого математического аппарата. Дело в том, что решения типа (14.6) должны быть получены для каждой секции в отдельности с учетом следующих элементов:

- материального баланса в каждой секции, базирующегося на средней концентрации адсорбата;

- уравнений массопереноса (в общем случае — в граничных условиях III рода, где требуется знание поверхностной концентрации  $x_R$ ; в случае граничных условий I рода —  $x_R = x^p$ ), связанных с распределением концентраций адсорбата в зерне и по секциям;

- скачкообразного изменения концентраций адсорбтива при переходе сплошной среды из секции в секцию.

Эти решения (они получаются в виде бесконечных рядов с двойными и тройными суммами) — за пределами учебного курса. В учебнике приведен *формальный* подход, базирующийся на уже известных понятиях: определение числа теоретических ступеней в диаграмме  $y-x$ . Таким образом, вся сложность перехода от теоретических ступеней к реальным переносится на КПД  $\eta_{\text{ст}}$ . Эта величина в условиях внутренней задачи может заметно отличаться от 1. Будем считать, что  $\eta_{\text{ст}}$  берется по экспериментальным данным или на основе эмпирических рекомендаций; приближенную оценку можно получить путем теоретического расчета отдельной секции в неких усредненных условиях. При известной величине  $\eta_{\text{ст}}$  число реальных ступеней  $n$  определяется выражением (б).

Поперечное сечение многосекционного адсорбера с псевдооживленным слоем определяется на тех же основаниях, что и для односекционного.

---

Общим недостатком всех адсорберов с псевдооживленным слоем является значительное истирание сорбента и его потери (вывод из процесса адсорбции) в виде пыли. Это является наиболее существенной причиной стремления перехода к более “спокойному” противоточному процессу адсорбции — в движущемся слое сорбента.

## 14.6. РАСЧЕТ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ПРОТИВОТОЧНОЙ АДСОРБЦИИ В ДВИЖУЩЕМСЯ СЛОЕ СОРБЕНТА

Аппарат с движущимся слоем показан на рис. 14.6. В таком аппарате используются зерна сорбента на 1,0—1,5 порядка крупнее, чем в псевдоожиженном слое. В результате контактирующие фазы из-за ограниченной внешней поверхности контакта  $F$  и меньшего коэффициента массоотдачи  $\beta$  не успевают прийти в равновесие. Поэтому в движущемся слое не реализуется потоковая задача массопереноса, он протекает в условиях внешней либо внутренней задачи, или же массообмен происходит в условиях смешанной задачи. Ниже рассмотрены подходы к приближенному расчету адсорбции при наличии одной из упомянутых лимитирующих стадий.

### *Адсорбция в условиях внешней задачи*

Расчет адсорберов с движущимся слоем удобно вести по аналогии с расчетом массообменных процессов в насадочных аппаратах. Принципиальное отличие в том, что перемещающаяся вниз насадка — зерна сорбента — *не инертна* к ПК, а активно участвует в массообменном процессе в качестве одной из фаз.

В основе расчета лежат уравнения внешнего массопереноса и способы их применения, приведенные в гл. 10, в частности в разд. 10.16.2:

— на основе поверхности контакта фаз

$$M = \beta_p F \Delta u_{cp}, \quad (14.8F)$$

— на основе рабочего объема

$$M = \beta_v \rho V \Delta u_{cp}. \quad (14.8V)$$

Такое написание предполагает, что поток переносимого компонента  $M$  выражается в кг ПК/с, коэффициенты массоотдачи определяются (теоретически или по эмпирическим формулам) из безразмерных чисел Шервуда  $Sh \equiv \beta d / D_d$  и  $Sh_v \equiv \beta_v d^2 / D_d$ , а средняя движущая сила  $\Delta u_{cp}$  базируется на *относительных* концентрациях адсорбтива в кг ПК / кг газа или жидкости. Согласование размерностей левой и правой частей равенств (14.8) потребовало ввода плотности сплошной среды  $\rho$  в уравнения массообмена.

Для определения  $\Delta u_{cp}$  необходимо располагать линией равновесия и рабочей линией. Уравнение последней получается из тех же соображений, что и для многосекционного аппарата с псевдоожиженным слоем (разд. 14.5.2) и потому совпадает с (14.7).

*Задачи эксплуатации* требуют определения выходных концентраций  $y_2$  и  $x_2$  при известных потоках фаз  $D$ ,  $G$  и начальных концентрациях адсорбтива  $y_1$  и адсорбата  $x_1$  — на основе известных  $F$  либо  $V$ . Здесь положение рабочей линии заранее не определено (нет значений  $y_2$  и  $x_2$ ), так что среднюю разность концентраций  $\Delta u_{\text{ср}}$  рассчитать нельзя. Количество передаваемого в единицу времени вещества ( $M$ ), а далее по (14.1) — выходные концентрации  $y_2$  и  $x_2$  в этом случае (см. разд. 10.9.3) определяются двумя способами:

— аналитически — при *линейном* описании составляющих переноса (в том числе — при линейной равновесной зависимости) — ср. с (10.35):

$$M = \frac{\exp\left[\frac{\beta_y F}{D} \left(1 - \frac{mD}{G}\right)\right] - 1}{\frac{1}{D} \exp\left[\frac{\beta_y F}{D} \left(1 - \frac{mD}{G}\right)\right] - \frac{1}{G/m}} (y_1 - y_1^p); \quad (14.9)$$

— методом подбора положения рабочей линии в области ее существования, ограниченной значениями концентраций  $y_1$  и  $x_1$ , — в случае *кривой* линии равновесия.

*Задачи проектирования*, требующие расчета основных размеров адсорбера, решаются на базе уравнений (14.8). При этом выходная концентрация целевого потока  $y_2$  задана, а поток сорбента  $G$  устанавливается технико-экономическим расчетом. Определив предварительно по формулам типа (14.1) количество ПК, переносимого из сплошной среды в фазу сорбента в единицу времени ( $M$ ), и рассчитав (см. разд. 10.8.3) среднюю движущую силу  $\Delta u_{\text{ср}}$ , получают:

$$F = \frac{M}{\beta_p \Delta u_{\text{ср}}}, \quad V = \frac{M}{\beta_v \rho \Delta u_{\text{ср}}}, \quad (14.10)$$

причем коэффициент массоотдачи  $\beta$  или  $\beta_v$  находят отдельно (см. разд. 10.16.2).

Далее определяют требуемую *высоту зоны адсорбции* с движущимся слоем сорбента  $H$ :

$$F = F_{\text{уд}} V = \frac{6(1 - \varepsilon_0)}{d} f_a H \text{ и } H = \frac{F \cdot d}{6(1 - \varepsilon_0) f_a}; \quad (14.11F)$$

$$V = f_a H \text{ и } H = V / f_a, \quad (14.11V)$$

причем порозность движущегося слоя  $\varepsilon_0$  (она близка к 0,45) и размер зерен сорбента  $d$  — известны.

Необходимое (само по себе; для нахождения  $H$ ) *поперечное сечение адсорбера*  $f_a$  рассчитывается по уравнению расхода:

$f_a = V/w$ ; при этом определение объемного расхода газа (жидкости)  $V$  по известному массовому потоку  $D$  и плотности  $\rho$  затруднений не вызывает. Основная проблема — в выборе рабочей скорости сплошной среды  $w$ . Эта скорость в противоточном процессе имеет два верхних ограничения. Во-первых, она не может превышать скорость начала псевдоожижения  $w_0$ , чтобы движущийся слой не перешел в псевдоожиженное состояние. Во-вторых, она должна быть ниже скорости зависания  $w_3$ , иначе слой прекратит свое нисходящее движение (см. разд. 2.7.3). Определив значения  $w_0$  и  $w_3$ , ориентируются на более жесткое ограничение, выбирая рабочую скорость газа (жидкости) из условия  $w < \min \{w_0, w_3\}$ .

### *Адсорбция в условиях внутренней задачи*

В основе *строгого* решения задачи должны лежать уравнения внутренней диффузии для единичного зерна типа (14.2). В этом уравнении переменную  $\tau$  целесообразно заменить:  $\tau = z/v$ , где  $z$  — расстояние от входа зерна сорбента в адсорбционную зону ( $0 \leq z \leq H$ ),  $v$  — скорость нисходящего движения этого зерна. Начальное условие при  $\tau = 0$ ,  $z = 0$  и условие симметрии (при  $r = 0$ ) формулируются аналогично (14.3а) и (14.3в) соответственно. Однако в формулировке граничного условия I рода (14.3б) появляются принципиальные изменения, существенно осложняющие решение задачи: значение  $x(R, \tau)$  или заменяющее его  $x(R, z)$  — величина *переменная* во времени  $\tau$  движения зерна или по мере его перемещения сверху вниз вдоль координаты  $z$ . Это обусловлено изменением концентрации адсорбтива  $y$  по высоте  $z$  адсорбционной зоны с движущимся слоем, следовательно и равновесной с ней концентрацией адсорбата  $x^p = x_R = x(R, z)$ . Закономерность изменения  $x_R$  по  $z$  весьма сложна, она устанавливается с учетом связи  $x_R$  со средней по объему концентрацией  $\bar{x}$ ; на эту закономерность, кроме того, влияет характер равновесной зависимости  $y = f(x)$ . Чаше всего аналитически решить задачу не удастся, привлекают численные методы. В результате приходят к выражениям типа

$$X^* \equiv \frac{\bar{x}^p - x(r, z)}{\bar{x}^p - x_H} = f_4(\text{Fo}_d, \frac{r}{R}), \quad (14.12)$$

причем  $\bar{x}^p$  — равновесная концентрация, каким-то обусловленным способом усредненная по высоте рабочей зоны  $H$  (возможно, равновесная с  $y_1$ ),  $\text{Fo}_d \equiv D_M \tau / R^2 = D_M z / v R^2$  — критерий Фика (диффузионный критерий Фурье),  $x_H = x_1$  — входная концентрация адсорбата.

Усреднение концентрации адсорбата по объему зерна (способ усреднения продемонстрирован в разд. 14.5.1) приво-

дит к выражению

$$\bar{X}^* \equiv \frac{\tilde{x}^p - \bar{x}(z)}{\tilde{x}^p - x_H} = f_5(\text{Fo}_D), \quad (14.13)$$

а на выходе из адсорбционной зоны ( $z = H$ )

$$\bar{X}_2^* \equiv \frac{\tilde{x}^p - \bar{x}(H)}{\tilde{x}^p - x_H} = f_5(\text{Fo}_H), \quad (14.14)$$

где  $\text{Fo}_H \equiv D_m H / \nu R^2$ ,  $\bar{x}(H) = x_2$ .

Поскольку все зерна сорбента в движущемся слое имеют практически одинаковые скорости  $\nu$  (т.е. твердая фаза движется в режиме ИВ), то дальнейшего усреднения по времени пребывания не требуется, так что выражение (14.14) является расчетным.

Решение задач эксплуатации и проектирования ведется по той же канве, что и для односекционного аппарата с псевдоожженным слоем (см. разд. 14.5.1).

В задаче эксплуатации по времени пребывания  $\tau_{\text{ив}} = G_r / G = H / \nu$  вычисляют значение  $\text{Fo}_H$  и далее по (14.14) — концентрационный комплекс  $\bar{X}_2^*$ , а по нему и выходную концентрацию адсорбата  $x_2 = \bar{x}(H)$ . Поток поглощаемого компонента  $M$  и выходную концентрацию адсорбтива  $y_2$  находят из уравнения материального баланса (14.1). При возникновении затруднений с определением  $\tilde{x}^p$  прибегают к итерационным процедурам.

В задаче проектирования по производительности  $D$  и граничным концентрациям адсорбтива  $y_1$  и  $y_2$  находят  $M$ , а далее —  $x_2$  и безразмерный концентрационный комплекс  $\bar{X}_2^*$ . Затем по (14.14) вычисляют  $\text{Fo}_H = D_m H / \nu R^2$ , откуда рассчитывают необходимую высоту адсорбционной зоны  $H$ .

### *Об адсорбции в условиях смешанной задачи*

Для движущегося слоя речь идет о сопоставимости стадий внешнего и внутреннего массопереноса. Строгий расчет предполагает решение уравнения (14.2) с заменой граничных условий — I рода на III рода (см. разд. 10.16.5):

$$\beta \rho (y - y^p) = -D_m \frac{\partial x(R, z)}{\partial r}. \quad (10.80), (14.15)$$

Решение получается еще более сложным, нежели для внутренней задачи: в число аргументов наряду с  $\text{Fo}_D$  и  $r/R$  входит еще диффузионный критерий Био  $\text{Bi}_D \equiv \beta R m / D_m$ .

В связи со сложностью строгого решения нередко используются различные полумпирические методы расчета. Чаще всего\* идут на подмену задачи, решая

\* См., например, [6, 7].

ее в терминах конвективного массопереноса, как это сделано в разд. 10.4.9 для систем класса 3(2-2)1. При этом оперируют эквивалентным коэффициентом массопередачи  $k_3$ , учитывающим интенсивность как внешнего, так и внутреннего массопереноса. В этом случае формально получаются известные из гл. 10 соотношения и решения, а вся трудность расчета переносится на  $k_3$  — с введением понятий (и расчетных соотношений) о глубине насыщенных слоев в зерне сорбента, степени обработки зерна и т.п.

## 14.7. РАСЧЕТ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

Строгий расчет требует совместного решения уравнений типа (14.2) для единичного зерна и уравнений Фика типа (1.22а, б) для слоя, причем последнее записывается применительно к однонаправленному перемещению ПК (вдоль неподвижного слоя — по координате  $l$ ):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial C}{\partial l} = D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial l^2}. \quad (14.16)$$

Уравнение (14.16) должно быть записано (с учетом  $\varepsilon_0$  — порозности неподвижного слоя) отдельно для фазы сорбента (тогда под  $C$  подразумевается  $x$ ) и сплошной среды — газа или жидкости (тогда в роли  $C$  выступает  $y$ ). Решения в самом общем плане должны получиться в виде  $y = y(l, b, \tau)$  и  $x = x(r, l, b, \tau)$ , где  $b$  — поперечная, перпендикулярная направлению  $l$ , координата в неподвижном слое. Для отыскания решений необходимы дополнительные уравнения: равновесная зависимость, начальное и граничные условия (по отдельному зерну и по слою сорбента).

Без существенных упрощений такая задача не решается. Ряд упрощений вполне оправдан и очевиден. Так, из (14.16) для твердой фазы выпадает слагаемое с  $w_l$ . Для потока сплошной среды постулируется поперечная равномерность потока, поэтому игнорируется изменение  $y$  и  $x$  по поперечной координате  $b$ . Эффект продольного перемешивания учитывается: множитель перед  $\partial^2 C / \partial l^2$  выступает как эффективный коэффициент диффузии (аналог  $E$ ).

Объединяя уравнения (14.16) для обеих фаз, с перечисленными допущениями и при игнорировании продольного перемешивания газового (жидкостного) потока, приходим к выражению:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial y}{\partial \tau} + m(1 - \varepsilon_0) \frac{\partial x}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial y}{\partial l} = D_e \frac{\partial^2 y}{\partial l^2}. \quad (14.16a)$$

Здесь  $m$  — коэффициент распределения; член  $D_e$  отражает эквивалентную диффузию ПК вдоль слоя сорбента, обусловленную продольным градиентом концентраций.

Далее — эффекты в отдельном зерне рассматриваются лишь косвенно: вводятся различные коэффициенты, отражающие степень насыщения зерна адсорбтом. Массообмен между зернами сорбента и сплошной фазой описывается целиком в терминах *внешней* задачи — с помощью эмпирически найденных

коэффициентов массопереноса. С этими и некоторыми другими допущениями (например,  $D_e = 0$ ) удается получить зависимости изменения концентраций адсорбтива и адсорбата по длине адсорбера  $l$  и во времени  $\tau$  — в виде **концентрационной волны**. Такие решения приводятся в литературе\* для наиболее простых технологических ситуаций.

В учебнике эти сложные методы решения не приводятся. Здесь используются феноменологические подходы, базирующиеся на достаточно обоснованных уравнениях. Подчеркнем, что эти подходы для большинства практических задач приводят к тем же решениям, что и более строгий анализ. Ниже рассмотрены модели процессов, называемых *идеальной* адсорбцией и (условно, в целях отличия от уже упомянутой идеализации) *реальной* адсорбцией.

#### 14.7.1. Качественные представления о полунепрерывной адсорбции. Задачи расчета

##### *Некоторые общие понятия*

Будем рассматривать неподвижный слой сорбента высотой  $L$ , поперечным сечением  $f$ , в который сверху поступает поток (например, газовый) с расчетной (на полное поперечное сечение слоя) скоростью  $w$  при исходной концентрации адсорбтива  $y_0$ . Начальная концентрация адсорбата  $x_n$  равна нулю (свежий сорбент) либо несколько больше нуля (сорбент после регенерации). В ходе адсорбции слой сорбента постепенно (начиная с верхних участков) насыщается поглощаемым компонентом, очищая газовый поток. При этом на выходе из слоя сорбента концентрация адсорбтива (ПК в потоке)  $y_k$  не должна превышать некоторой предельно допустимой величины  $y_{пр}$ , называемой **“проскоковой концентрацией”**. Считают: пока  $y_k \leq y_{пр}$ , слой *защищает* потребителя от проскока ПК; как только на выходе из слоя  $y_k$  превысит  $y_{пр}$ , наступает проскок. Продолжительность работы слоя сорбента до проскока называют **временем проскока** или **временем защитного действия**  $\tau_{пр}$ . Очевидно, что  $\tau_{пр}$  — *предельная* продолжительность стадии адсорбции.

Пусть линия равновесия задана, т.е. для любой концентрации адсорбтива можно определить равновесную ей концентрацию адсорбата (и наоборот); например, для  $y_0$  равновесная концентрация равна  $x_0^p$  (см. рис. 14.2,а).

##### *Идеальная адсорбция*

Если поток с ПК движется в режиме идеального вытеснения и (это главное!) массообмен в ходе сорбции происходит мгновенно, то говорят об **идеальной адсорбции**. Проследим качест-

---

\* См., например, [5 — 7], литературу по хроматографии.

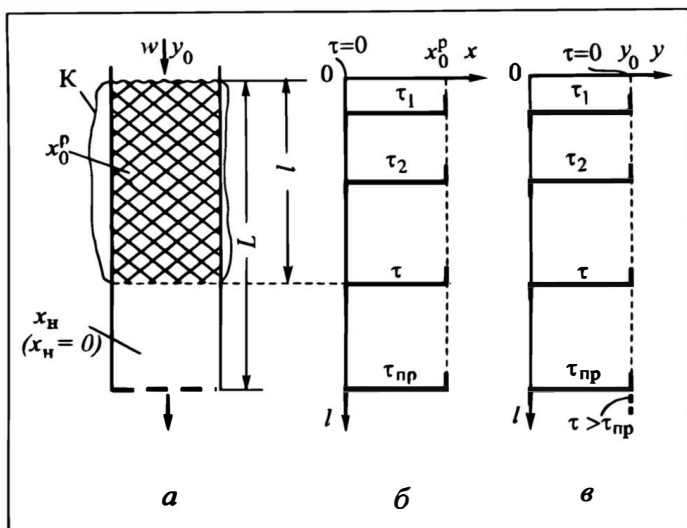


Рис. 14.12. К анализу идеальной адсорбции:

$a$  — слой сорбента и контур (К) материального баланса;  $б, в$  — изменение концентрации ПК во времени по высоте слоя в сорбенте и в потоке соответственно

венно изменения в системе поток газа — слой сорбента для такой модели адсорбции. Изобразим (рис. 14.12) слой сорбента и отвечающие ему профили концентраций  $x$  и  $y$  в разные моменты времени, причем под  $l$  будем понимать *текущую* вертикальную координату, отсчитанную от верхнего (входного) сечения слоя.

Примем, что в начальный момент  $\tau = 0$  слой сорбента *не содержит* ПК (это упрощающее допущение — не обязательно; можно рассматривать ситуацию, когда при  $\tau = 0$  концентрация адсорбата мала и равна  $x_H$  по всей высоте слоя  $L$ ). Концентрация адсорбтива на входе в слой равна  $y_0$ ; во всех более низких участках слоя в промежутках между зернами сорбента ПК еще отсутствует: с момента  $\tau = 0$  только начнется подача в систему газа, содержащего ПК.

В условиях идеальной сорбции (массоперенос ПК из потока инерта к сорбенту здесь протекает бесконечно быстро, т.е. завершается мгновенно) спустя некоторое время  $\tau_1 > 0$  первые (верхние) участки сорбента окажутся насыщенными поглощаемым компонентом — в соответствии с условиями равновесия до концентрации  $x_0^p$  (см. рис. 14.2,  $a$ ). Иными словами, эти участки к моменту  $\tau_1$  не пропускают ПК, пока не насытятся до концентрации  $x_0^p$ . Ниже участка слоя, насыщенного к этому моменту, находится исходный (свежий) сорбент с концентрацией адсорбата  $x_H = 0$  (рис. 14.12,  $б$ ). Поток проходит насыщенные участки сорбента, не отдавая ему ПК, т.е. минует их без

изменения концентрации  $y_0$  (рис. 14.12, в). Процесс сорбции происходит на границе насыщенных и ненасыщенных участков; на этой границе концентрация ПК в сорбенте падает от  $x_0^p$  до 0, а в потоке — от  $y_0$  до 0 (рис. 14.12, б, в).

Упомянутая граница со скачками концентраций ПК в слое сорбента и в потоке называется **фронтом сорбции**. В случае идеальной сорбции фронт *плоский, четкий*.

Спустя промежуток времени  $\tau_2 > \tau_1$  (время отсчитывается от начала адсорбции) фронт окажется ниже (ПК насытит еще некоторый участок слоя) — рис. 14.12, б, в. С течением времени фронт будет перемещаться вниз с *постоянной* скоростью  $u$  (поскольку условия сорбции на всех участках слоя одинаковы). В некоторый *промежуточный* момент  $\tau$  фронт окажется на текущем расстоянии  $l$  от входа в слой (см. рис. 14.12, а — в). К этому моменту концентрация адсорбата выше сечения  $l$  равна  $x_0^p$ , т.е. равновесна с  $y_0$  (см. рис. 14.2, а); иначе говоря, сорбент здесь насыщен (защитованная область на рис. 14.12, а). Ниже сечения  $l$  сорбент свободен от ПК, т.е. там  $x = x_n = 0$  ( $x_n > 0$  при более общем подходе); это незащитованная область на рис. 14.12, а.

При продолжении подачи газа с адсорбтивом фронт будет перемещаться к нижней границе слоя сорбента ( $l \rightarrow L$ ). Перемещение плоского фронта вдоль слоя сорбента в случае *идеальной* сорбции представляет собой *концентрационную волну*. До тех пор, пока фронт будет еще оставаться выше этой границы (т.е. в пределах слоя сорбента), концентрация ПК в потоке, *выходящем* из слоя, допустима (в рассматриваемом примере равна 0), и стадия адсорбции может продолжаться. Однако как только фронт достигнет нижней границы слоя (момент  $\tau_{пр}$ ), весь сорбент будет насыщен (соответственно условиям равновесия с  $y_0$ ), его защитное действие будет исчерпано, так что ПК больше не может сорбироваться из потока. Наступит **проскок**, при идеальной адсорбции — *полный* проскок: в выходящем потоке концентрация ПК будет равна  $y_0$ . Далее сорбция невозможна.

Подчеркнем, что фронт сорбции перемещается по слою медленно, его скорость  $u$ , как правило, значительно ниже  $w$  (см. разд. 14.7.3).

Понятие об идеальной адсорбции дает весьма упрощенное представление о процессе; оно оправдано тем, что позволяет ввести и осмыслить некоторые понятия: *постепенная отработка участков слоя сорбента; фронт сорбции; концентрационная волна; проскок; время защитного действия; скорость движения фронта*.

### *Реальная адсорбция*

В реальных условиях адсорбция происходит сложнее: возможно продольное перемешивание потока при движении через

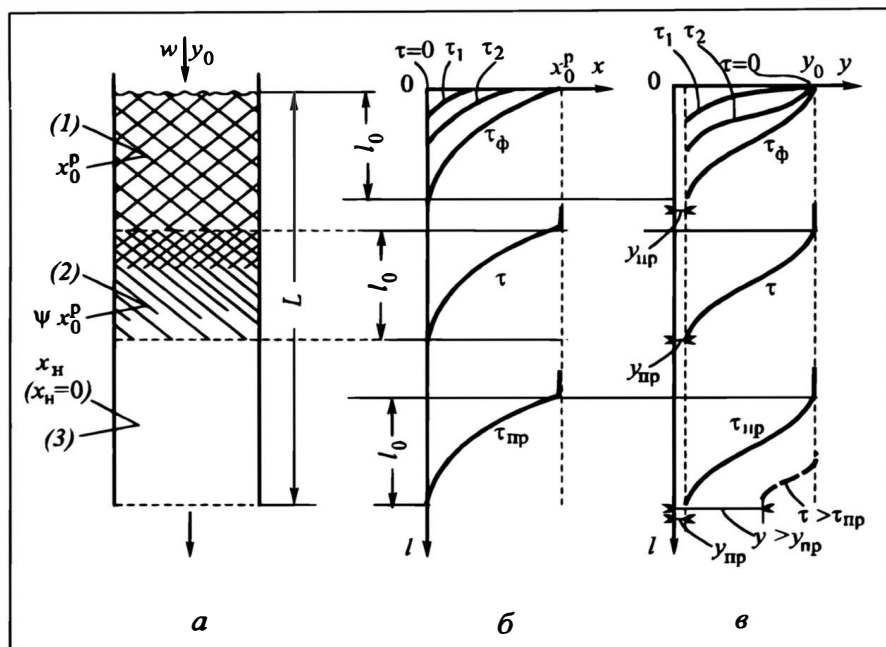


Рис. 14.13. К анализу реальной адсорбции (смысл фрагментов а — в — см. рис. 14.12).

Участки слоя сорбента в момент  $\tau$ : (1) — полное насыщение; (2) — частичное насыщение (зона массопередачи, фронт сорбции); (3) — отсутствие ПК в слое ( $x = x_n$ ,  $y \leq y_{np}$ )

слой сорбента (хотя в неподвижном слое оно, как правило, невелико), но главное — массообмен при сорбции протекает *во времени, не мгновенно*. Это означает, что в слое не существует четкой границы отработанного и свежего сорбента, фронт сорбции *размыт*, так что массообмен происходит (начинается и заканчивается) на некотором участке протяженностью  $l_0$ , называемом **зоной массопередачи**.

Аналогично идеальной адсорбции представим графическое изменение концентрации ПК (в сорбенте и потоке) во времени (рис. 14.13) для **реального полунепрерывного процесса адсорбции**. В начальный момент  $\tau = 0$  состояние системы (слой — поток) полностью соответствует рассмотренному ранее для идеальной адсорбции. С этого момента станем подавать в слой поток с постоянными скоростью  $w$  (в расчете на сечение пустого адсорбера) и исходной концентрацией адсорбтива  $y_0$  — начинается сорбция, т.е. постепенное насыщение сорбента и падение концентрации ПК в потоке.

Сначала в наибольшей мере насыщаются первые (верхние) участки слоя сорбента: здесь выше концентрация ПК в потоке, а значит, и движущая сила процесса ( $y - y^p$ ,  $x^p - x$ ). Степень

насыщения этих лобовых участков слоя сорбента постепенно (моменты времени  $\tau_1, \tau_2$ ) нарастает, концентрация адсорбата  $x$  с течением времени становится ближе к равновесной  $x_0^p$ ; по ходу потока (с ростом  $l$ ) она закономерно понижается. Концентрация адсорбтива  $y$  по мере прохождения этих слоев сорбента, естественно, понижается; но с течением времени *в определенном сечении* она растет, сопутствуя возрастанию  $x$ .

В некоторый момент времени  $\tau_f$  *первый* слой зерен сорбента в верхнем сечении слоя можно считать полностью насыщенным адсорбатом — до концентрации  $x_0^p$ , соответственно равновесию с концентрацией адсорбтива  $y_0$  в этом сечении. Однако в нижележащих сечениях сорбент насыщен еще не полностью, концентрация адсорбтива здесь ниже  $y_0$ . Итак, в момент  $\tau_f$  образовался *начальный участок* слоя протяженностью  $l_0$  с характерным постепенным понижением (сверху вниз) концентрации адсорбата от  $x_0^p$  до 0 (в общем случае — до  $x_n$ ). Поскольку зерна сорбента в лобовом (самом верхнем) сечении слоя насыщены, поток минует их (только их!) без снижения концентрации ПК, которая далее (сверху вниз) постепенно понижается от  $y_0$  до 0 (или до некоторой малой величины — см. ниже).

При увеличении времени сверх  $\tau_f$  зона с этим характерным понижением концентрации ПК станет перемещаться вниз по слою. Будем считать, что участок протяженностью  $l_0$  перемещается с *неизменным* распределением в нем концентраций ПК (в слое сорбента; в потоке) и с постоянной скоростью  $u$ , поскольку условия массообмена на разных участках слоя сорбента одинаковы. Характерное время  $\tau_f$  называется **временем формирования фронта сорбции**, а перемещение концентрационных кривых представляет собой **концентрационную волну** в условиях *реальной* сорбции. Движущийся вниз участок длиной  $l_0$  представляет собой **размытый фронт сорбции**, иными словами — **зону массопередачи**.

Теоретический анализ показывает, что в действительности скорость перемещения различных участков концентрационной кривой *не одинакова*, она зависит от уровня концентрации. Если кривая равновесия выпукла по отношению к оси  $y, p$  (см., например, рис. 14.2, а, в), то участки с большей концентрацией движутся быстрее (рис. 14.14, а), и по мере перемещения вдоль слоя фронт становится более крутым, т.е. менее размытым: его протяженность  $l_0$  уменьшается. При линейной изотерме сорбции все точки концентрационной кривой движутся с одинаковой скоростью (рис. 14.14, б), сама кривая не деформируется; именно этот случай отвечает принятому выше постулату  $l_0 = \text{const}$ . Наконец, при вогнутой к оси  $y$  линии равновесия быстрее перемещаются участки кривой с меньшими концентрациями (рис. 14.14, в), фронт по мере его движения по слою сорбента все более размывается.

Ниже будем рассматривать *перемещение фронта сорбции с постоянной скоростью  $u$*  для всех участков концентрационной кривой, при этом  $l_0 = \text{const}$ . Такое допущение обусловлено следующими обстоятельствами:

— встречаются системы с прямыми линиями равновесия;

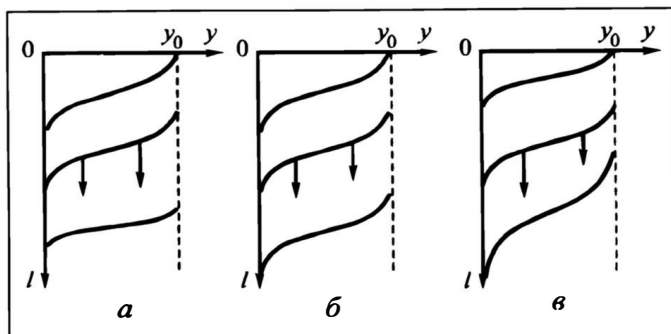


Рис. 14.14. Деформация концентрационной волны в зависимости от вида концентрационной кривой:

*а* — выпуклая (к оси  $y$ ) равновесная кривая, *б* — прямолинейная равновесная зависимость (постоянный коэффициент распределения), *в* — вогнутая (к оси  $y$ ) равновесная кривая

— очень часто процессы адсорбции ведутся в области малых концентраций, где равновесие вполне может считаться линейным;

— в случае выпуклой линии равновесия сжатие фронта сорбции противостоит обратный эффект — его расширение за счет продольного перемешивания; в конечном итоге оба эффекта уравниваются друг друга, и далее форма концентрационной кривой практически не изменяется.

Перечисленные случаи охватывают большинство реальных адсорбционных процессов; случай с вогнутой линией равновесия, таким образом, из рассмотрения исключается.

К некоторому промежуточному моменту времени  $\tau > \tau_f$  фронт (зона массопередачи) займет какое-то *текущее* положение в слое (см. рис. 14.13). Выше этой зоны мы условились считать слой сорбента (на рис. 14.13, *а* он заштрихован) насыщенным до концентрации  $x_0^p$ , массообмен здесь практически завершен. Поэтому сплошная фаза проходит этот слой без изменения исходной концентрации адсорбтива  $y_0$ . Ниже рассматриваемой зоны (на рис. 14.13, *а* здесь нет штриховки), где сорбент не содержит ПК (в общем случае — содержит в малых концентрациях  $x_n$ ), массообмен еще не начинался. Концентрация ПК в потоке, омывающем зерна сорбента, здесь близка к нулю (по крайней мере, она не выше предельно допустимой, т.е. проскоковой концентрации  $y_{пр}$ ), так как массообмен практически закончился выше. Таким образом, можно считать, что массообмен происходит и завершается в зоне массопередачи, постепенно движущейся сверху вниз с постоянной скоростью  $u$ . Время, за которое фронт сорбции проходит со скоростью  $u$  путь, равный протяженности зоны массопередачи  $l_0$ , называется **временем массопередачи** и обозначается  $\tau_m$ . Очевидно:  $\tau_m = l_0/u$ .

С течением времени фронт сорбции перемещается к нижней границе слоя. Стадия адсорбции может продолжаться лишь до тех пор, пока на выходе из слоя концентрация адсорбтива

останется менее  $u_{\text{пр}}$ . Время, соответствующее появлению на выходе из слоя потока с концентрацией  $y_k = u_{\text{пр}}$ , называется **временем защитного действия**  $\tau_{\text{пр}}$  в случае *реальной* адсорбции, так что  $\tau_{\text{пр}}$  — *предельная* продолжительность стадии адсорбции. Фронт сорбции в этот момент занимает крайнее нижнее положение (см. рис. 14.13). Продолжение стадии адсорбции за пределы  $\tau_{\text{пр}}$  привело бы к превышению проскоковой концентрации  $u_{\text{пр}}$  в выходящем из слоя потоке (см. пунктирный профиль на рис. 14.13, в), что, конечно, недопустимо.

В самой зоне массопередачи протяженностью  $l_0$  в *промежуточный* момент времени  $\tau$  (он лежит в интервале между  $\tau_{\text{ф}}$  и  $\tau_{\text{пр}}$ ) первые по движению потока (на рис. 14.13 — верхние) слои сорбента близки к насыщению, т.е. концентрация адсорбата близка к  $x_0^p$ . Далее (вниз по координате  $l$ ) концентрация адсорбата, а значит, и степень насыщения сорбента понижаются. На выходе потока из зоны массопередачи (на рисунке — в нижних ее участках) концентрация адсорбата близка к нулю (если исходный сорбент не содержал ПК) или к начальной  $x_n$ . Такой характер уменьшения концентрации адсорбата отражен на рис. 14.13, а переменной плотностью штриховки в пределах зоны массопередачи.

*Средняя* концентрация адсорбата в границах зоны массопередачи, промежуточная между  $x_0^p$  и  $x_n$ , остается постоянной в процессе перемещения зоны вниз по слою во всем диапазоне времени от  $\tau_{\text{ф}}$  до  $\tau_{\text{пр}}$ . Эта средняя по зоне концентрация адсорбата записывается в виде произведения  $\psi x_0^p$ , причем  $\psi$  именуется **средней степенью насыщения** зоны массопередачи (по отношению к полному насыщению, т.е. к концентрации  $x_0^p$ , равновесной с  $y_0$ ). Разумеется,  $\psi < 1$ .

Заметим: в момент  $\tau_{\text{пр}}$  участки сорбента, расположенные выше фронта сорбции, насыщены полностью (до  $x_0^p$ ); однако нижний участок (т.е. сама зона массопередачи) протяженностью  $l_0$  насыщен лишь *частично* (см. рис. 14.13, б, момент проскока  $\tau_{\text{пр}}$ ).

### *Статическая и динамическая емкости сорбента*

Предельную концентрацию ПК в сорбенте (насыщение, соответствующее равновесию с потоком исходной концентрации) называют его **статической емкостью**  $x_{\text{ст}}$ ; в принятых обозначениях  $x_{\text{ст}} \equiv x_0^p$ . Эта емкость реализуется к концу стадии адсорбции в случае идеального процесса; в реальных условиях эта емкость достижима, если процесс сорбции продолжать сверх  $\tau_{\text{пр}}$  (не обращая внимания на проскок), чтобы зона массопередачи целиком переместилась за пределы слоя сорбента. Однако на практике стадия адсорбции должна быть прервана в момент  $\tau_{\text{пр}}$ , когда последние участки сорбента (по схеме рис. 14.13 —

нижние) насыщены лишь частично. Поэтому *средняя емкость всего слоя сорбента* (включая не полностью насыщенную зону массопередачи) будет меньше  $x_{ст}$ . Эта средняя концентрация ПК во всем слое сорбента, соответствующая моменту  $\tau_{пр}$ , называется *динамической емкостью сорбента*  $x_{дин}$ . Очевидно, практически  $x_{дин} < x_{ст}$ .

Понятие динамической емкости используется при сравнительной оценке характеристик слоя сорбента в различных аппаратах. В расчетном плане она необходима, например, при сведении материального баланса процесса по ПК, при расчете стадии десорбции (определение количества десорбированного ПК) и т.д.

### *Задачи технологического расчета*

Основная цель анализа и расчета полунепрерывной адсорбции состоит в установлении связи между высотой слоя сорбента  $L$  и временем защитного действия  $\tau_{пр}$ . Располагая такой связью, можно при известных параметрах процесса решать задачи:

а) *эксплуатации* (прежде всего, определять  $\tau_{пр}$  для слоя известной высоты  $L$ );

б) *проектирования* (прежде всего, определять высоту слоя сорбента  $L$ , обеспечивающую заданное  $\tau_{пр}$ ).

Разумеется, наличие связи  $\tau_{пр}$  и  $L$  позволяет решать и ряд других эксплуатационных и проектных задач: определение при заданных  $\tau_{пр}$  и  $L$  некоторых условий (параметров) процесса — максимально допустимый производительности (скорости потока  $w$ ); максимальной исходной концентрации адсорбтива  $y_0$ ; выходной его концентрации в некоторый момент времени и др.

К числу практически важных задач относится также нахождение динамической емкости сорбента  $x_{дин}$  (статическая емкость определяется по равновесной зависимости и известной концентрации  $y_0$ ).

### **14.7.2. Расчет процесса идеальной адсорбции**

Связь  $\tau_{пр}$  и  $L$  устанавливается здесь весьма просто: за время  $\tau_{пр}$  фронт сорбции, перемещаясь с постоянной скоростью  $u$ , проходит путь  $L$ . Отсюда

$$L = u\tau_{пр}; \quad \tau_{пр} = L/u. \quad (14.17)$$

В уравнении (14.17) необходимо знать единственный параметр, представляющий собой динамическую характеристику системы, — скорость движения фронта сорбции  $u$ . Теоретический анализ позволяет найти скорость  $u$  достаточно точно — с помощью материального баланса. Запишем такой баланс для контура К (рис. 14.12,а), ограниченного входным сечением

слоя сорбента и текущим сечением  $l$  фронта сорбции в произвольный момент времени  $\tau$ . Материальный баланс по адсорбтиву для промежутка времени от 0 до  $\tau$  представим в форме: сколько ПК потерял газ за это время, столько приобрел сорбент.

Обозначим:  $D$  — массовый поток газа,  $y_H^p$  — концентрация адсорбтива, равновесная с начальной концентрацией адсорбата  $x_H$ ; определяется она по равновесной зависимости  $y - x$  (в случае свежего сорбента  $x_H = 0$ , очевидно,  $y_H^p = 0$ ; практически в процессах адсорбции  $y_H^p \ll y_0$ , и этой малой концентрацией обычно можно пренебречь). Тогда газ к моменту  $\tau$  потерял следующее количество ПК ( $\kappa_2$ ):

$$D\tau(y_0 - y_H^p) = w f \rho \tau (y_0 - y_H^p). \quad (a)$$

Слой сорбента (его порозность  $\varepsilon_0$ ) за время  $\tau$  получил ПК в сорбированном виде (в зернах сорбента) и в газовой фазе (в просветах между зернами сорбента):

$$f l (1 - \varepsilon_0) \rho_T (x_0^p - x_H) + f \varepsilon_0 \rho (y_0 - y_H^p), \quad (b)$$

где  $\rho_T$  и  $\rho$  — плотности сорбента (здесь — кажущаяся) и потока; заметим: как правило,  $x_H \ll x_0^p$ .

**Кажущейся плотностью** твердого материала называют его плотность с учетом пористости  $e$ :  $\rho_T = \rho_M(1 - e)$ , где  $\rho_M$  — плотность монолитного твердого материала ("матрицы").

Приравнявая выражения (a) и (b) и решая полученное равенство относительно  $l/\tau = u$ , найдем искомое значение скорости движения фронта. Проведем эту процедуру, пренебрегая в целях упрощения значениями  $y_H^p$  в сравнении с  $y_0$  и  $x_H$  в сравнении с  $x_0^p$ :

$$\rho w f \tau y_0 = f l (1 - \varepsilon_0) \rho_T x_0^p + f \varepsilon_0 \rho y_0,$$

откуда

$$u \equiv \frac{l}{\tau} = w \frac{\rho y_0}{(1 - \varepsilon_0) \rho_T x_0^p + \varepsilon_0 \rho y_0}. \quad (14.18)$$

Подчеркнем, что в случае идеальной адсорбции найденное значение  $u$  остается неизменным в ходе всей стадии сорбции — от  $\tau = 0$  до  $\tau = \tau_{пр}$ .

Из полученного выражения следует, что скорость движения фронта  $u$  растет пропорционально скорости потока  $w$ , поскольку количество ПК, внесенного в адсорбер с потоком инерта, при прочих равных условиях пропорционально  $w$ . По этим же

---

\* Разумеется, материальный баланс можно записать и в общей форме (в отсутствие здесь Источников и Стоков): + Приход — Уход = Накопление, причем для  $\tau \leq \tau_{пр}$  Уход = 0.

причинам  $u$  возрастает с ростом  $y_0$ . Если бы твердый материал не обладал сорбционными свойствами ( $x_0^p = 0$ ), то  $u = w/\varepsilon_0$  — скорость фронта была бы равна *вертикальной составляющей истинной скорости потока* ( $w_{\text{н}^p} \equiv w/\varepsilon_0$ ) в просветах зерен. Практически же — первое слагаемое в знаменателе значительно больше второго; поэтому  $u$  обычно существенно *меньше*, нежели  $w$  или  $w/\varepsilon_0$ . Чем больше емкость сорбента  $x_0^p$ , тем меньше  $u$  и тем дольше слой может работать без проскока (будет больше  $\tau_{\text{пр}}$ ) или тем меньшая высота слоя  $L$  потребуется для обеспечения заданного  $\tau_{\text{пр}}$ .

Проблема определения  $x_{\text{дин}}$  для идеальной адсорбции применительно к моменту  $\tau_{\text{пр}}$  не возникает, поскольку к этому моменту весь слой насыщен (в смысле равновесия адсорбата с концентрацией  $x_0^p$  и адсорбтива с концентрацией  $y_0$ ), так что здесь можно говорить только о статической емкости сорбента  $x_{\text{ст}} = x_0^p$ .

### 14.7.3. Уравнение связи $\tau_{\text{пр}}$ и $L$ для процесса реальной адсорбции

Принятая (см. разд. 14.7.1) модель реальной адсорбции предполагает, что фронт сорбции протяженностью  $l_0$  перемещается вдоль слоя сорбента с постоянной скоростью  $u$ , начиная с момента формирования фронта  $\tau_{\text{ф}}$  (само формирование фронта происходит по специфическим законам, учитывающим свойства рабочих тел и интенсивность массообмена). Поэтому расчетное уравнение, связывающее  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$  с помощью скорости  $u$  [аналогично уравнению (14.17) для идеальной сорбции], может быть здесь записано только для  $\tau > \tau_{\text{ф}}$ , т.е. для участков слоя (см. рис. 14.13), находящихся ниже изначально сформировавшегося фронта ( $l > l_0$ ). Иными словами, уравнение связи  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$ , аналогичное формуле (14.17), можно записать, если исключить из рассмотрения начальный промежуток времени  $\tau_{\text{ф}}$  и соответствующий ему начальный участок слоя протяженностью  $l_0$ :

$$\tau_{\text{пр}} - \tau_{\text{ф}} = \frac{L - l_0}{u} . \quad (14.19)$$

Это соотношение удобно преобразовать, решив его относительно  $\tau_{\text{пр}}$ :

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{L}{u} - \left( \frac{l_0}{u} - \tau_{\text{ф}} \right) . \quad (в)$$

Величина  $1/u \equiv K$  называется **коэффициентом защитного действия** слоя сорбента. Дробь  $l_0/u$  представляет собой время  $\tau_{\text{м}}$ , за которое фронт сорбции проходит со скоростью  $u$  участок слоя протяженностью  $l_0$ . Выражение в скобках  $(l_0/u) - \tau_{\text{ф}} \equiv \tau_0$  представляет собой потерю времени защитного действия [в сравне-

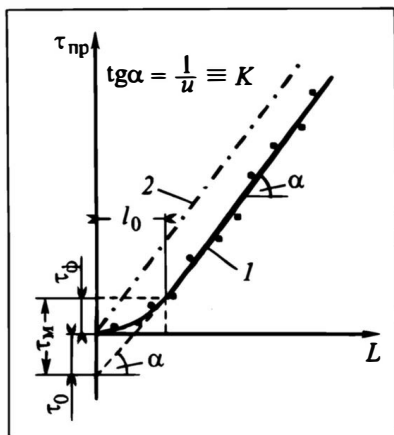


Рис. 14.15. Графическая интерпретация связи  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$ :

1 — кривая по экспериментальным точкам при определении связи  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$  (к расчету параметров уравнения Шилова — см. разд. 14.7.5), 2 — линия идеальной сорбции — уравнение (14.17)

нии с идеальной адсорбцией — см. уравнение (14.17)] и называется **потерянным временем**.

Наиболее часто соотношение (в) представляют в форме уравнения Шилова:

$$\tau_{\text{пр}} = KL - \tau_0. \quad (14.20)$$

Заметим, что чаще всего процесс адсорбции ведут при достаточно больших  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$ , так что роль второго слагаемого в правой части уравнения (14.20) не очень велика. Однако пренебрегать вычитаемым  $\tau_0$  не следует: ошибка может оказаться заметной (и кстати — это ошибка не “в запас”).

На рис. 14.15 представлена графическая интерпретация зависимости  $L$  и  $\tau_{\text{пр}}$ . *Линейный* участок кривой отвечает уравнению Шилова. *Отклонение от линейности* в областях малых  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$  соответствует *формированию фронта* на начальных стадиях адсорбции, завершающемуся в момент  $\tau_{\text{ф}}$ , когда протяженность фронта на участках, примыкающих к верхней границе слоя, равна  $l_0$ . Тангенс угла наклона прямой (разумеется, с учетом масштабов по осям координат) равен  $K$ ; отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением прямой в области  $\tau_{\text{пр}} < 0$ , дает  $\tau_0$ . Очевидно,  $\tau_0 + \tau_{\text{ф}} = Kl_0 = l_0/u \equiv \tau_{\text{м}}$ .

#### 14.7.4. Об экспериментальном определении параметров уравнения Шилова

Параметры уравнения (14.20):  $K$  и  $\tau_0$  могут быть найдены эмпирически. При этом эксперимент должен быть поставлен с *реальными* рабочими телами (сорбент, поток с ПК) и в *реальных* условиях (рабочие значения  $w$ ,  $y_0$  и др.). Измеряя для слоев сорбента различной высоты  $L$  время проскока  $\tau_{\text{пр}}$ , на график  $\tau_{\text{пр}} - L$  наносят точки сопряженных экспериментальных значений  $\tau_{\text{пр}}$  и  $L$  (см. рис. 14.15). Прямая, проведенная наилучшим образом (например, по методу наименьших квадратов) через точки на линейном участке зависимости  $\tau_{\text{пр}} - L$ , соответствует уравнению (14.20). Расположение прямой позволяет определить  $K = 1/u$  и  $\tau_0$  (см. разд. 14.7.3).

Особо следует подчеркнуть, что при изменении рабочих условий эксперимент необходимо провести заново, так как изменившимся условиям будут соответствовать иные значения параметров. Это обстоятельство приводит к необходимости разработки расчетных методов определения параметров  $K$  и  $\tau_0$  со следующими целями:

- установление влияния условий процесса адсорбции на параметры уравнения Шилова;
- корректировка параметров применительно к изменившимся рабочим условиям процесса;
- независимое (без эксперимента) определение (или хотя бы приближенная оценка) параметров уравнения.

#### 14.7.5. Расчетное определение параметров формулы Шилова

*Расчет скорости движения фронта и  
и коэффициента защитного действия  $K$*

Определение динамических характеристик системы ( $u$ ,  $K$ ) возможно с помощью материальных балансов. Такого рода балансы просты для массообменных аппаратов, функционирующих в *непрерывном* режиме. Если в первой фазе (поток ее —  $D$  кг/с) концентрация переносимого вещества понижается от  $y_1$  до  $y_2$ , то во второй ( $G$  кг/с) — повышается от  $x_1$  до  $x_2$ . Материальный баланс для аппарата в целом по потоку вещества в единицу времени из одной фазы в другую можно записать в виде (14.1):

$$M = D(y_1 - y_2) = G(x_2 - x_1). \quad (г)$$

В рассматриваемом случае мы имеем дело с *полунепрерывным* процессом; сведем его умозрительно к непрерывному. С этой целью рассмотрим положение зоны массопередачи (фронта сорбции) в произвольный момент времени  $\tau$ , отвечающий ограничению  $\tau_f \leq \tau \leq \tau_{пр}$ . Динамический характер полунепрерывного процесса отражается перемещением зоны сверху вниз со скоростью  $u$ . Закрепим систему координат в перемещающейся зоне массопередачи. Тогда *относительно этой системы координат* зона (фронт) неподвижна, а “поток сорбента” будет “двигаться” вверх через эту “неподвижную” зону со скоростью  $u$  (рис. 14.16). Поток газа, содержащего ПК, физически движется через слой сорбента сверху вниз с расчетной скоростью  $w$  или с истинной (точнее — с ее вертикальной составляющей)  $w_n^B = w/\varepsilon_0$ . Однако зона массопередачи “убегает” от потока со скоростью  $u$ . Поэтому относительно принятой системы координат в зону массопередачи поток будет входить со скоростью  $w_n^B - u$  (в подавляющем большинстве практичес-



Коэффициент защитного действия определяется по найденному значению  $u$ ; возможна и непосредственная его запись:

$$K \equiv \frac{1}{u} = \frac{1}{w} \left[ \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0) \frac{\rho_T}{\rho} \frac{x_0^p}{y_0} \right]. \quad (14.22)$$

Из анализа выражений (14.21) и (14.22) следует ряд выводов [частично они повторяют результаты анализа формулы (14.18)], позволяющих корректировать значения  $u$  и  $K$  при изменении условий процесса адсорбции.

Скорость движения фронта  $u$  прямо пропорциональна (а коэффициент защитного действия  $K$  обратно пропорционален) скорости потока  $w$  (объемному его расходу  $wf$ ), т.е. количеству ПК, подаваемому с газовым потоком в единицу времени. Скорость  $u$  возрастает с увеличением исходной концентрации ПК в потоке  $y_0$ , причем практически тоже прямо пропорционально, поскольку в знаменателе выражения (14.21) второе слагаемое (оно пропорционально количеству ПК в просветах между зернами сорбента) обычно много меньше первого (пропорционального количеству сорбированного ПК). Физическое влияние  $y_0$  аналогично влиянию  $w$ : увеличение  $y_0$  означает возрастание количества ПК, подаваемого в систему за единицу времени с потоком. Вместе с тем скорость движения фронта закономерно снижается (коэффициент  $K$  повышается) при увеличении сорбционной емкости сорбента  $x_0^p$ .

#### Оценка времени массопередачи $\tau_m$

Потерянное время  $\tau_0$ , входящее в уравнение Шилова (14.20), формируется на основе  $l_0$ ,  $\tau_f$  и является *кинетической* характеристикой, связанной с условиями (в том числе интенсивностью) массообмена в зоне массопередачи. Поэтому оно должно рассчитываться с использованием уравнения массообмена, включающего время массопередачи  $\tau_m$ . Как указано выше, строгий расчет требует весьма громоздкого математического аппарата (в настоящее время такие попытки еще не нашли достаточно точной реализации). Поэтому будем базироваться на упрощенном подходе к определению  $\tau_0$  на основе  $\tau_m$ , привлекая известные подходы к описанию массообмена в условиях внешней задачи. Отмеченные обстоятельства предопределяют:

— эмпирический характер некоторых величин, необходимых для нахождения  $\tau_m$  и  $\tau_0$ ;

— приближенность получаемых значений  $\tau_m$  и  $\tau_0$ .

Запишем количество адсорбата, поглощаемого зоной массопередачи при ее насыщении от  $x_n$  до  $x_0^p$ :

$$M_0'' = f_0(1 - \varepsilon_0)\rho_T(x_0^p - x_n), \quad (e)$$

причем  $f_0$  — объем зоны массопередачи,  $f_0(1 - \varepsilon_0)$  — объем сорбента в ней,  $f_0(1 - \varepsilon_0)\rho_T$  — масса сорбента в этой зоне.

Поскольку дальнейший анализ ведется в понятиях (терминах) *внешней задачи*, удобно представить  $M_0''$  на основе концентрации не адсорбата, а адсорбтива. Сделать это нетрудно с помощью соотношения (д):

$$f(1 - \varepsilon_0)\rho_T(x_0^p - x_n) = f\varepsilon_0\rho(y_0 - y_{пр}) \frac{w_n^B - u}{u}.$$

И тогда из (е)

$$M_0'' = l_0 f \rho \varepsilon_0 (y_0 - y_{пр}) \frac{w_n^B - u}{u}. \quad (\text{ж})$$

То же количество перенесенного ПК можно выразить на основе уравнения массообмена (см. разд. 10.4.4, 10.16.2, 14.6), записанного для зоны массопередачи с учетом продолжительности процесса в ней  $\tau_m$ :

$$M_0'' = k_v \rho l_0 f \Delta y_{ср} \tau_m. \quad (\text{з})$$

Здесь  $k_v \rho$  — объемный коэффициент массопередачи, учитывающий реальную интенсивность массопереноса ПК из потока газа в сорбент, т.е. подмену смешанной задачи массопередачи внешней (необходимость введения множителя  $\rho$  обоснована в разд. 10.4.4);  $\Delta y_{ср}$  — средняя движущая сила процесса в зоне массопередачи;  $\tau_m$  — время массообмена (он происходит только в зоне массопередачи), за которое фронт сорбции минует участок протяженностью  $l_0$ , где концентрация ПК в сорбенте изменяется от 0 (или от  $x_n$ ) до насыщения (практически до  $x_0^p$ ).

Поскольку принято, что на границах зоны массопередачи концентрация адсорбтива изменяется от  $y_0$  до  $y_{пр}$ , то в общем случае (см. разд. 10.8.3) для этой зоны

$$\Delta y_{ср} = \frac{y_0 - y_{пр}}{S_y}, \quad (\text{и})$$

где в знаменателе стоит число единиц переноса  $S_y$  по фазе  $y$  (т.е. по потоку сплошной среды).

Подставляя это значение  $\Delta y_{ср}$  в выражение (з), имеем

$$M_0'' = k_v \rho l_0 f \frac{y_0 - y_{пр}}{S_y} \tau_m. \quad (\text{к})$$

Приравнивая выражения (ж) и (к), получаем после сокращений и подстановки  $w_n^B \varepsilon_0 = w$ :

$$\tau_m = \frac{w - \varepsilon_0 u}{k_v u} S_y. \quad (14.23)$$

Из этой формулы следует, что  $\tau_m$  определенным образом связана с другими параметрами процесса:

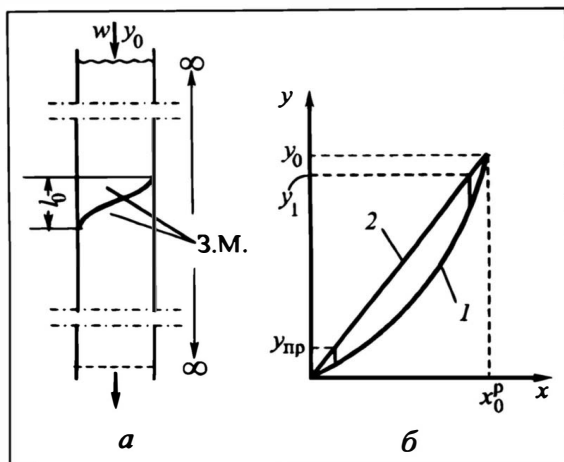


Рис. 14.17. К определению числа единиц переноса:

*а* — слой сорбента бесконечной высоты (З.М. — зона массопередачи), *б* — равновесная кривая (1) и рабочая линия процесса (2)

— уменьшается при увеличении интенсивности массообмена (при  $k_v \rightarrow \infty$  будет  $\tau_m \rightarrow 0$ , что соответствует идеальной адсорбции);

— не зависит от скорости  $w$  в плане влияния фрагмента формулы  $(w - \epsilon_0 u)/u$ , поскольку с изменением  $w$  пропорционально изменяется  $u$  (см. разд. 14.7.2); однако увеличение  $w$  может приводить к возрастанию  $k_v$ , и в этом плане  $w$  влияет на  $\tau_m$  (с ростом  $w$  возможно уменьшение  $\tau_m$ );

— зависит от  $S_y$ , и здесь требуется специальный анализ.

Число единиц переноса

$$S_y = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^p},$$

входящее в выражение для движущей силы в процессах массообмена типа сорбции, содержит  $y$  и  $y^p$  — сопряженную (рабочую) и равновесную (с  $x$ ) концентрации адсорбтива,  $y_2$  и  $y_1$  — рабочие концентрации адсорбтива на выходе газа из слоя и на входе в него. Для установления пределов интегрирования  $y_2$  и  $y_1$  применительно к зоне массопередачи рассмотрим слой сорбента бесконечной протяженности с мгновенным расположением фронта сорбции (зоны массопередачи) где-то в положении, доступном наблюдению (рис. 14.17). Для данных сорбента (будем для простоты считать его первоначально свежим) и газового потока с ПК располагаем линией равновесия 1, показанной на рис. 14.17,б. Рабочая линия 2 на этом рисунке построена из следующих соображений. На бесконечно удаленных нижних участках слоя сорбент не содержит ПК, газовый поток — тоже (поскольку весь ПК сорбируется на более верхних участках); поэтому точка сопряженных концентраций для бесконечно удаленных нижних сечений слоя имеет координаты  $y = 0$ ,  $x = 0$  (т.е. рабочая линия проходит через начало координат). На бесконечно удаленных верхних участках слоя сорбент полностью насыщен соответственно условиям равновесия (не только практически, но и теоретически: пока фронт сорбции дошел до рассматриваемого положения зоны

массопередачи, сорбция на бесконечно удаленных верхних участках продолжалась бесконечно долго); поэтому точка сопряженных концентраций для бесконечно удаленных верхних сечений слоя имеет равновесные координаты  $y = y_0$ ;  $x = x_0^P$ . Рабочая линия представляет собой отрезок, лежащий на прямой (поток сплошной среды  $D$  и "поток" сорбента через зону массопередачи  $G$  — постоянны), проходящей через указанные точки сопряженных концентраций.

Возвращаясь теперь к рассмотрению зоны массопередачи, установим нижний предел интегрирования, соответствующий выходу потока из зоны: согласно разд. 14.7.6, это — проскоковая концентрация  $y_2 = y_{пр}$ ; при этом пределе интегрирования движущая сила имеет определенное конечное значение, равное вертикальному отрезку между рабочей и равновесной линиями.

Сложнее ситуация с верхним пределом интегрирования  $y_1$ , соответствующим входу потока в зону массопередачи. Во всех предыдущих рассуждениях мы принимали  $y_1 = y_0$ ; такое представление, строго говоря, неоправданно:

— если бы во входном сечении зоны массопередачи концентрация ПК в сорбенте соответствовала полному насыщению  $x_0^P$ , а в потоке —  $y_0$ , то движущая сила в этом сечении  $y - y^P$  была бы равна нулю (знаменатель в  $S_y$  — тоже), так что  $S_y \rightarrow \infty$ ; это делало бы бессмысленным вычисление  $\tau_m$  по (14.23) и последующие операции с  $\tau_m$ ;

— равенство концентрации адсорбтива на входе в зону массопередачи исходной величине  $y_0$  означало бы, что все предыдущие (лежащие выше) слои сорбента полностью насыщены. Между тем реально сорбция происходит во времени, и для полного насыщения (для достижения в сорбенте концентрации  $x_0^P$ , равновесной с  $y_0$ ) требуются бесконечно большие время или поверхность контакта; такое можно представить для гипотетического слоя сорбента бесконечно большой высоты, но не для реального слоя ограниченной протяженности  $L$ . По этим причинам физически концентрация адсорбата на входе в зону массопередачи будет несколько ниже  $x_0^P$ , так что сорбция на входном участке в зону хотя и весьма медленно (из-за близости  $x$  к  $x_0^P$ ), но все же продолжается; значит,  $y_1 < y_0$  и разность  $y - y^P$  тоже не равна нулю.

Способ задания  $y_1$  в известной мере субъективен (произволен), фактически он определяется требуемой точностью представления о завершенности процесса сорбции на участках сорбента, расположенных выше зоны массопередачи. На практике иногда задают  $y_1 = (0,95 + 0,97)y_0$ , т.е. считают, что массообмен выше зоны массопередачи завершился на 95—97%. Резонно также, исходя из симметрии расчета (одинаковое отличие от предельных ситуаций на границах зон), принять  $y_1 = y_0 - y_{пр}$ . С этим допущением величина

$$S_y = \int_{y_{пр}}^{y_0 - y_{пр}} \frac{dy}{y - y^P}$$

может быть определена обычными графоаналитическими или численными методами. Далее по (14.23) рассчитывается  $\tau_m$ .

### Определение потеряннго времени $\tau_0$

Потерянное время  $\tau_0$  найдем на основе  $\tau_m$  из следующих соображений. В слой сорбента поступает неизменное количество ПК в единицу времени, поскольку скорость газового потока  $w$  и исходная концентрация адсорбтива в нем в ходе сорбции не изменяются. Пока время сорбции  $\tau \leq \tau_{пр}$ , весь ПК (с погрешностью, не превышающей малой величины  $y_{пр}$ ) улавливается слоем сорбента. Поэтому количество адсорбированного ПК пропорционально времени работы слоя сорбента.

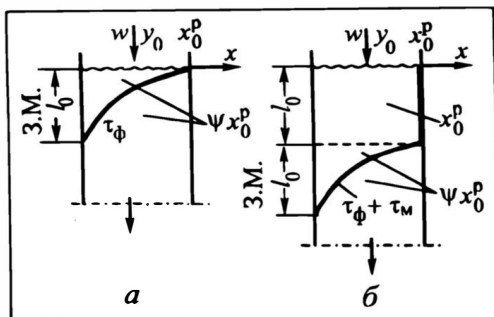


Рис. 14.18. К определению потеряннго времени.

Профили концентраций адсорбата в моменты времени  $\tau_\phi$  (а) и  $\tau_\phi + \tau_m$  (б)

Для определения  $\tau_0$  рассмотрим два момента времени, отсчитанных от начала процесса адсорбции и относящихся к начальным его стадиям:  $\tau_\phi$  и  $\tau_\phi + \tau_m$  (рис. 14.18).

К моменту  $\tau_\phi$  завершено формирование фронта, и зона массопередачи протяженностью  $l_0$  занимает верхнее положение (рис. 14.18,а). Количество ПК в слое сорбента (поперечное сечение адсорбера —  $f$ ) пропорционально  $\tau_\phi$  и равно произведению массы сорбента в зоне массопередачи  $l_0 f (1 - \epsilon_0) \rho_T$  на концентрацию ПК в нем  $\psi x_p^0$  (напомним:  $\psi$  — степень насыщения зоны массопередачи).

Спустя время  $\tau_m$  после завершения формирования фронта зона массопередачи переместится вниз на расстояние  $l_0$  и займет положение, показанное на рис. 14.18,б: верхний и нижний участки протяженностью по  $l_0$  каждый. Количество ПК в слое сорбента к этому моменту будет пропорционально  $(\tau_\phi + \tau_m)$  и равно сумме количеств ПК в *верхнем* (полностью насыщенном по условиям равновесия) участке и в следующем за ним *нижнем* (частично насыщенном — соответственно степени насыщения), т.е. в зоне массопередачи:  $l_0 f (1 - \epsilon_0) \rho_T x_p^0 + l_0 f (1 - \epsilon_0) \rho_T \psi x_p^0$ .

Запишем теперь сформулированное выше положение пропорциональности в форме соотношения масс сорбированного ПК за время  $\tau_\phi$  и  $\tau_\phi + \tau_m$ ; сократив числитель и знаменатель правой части на  $l_0 f (1 - \epsilon_0) \rho_T$ , имеем:

$$\frac{\tau_\phi}{\tau_\phi + \tau_m} = \frac{\psi x_p^0}{x_p^0 + \psi x_p^0} \quad (л)$$

Отсюда  $\tau_\phi = \tau_m \psi$ . Поскольку  $\tau_m = \tau_0 + \tau_\phi$  [см. разд. 14.7.3, формулу (в) и рис. 14.15], то

$$\tau_0 = \tau_m (1 - \psi). \quad (14.24)$$

Величина  $\psi$  уменьшается с ростом отношения  $y_0/y_{пр}$ . Поэтому на практике не следует стремиться к чрезмерно малым

величинам  $y_{\text{пр}}$ , выходящим за пределы экономических или экологических требований.

Физически  $\psi < 1$ , практически  $\psi < 0,5$ . Из опыта эксплуатации адсорберов известно, что чаще всего  $\psi$  находится в пределах 0,1—0,4. Оценить значение  $\psi$  можно с помощью полуэмпирических соотношений

$$\psi \approx 1/S_y; \quad \psi \approx 1 / \ln \left( \frac{y_0}{y_{\text{пр}}} \right), \quad (\text{м})$$

дающих неплохое согласие с экспериментом при  $y_0/y_{\text{пр}} \geq 10$  (такое соотношение характерно для подавляющего большинства реальных процессов полунепрерывной адсорбции). Первое из этих выражений точнее; оно, кроме того, удобно, так как значение  $S_y$  уже найдено в ходе оценки  $\tau_m$ . Сдерживающим моментом в его использовании является отчасти произвольное установление верхнего предела интегрирования при вычислении  $S_y$ . Второе выражение проще, оно наглядно высвечивает влияние  $y_{\text{пр}}$  на величину  $\psi$ .

---

Итак, при известных значениях  $u(K)$  и  $\tau_0$ , найденных для конкретных условий процесса, можно пользоваться уравнением Шилова для решения задач эксплуатации и проектирования в случае полунепрерывной адсорбции. Подчеркнем, что неточности (результат упрощающих допущений) при вычислении  $\tau_0$  практически не приводят к существенным погрешностям в расчетах  $\tau_{\text{пр}}$  (при известных  $L$ ) или  $L$  (при заданных  $\tau_{\text{пр}}$ ); ведь реально процесс проводится при достаточно больших  $\tau_{\text{пр}}$ , так что  $\tau_0$  в уравнении (14.20) обычно заметно меньше  $KL$ .

#### 14.7.6. Определение динамической емкости сорбента

Располагая приближенным значением  $\tau_m$ , можно с той же погрешностью оценить протяженность зоны массопередачи  $l_0 = u\tau_m$ , причем скорость движения фронта  $u$  рассчитана достаточно точно. Заметим, что уменьшение значения  $y_{\text{пр}}$  и приближение  $y_1$  к  $y_0$  повышает  $\tau_m$ , а с ним и  $l_0$ .

Динамическую емкость сорбента  $x_{\text{дин}}$  при известной статической ( $x_{\text{ст}} = x_0^p$ ) можно найти следующим образом. В завершающий момент процесса адсорбции ( $\tau = \tau_{\text{пр}}$ ) слой сорбента можно разделить на два участка (рис. 14.19): на основной (верхний) протяженностью  $L - l_0$ , где концентрация адсорбата  $x_0^p$  соответствует практически *полному насыщению* (равновесию с потоком исходной концентрации  $y_0$ ), и на нижний (зона массопередачи) протяженностью  $l_0$ , где *насыщение неполное* (на

Рис.14.19. К расчету динамической емкости сорбента.

На рисунке для наглядности прочерчен профиль концентраций адсорбтива в момент  $\tau_{\text{пр}}$

верхней границе зоны концентрация  $x_0^p$ ; на нижней —  $x_n$ , не исключено  $x_n = 0$ ). При этом степень насыщения нижнего участка поглощаемым компонентом равна  $\psi$ . Тогда средняя концентрация адсорбата на нижнем участке (в зоне массопередачи) составляет  $\psi x_0^p$ .

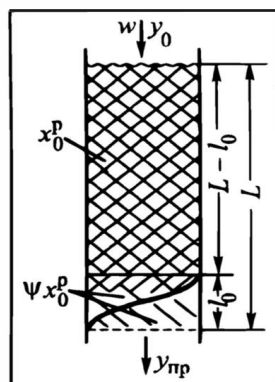
Среднюю концентрацию адсорбата во всем слое сорбента (т.е.  $x_{\text{дин}}$ ) найдем по аддитивности:

$$x_{\text{дин}} = \frac{(L - l_0)x_0^p + l_0\psi x_0^p}{L}, \quad (\text{н})$$

или после очевидных преобразований:

$$x_{\text{дин}} = x_0^p \left[ 1 - (1 - \psi) \frac{l_0}{L} \right]. \quad (14.25)$$

Из этой формулы следует, что  $x_{\text{дин}}$  возрастает с увеличением статической емкости: при прочих равных условиях предпочтительнее выбирать сорбент с большей  $x_0^p$ . Важно, что  $x_{\text{дин}}$  растет (приближается к  $x_0^p$ ) при повышении интенсивности массообмена (т.е. при уменьшении  $l_0$ ). В наиболее благоприятном случае  $l_0 = 0$  имеем  $x_{\text{дин}} = x_0^p$ , что отвечает идеальной полунепрерывной адсорбции. В неблагоприятных случаях, когда  $l_0$  приближается к  $L$ , имеем:  $x_{\text{дин}} \rightarrow \psi x_0^p$ . В реальных ситуациях  $0 < l_0/L < 1$ ; оценка  $l_0$  позволяет найти отношение  $l_0/L$  и далее  $x_{\text{дин}}$  по формуле (14.25). Наконец,  $x_{\text{дин}}$  возрастает при увеличении  $\psi$ . В наиболее неблагоприятном случае  $\psi = 0$  получается  $x_{\text{дин}} = x_0^p (1 - l_0/L)$ ; при неизвестной величине  $\psi$  такая оценка дает  $x_{\text{дин}}$  с погрешностью в сторону преуменьшения (т.е. с ошибкой “в запас”). Случай  $\psi \rightarrow 1$  практически невозможен в реальном процессе адсорбции; он отвечал бы идеальному процессу (здесь  $x_{\text{дин}} = x_0^p$ ).



#### 14.7.7. Расчет количества десорбируемого поглощенного компонента

На стадии десорбции выделяют ПК, поглощенный сорбентом в ходе адсорбции. Применительно к одному циклу (адсорбция—десорбция) количество  $M$  десорбированного ПК

нетрудно рассчитать, располагая значением  $x_{\text{дин}}$  и зная, до какой остаточной концентрации адсорбата (это начальная концентрация  $x_n$  для стадии адсорбции) ведется процесс десорбции. Из материального баланса по ПК в слое сорбента (способ его составления — очевиден) имеем:

$$M = Lf(1 - \varepsilon_0)\rho_T(x_{\text{дин}} - x_n). \quad (14.26)$$

Входящее в (14.26) поперечное сечение адсорбера  $f$  определяют из уравнения расхода  $V = fw$ , причем  $V = D/\rho$ . Расчетная скорость  $w$ , фигурирующая также в выражениях (14.21), (14.22), (14.23), при подаче газового потока в адсорбер *сверху* не ограничивается никакими физическими пределами, при подаче *снизу* — ограничена скоростью начала псевдоожижения (при *больших* скоростях слой должен быть зажат сверху какой-нибудь сеткой). Однако из экономических соображений скорость  $w$  выбирают небольшой, дабы не было высокого гидравлического сопротивления слоя, а с ним и значительных затрат на дутье (или на подачу жидкости). Обычно скорость потока составляет десятые доли метра в секунду при адсорбции из газовых смесей и на 1 — 2 порядка ниже — при адсорбции из жидкостей.

## ЛИТЕРАТУРА к главе 14

1. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
2. Гельперин Н.И., Аймштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. М.: Химия, 1967. 664 с.
3. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
6. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.
7. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). Л.: Химия, 1990. 384 с.

### СУШКА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сушка (высушивание) твердых материалов (сокращенно ТМ) состоит в удалении влаги (более или менее полном) из влажных материалов путем ее диффузии из твердого материала и испарения. Необходимость удаления влаги из материала может быть обусловлена разными причинами, например:

- влажный продукт может портиться при хранении, так как влага вредно воздействует на товарные свойства некоторых материалов: слеживание; смерзание в зимнее время; образование плесени (на поверхности пищевых и других продуктов);

- влажность полупродуктов может быть вредна на последующих стадиях их переработки: действовать как каталитический яд; ухудшать качество конечных продуктов (например, влага в волокнообразующих полимерах существенно снижает качество нити при продавливании расплавов полимеров через отверстия фильеры);

- перевозки высушенного материала потребителю, особенно на дальние расстояния, обходятся дешевле, нежели влажно-го — более тяжелого.

Сушке подвергают не только *твердые* влажные материалы; в химической и ряде смежных отраслей промышленности влагу нередко удаляют также из суспензий и растворов.

При большом содержании влаги в исходном материале частичное ее удаление возможно механическими методами — осаждением, фильтрацией, центрифугированием (см. начало гл. 5); экономически (по затратам энергии) они значительно выгоднее сушки и, где возможно, их следует применять. Однако достаточно полного удаления влаги с их помощью добиться не удастся, более глубокое удаление влаги требует использования сушки с большими затратами теплоты на испарение влаги.

Сушка влажных материалов — энергоемкий процесс: на удаление 1 кг влаги требуется затратить по крайней мере теплоту ее испарения (далее увидим, что обычно в 1,5—2,0 раза больше). В стране 12—13% топлива расходуется на высушивание твердых материалов. Чтобы осуществить процесс сушки с максимальной эффективностью, в том числе — с приемлемыми затратами и получением конечного продукта заданной влажности, необходимо знать физико-химические основы процесса,

представлять себе принципы работы сушильных аппаратов, владеть методами технологического расчета.

В химической технологии наиболее широко распространено высушивание материалов от *воды*. Поэтому в дальнейшем рассмотрение сушильных процессов строится на примере **обезвоживания** твердых материалов; переход к построению схемы процесса и к расчету удаления какой-либо *иной влаги* принципиальных затруднений не вызывает. Объектом последующего изложения являются в основном *непрерывные* процессы сушки: они более производительны, проще в управлении, позволяют получать стабильный конечный продукт.

Сушка твердых материалов — один из наиболее распространенных десорбционных процессов. Разработка методики ее расчета первоначально велась *вне связи* с технологическими расчетами других массообменных процессов. И по настоящее время материальные и тепловые расчеты, определение расходных показателей (то, что традиционно именуется **статикой сушки**) базируется на специфической основе, не используемой при рассмотрении других процессов переноса вещества, нередко даже с символикой, отличающейся от общепринятой в массообменных процессах. Такой подход сохраняется в известной степени потому, что в большинстве сушильных процессов речь идет о переносе *одного и того же вещества* — воды и сушильный агент *один и тот же* — воздух. Расчет **кинетических характеристик** процесса (здесь проблемы, связанные со скоростью и продолжительностью сушки) ведется на общей основе, изложенной в разд. 10.16.

Различают две группы методов сушки. Первая — **конвективные** методы — основана на контакте высушиваемого материала с потоком газа — **сушильного агента** (СА) и переносе теплоты от СА к ТМ, испарении влаги и переходе ее из ТМ в СА. При этом в качестве сушильного агента чаще всего используется нагретый воздух или топочные газы, реже — другие СА. На долю конвективных методов приходится свыше 90% промышленных сушильных процессов. В некоторых случаях материал не допускает длительного контакта с горячим СА — тогда используют иные методы сушки, объединяемые общим термином — **специальные**. Они отличаются от конвективных способами подвода теплоты на испарение влаги и характеризуются обычно повышенными энергетическими затратами и (или) сложностью аппаратного оформления. Применяются специальные методы сушки, как правило, в *малотоннажных* производствах для высушивания дорогостоящих ТМ, чаще всего — как вынужденная мера при неприемлемости конвективных методов (например, для **термолабильных** материалов). Специальные методы сушки нередко используют в пищевой и фармацевтической промышленности, вообще в биотехнологии.

Ниже рассмотрены устройство и принцип действия типовых сушильных аппаратов для конвективных и специальных методов сушки. Рассмотрение физико-химических основ и методов технологического расчета представлено в учебнике для *конвективной* сушки — наиболее распространенной в химической технологии и смежных с ней отраслях промышленности. Для знакомства с методами расчета *специальной* сушки следует обратиться к литературе\* по сушильным процессам.

## 15.1. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ СУШИЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Конструкции сушильных аппаратов (сушилок) крайне разнообразны. Можно назвать две основные причины такого разнообразия: различие в свойствах высушиваемых материалов и в постановке технологической задачи; недостаточные успехи проектировщиков в разработке единой оптимальной конструкции. В случае сушильных аппаратов определенно преобладает первая причина. Это является следствием широкого разнообразия определяющих факторов:

- **консистенция** высушиваемого исходного сырья (изделия; ленты; пленки; нити; зернистые материалы, хорошо и плохо сыпучие; пасты; суспензии и даже растворы);

- **размер и форма** ТМ (крупные и мелкие; сферические и близкие к ним либо сильно отличающиеся от шарообразных; драбленные, игольчатые, чешуйчатые и т.п.);

- **устойчивость к высоким температурам**: *стабильность* к очень высоким (на уровне топочных газов) или достаточно высоким температурам либо, наоборот, *термолабильность* и потому ограниченность температур при сушке;

- **виды связи влаги с материалом** и необходимая **глубина высушивания**;

- **скорость сушки** (существуют материалы, портящиеся при быстрой сушке);

- **механическая прочность** (устойчивость к сжатию и истиранию) и т.п.

Ниже приведены отдельные\*\* (наиболее распространенные и интересные в методическом отношении) сушильные аппараты и рассмотрены принципы их работы. Изложение ведется в соответствии с градацией методов сушки: конвективные сушилки; специальные сушилки.

---

\* См., например, [9, 10], менее детально [21].

\*\*Ряд других сушильных аппаратов рассмотрен в учебниках и монографиях [1, 2, 4, 6, 10, 15, 16, 19, 22].

### 15.1.1. Конвективные сушильные аппараты

На рис. 15.1 показан фрагмент **полочной (камерной) сушилки полунепрерывного действия**.

Высушиваемый ТМ (например, зернистый) размещают на полках 2, расположенных в камерах 4. Ниже и выше камер находятся воздушные короба 1: по нижнему подается горячий СА (1), по верхнему отводится СА (1) с парами влаги, выделившимися из ТМ. Равномерное распределение СА между полками в камере обеспечивается косыми перегородками 3, выравнивающими гидравлическое сопротивление движению сушильного агента; распределение потока СА между камерами обеспечивается поворотными заслонками 5.

Достоинство полочной сушилки — простота. Среди недостатков:

- периодичность действия и как следствие — **невысокая производительность**, в частности из-за затрат времени на извлечение полок из камер, выгрузку высушенного материала и загрузку новых порций влажного, возврат полок в камеру; этот недостаток частично устраняется в вагонеточном варианте: полки размещаются в вагонетках, и непродолжительная стадия разгрузки-загрузки заметна ускоряется — вагонетки с высушенным материалом вывозятся из камер, а туда ввозятся вагонетки с заблаговременно подготовленным влажным ТМ;

- **неравномерность сушки**: лучше высушиваются области ТМ (зерна, слои и т.п.), непосредственно соприкасающиеся с СА, хуже — внутренние зоны ТМ (скажем, зерна в глубине засыпки), не контактирующие или плохо контактирующие с потоком СА; это ухудшает качество продукта либо заставляет увеличивать продолжительность сушки (снижает производительность);

- **затраты теплоты на нагрев транспортных устройств**: полки, вагонетки вводятся в процесс холодными, а выводятся горячими; в технологических расчетах они будут трактоваться как **потери теплоты с транспортными приспособлениями  $Q_{тр}$** .

На рис. 15.2 показана **туннельная сушилка**.

В туннеле 4 находятся вагонетки 2 с полками 3, на которых размещается высушиваемый ТМ. Вагонетки медленно перемещаются по рельсам 6 (иногда — непрерывно, чаще — толчками), на рисунке — слева направо (стрелка с поперечной чертой на конце). Высушиваемый материал контактирует с потоком СА, подаваемым преимущественно противотоком к движению вагонеток (см. потоки СА 1 и 1), чтобы повысить глубину сушки ТМ и степень насыщения сушильного агента влагой. По мере сушки температура горячего (1) СА понижается; нередко по ходу движения СА ставят дополнительные нагреватели, повышающие его температуру. Вагонетки с ТМ вводятся в туннель и выводятся из него через шлюзы 1, ограниченные периодически открывающимися дверьми 5. Протяженность туннеля достигает десятков метров, в туннеле может одновременно находиться несколько десятков вагонеток.

Туннельные сушилки достаточно производительны, но весьма громоздки, занимают большие производственные площади. Для них, как и для полочных сушилок, характерны *нерав-*

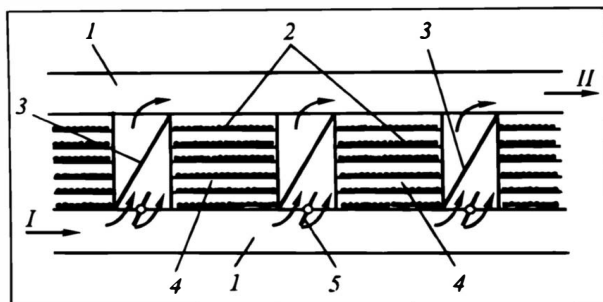


Рис. 15.1. Камерная (полочная) сушилка:

1 — газоходы, 2 — полки с ТМ, 3 — косые перегородки, 4 — камеры, 5 — поворотные заслонки;

I — горячий СА, II — отходящий СА

номерность сушки и значительные потери теплоты с транспортными приспособлениями.

На рис. 15.3,а представлена конструкция одной из конвейерных сушилок, применительно к сушке зернистых материалов ее чаще называют ленточной.

В сушильной камере 1 находится транспортирующее устройство — два вращающихся барабана 2, на которых натянута "бесконечная" лента 6. Исходный влажный ТМ из бункера 7 питателем 3 подается на ленту и перемещается по ней противотоком к потоку СА. В сушильной камере расположены пластины 4 и 5, направляющие ТМ на ленту и СА (I) в пространство над лентой.

Ленточная сушилка работает непрерывно, ее производительность достаточно высока. В приведенном варианте в сушилке нет *потерь теплоты с транспортными приспособлениями* (поскольку они целиком размещены внутри сушильной камеры). Однако *неравномерность сушки* здесь не устранена. Поэтому используют **многоленточные** сушилки, принцип работы которых ясен из рис.15.3,б. Эти сушилки дороже, но "**перетряхивание**" высушиваемого материала при его переходе с ленты на ленту существенно повышает равномерность сушки. Число последовательно расположенных лент в таких сушилках достигает десятка.

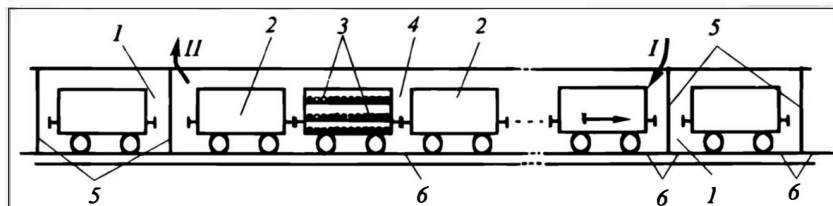


Рис. 15.2. Туннельная сушилка:

1 — шлюзы, 2 — вагонетка, 3 — полки с ТМ, 4 — туннель, 5 — шлюзовые двери, 6 — рельсы;

I — горячий СА, II — отходящий СА

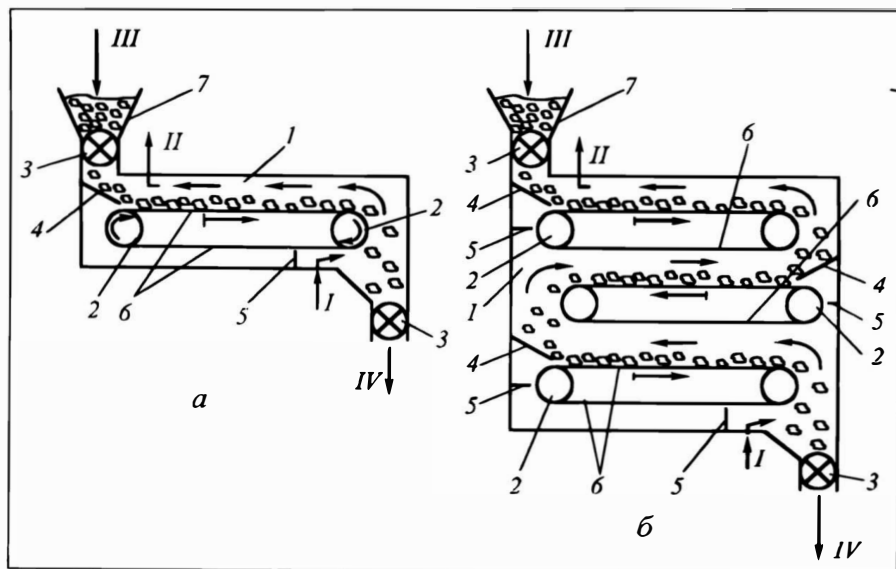


Рис. 15.3. Ленточные сушилки:

*а* — одноленточная сушилка, *б* — многоленточная сушилка;  
 1 — сушильная камера, 2 — вращающиеся барабаны, 3 — питатели, 4 — направляющие перегородки для ТМ, 5 — то же, для СА, 6 — ленты, 7 — загрузочный бункер;  
 I — горячий СА, II — отходящий СА, III — влажный ТМ, IV — высушенный ТМ

Во всех рассмотренных сушильных аппаратах СА контактирует с ТМ, проходя над слоем последнего. При такой организации процесса неравномерность сушки неизбежна. Движение СА сквозь слой высушиваемого ТМ с омыванием (в идеале) каждого отдельного зерна призвано существенно повысить равномерность, а значит и эффективность сушки. Примером здесь являются **шахтные сушилки** с **неподвижным** (полунепрерывный процесс) или с **движущимся** (непрерывный процесс) слоем высушиваемого ТМ и движением СА через слой. Эти сушилки просты, однако для них характерна заметная **поперечная неравномерность потока СА** (особенно в случае слипающихся материалов), так что неравномерности сушки избежать не удастся. Для этого необходимо использовать конструкции и режимы, в которых зерна (частицы) высушиваемого ТМ *отделены* одна от другой.

На рис. 15.4 изображена **барабанная сушилка**.

Основной ее элемент — цилиндрический барабан 1 (с отношением длины к диаметру на уровне 5—10, при этом диаметр может достигать до 3 м). На барабан надеты бандажы 2, опирающиеся на *опорные* ролики 6. Барабан, наклоненный к горизонту на 1—5°, приводится во вращение с помощью надетого на него зубчатого венца 13 и шестерни 7, соединенной с электродвигателем через редуктор, так что скорость (частота) вращения барабана 3—6 мин<sup>-1</sup>. Чтобы барабан не смещался вдоль оси, около одного из бандажей установлена пара *упорных* роли-

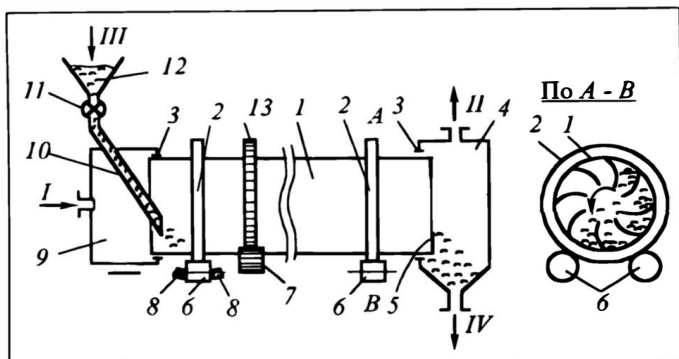


Рис. 15.4. Барабанная сушилка:

*а* — общий вид, *б* — сечение (по опорной станции);  
 1 — барабан, 2 — бандаж, 3 — уплотнения, 4 — приемная камера, 5 — подпорное кольцо, 6 — опорные ролики, 7 — шестерня, 8 — упорные ролики, 9 — дутьевая камера, 10 — стояк, 11 — питатель, 12 — бункер для исходного ТМ, 13 — зубчатый венец;  
*I* — горячий СА, *II* — газозвесь (в пылеулавливающих устройствах), *III* — исходный ТМ, *IV* — высушенный ТМ

ков 8. Влажный ТМ (*III*) подается (из бункера 12 питателем 11) с одного торца аппарата и отводится с другого в приемную камеру 4 и далее (*IV*) в сборник высушенного ТМ. Внутри барабана расположена насадка (на рис. 15.4,б показана наиболее простая — лопастная), она захватывает ТМ, поднимая его по мере вращения барабана. Падая с одного элемента насадки на другой (или просто просыпаясь сверху вниз), масса частиц пронизывается потоком СА. Для поддержания определенной степени заполнения барабана материалом (обычно порядка 20% по объему) на выходном торце устанавливается подпорное кольцо 5.

Горячий СА подается в барабан — нередко прямотоком через дутьевую камеру 9. Дело в том, что высушенный ТМ не всегда допускает контакт с горячим исходным воздухом, тем более с топочными газами, — из-за опасности разложения, размягчения, слипания и т.п. Между тем влажный исходный материал часто “не боится” такого контакта: при наличии свободной (см. разд. 15.2) влаги температура материала не может подняться выше 100 °С (при атмосферном давлении). Но при необходимости глубокой сушки материала (до малой остаточной влажности) и в случае достаточной устойчивости ТМ к высоким температурам предпочтительнее противоток СА и ТМ.

Запыленный газ из приемной камеры 4 отводится в пылеулавливающие устройства (циклоны, фильтры, электрофильтры, аппараты мокрой очистки — на рисунке не показаны). Дутьевая и приемная камеры снабжены уплотняющими устройствами 3, препятствующими контакту СА и окружающего барабан атмосферного пространства.

Достоинство сушильного барабана — в высокой производительности и надежности. Среди недостатков: громоздкость, большие производственные площади, шум, а также плохое использование рабочего объема сушилки.

Отличительная особенность сушилок с псевдоожиженным слоем состоит в широких возможностях эффективного высушивания материалов с разнообразными свойствами (от хорошо сыпучих зерен до растворов) и условиями процессов (высокие и умеренные температуры, непрерывные и полунепрерывные

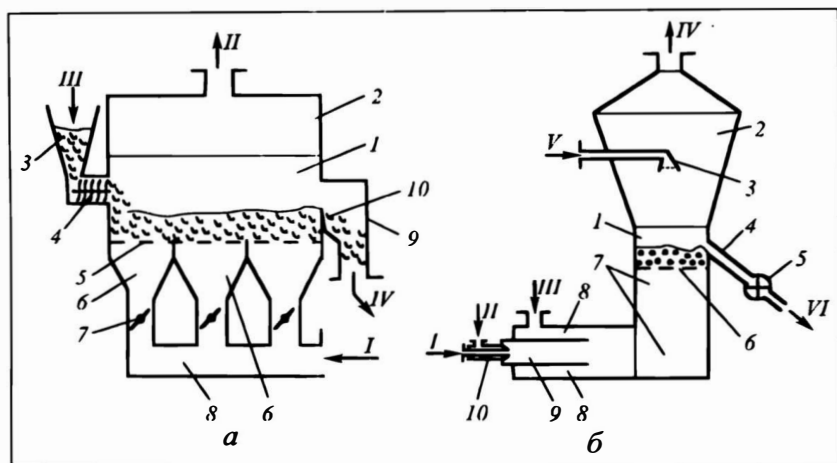


Рис.15.5. Сушилки с псевдоожиженным слоем:

*a* — аппарат для сушки зернистых материалов:

1 — сушильная камера, 2 — сепарационная зона, 3 — бункер исходного ТМ, 4 — шнековый питатель, 5 — газораспределительная решетка, 6 — дутьевые камеры, 7 — поворотные заслонки, 8 — газоход (коллектор), 9 — короб для вывода высушенного ТМ, 10 — сливной порог;

I — горячий СА, II — отработанный запыленный СА, III — исходный ТМ, IV — высушенный ТМ;

*б* — аппарат для обезвоживания растворов или суспензий:

1 — камера кипящего слоя, 2 — сепарационная зона, 3 — разбрызгиватель, 4 — труба для вывода ТМ, 5 — питатель, 6 — газораспределительное устройство, 7 — камера смешения, 8 — кольцевой канал, 9 — топка, 10 — форсунка;

I — топливо (газ, жидкость), II — воздух на сжигание, III — вторичный воздух, IV — пылегазовая смесь, V — раствор, суспензия, VI — высушенный ТМ

режимы, равномерная и пульсирующая подача СА и др.). Соответственно этим свойствам и условиям аппараты с псевдоожиженным слоем конструктивно оформляются по-разному. Во всех случаях в этих аппаратах СА служит оживающим агентом.

Особенностью и достоинством сушилок с псевдоожиженным слоем является *выравнивание температур* в объеме слоя, поскольку псевдоожиженный ТМ движется в сушилке в режиме, близком к идеальному перемешиванию. Это означает, что в основание слоя можно подавать СА с достаточно высокой температурой, но во всем его объеме температура может поддерживаться (если необходимо — с помощью теплообменных устройств в слое) на уровне, приемлемом для ТМ и необходимым для сушки — соответственно тепловому балансу.

На рис.15.5,*a* показана **прямоугольная сушильная камера 1** с находящейся над ней расширенной сепарационной зоной 2.

Исходный ТМ из бункера 3 подается (III) питателем 4 на псевдоожиженный слой (существуют варианты с подачей ТМ под уровень слоя). Сушильный агент поступает (I) в аппарат из коллектора 8 через дутьевые камеры 6; его подачу можно регулировать по зонам с помощью поворотных заслонок 7: нередко в

зону ввода влажного ТМ целесообразно (во избежание образования там застойных зон) подавать повышенное количество СА. Из аппарата отработанный СА отводится (II) к пылеулавливающим устройствам. Материал в псевдооживленном состоянии перемещается к выходу, "переливается" через порог 10 и по коробу 9 отводится (IV) в приемный бункер.

Иногда приходится сушить липкие материалы, плохо поддающиеся псевдооживлению, образующие каналы (через них газ проходит без достаточного контакта с ТМ — *байпас* в терминах структуры потока). Разрушению каналов способствует повышение скорости СА, но тогда возрастает унос ТМ. Поэтому для разрушения каналов непосредственно над решеткой 5 размещают механический побудитель (на рисунке отсутствует), например решетчатое устройство, разрушающее каналы и застойные зоны при своем возвратно-поступательном движении в горизонтальной плоскости и вовлекающее в псевдооживление весь зернистый материал.

На рис. 15.5,б представлен аппарат для обезвоживания растворов: в нем сочетаются процессы выпаривания и сушки. В топку 9 через форсунку 10 подается топливо (I) и первичный воздух (II) на его сжигание. Вторичный воздух (III) через кольцевой зазор 8 (для снижения потерь теплоты) поступает в камеру 7, где смешивается с газами из топки с целью понижения температуры до требуемой величины (обычно 500—700 °С); эта смесь служит исходным сушильным агентом. Через газораспределительное устройство 6 горячий СА поступает в находящийся в сушильной камере 1 псевдооживленный слой, образующийся при обезвоживании капель жидкости (или суспензии), подаваемой (V) в аппарат через разбрызгиватель 3. Существенно: капельная завеса над слоем значительно понижает унос мелочи с отходящим (IV) сушильным агентом, направляемым в систему пылеулавливания. Высушенный ТМ по опускной трубе 4 питателем 5 выводится (VI) из аппарата.

Конструкции сушилок с псевдооживленным слоем далеко не исчерпываются\* представленными на рис. 15.5. Существуют аппараты с подвижными газораспределительными решетками, устраняющими каналы и застойные зоны, они обеспечивают высокую поперечную равномерность потока СА. Для глубокой сушки применяют вертикальные последовательно секционированные аппараты с противотоком ТМ и СА (проблема здесь в организации регулируемого перетока материала из секции в секцию). Используют конические аппараты — для них характерна направленная циркуляция ТМ в объеме слоя. Существуют аппараты с псевдооживленным слоем нагретых частиц: при соприкосновении с ними влажного материала последний теряет влагу. Наконец, техника псевдооживления применяется для сушки в комбинации с другими способами обезвоживания.

При рациональной организации движения ТМ интенсивность массообмена в псевдооживленном слое в расчете на единицу рабочего объема на порядок и более выше, чем в барабанных и некоторых других сушилках.

Встречаются дисперсные материалы, плохо поддающиеся псевдооживлению даже в сухом состоянии; это относится, например, к материалам с пластинчатой, игольчатой и некоторой

---

\* См. [2, 10, 12, 16].

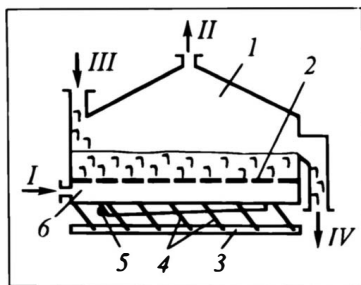


Рис. 15.6. Виброаэросушилка:

1 — сушильная камера, 2 — газораспределительная решетка, 3 — основание, 4 — амортизирующие пружины, 5 — вибропривод, 6 — дутьевая камера;

I — горячий СА, II — отходящий СА, III — исходный ТМ, IV — высушенный ТМ

другой формой зерен (скажем, пшеница). В этом случае прибегают к ряду модификаций псевдоожижения (кстати, они пригодны и для хорошо псевдоожижаемых

ТМ) — см. ниже.

На рис. 15.6 изображена схема виброаэросушилки.

Горячий СА через дутьевую коробку 6 и решетку 2 поступает (I) в сушильную камеру 1 аппарата, в которой исходный влажный ТМ (III) транспортируется (слоем) вдоль газораспределительной решетки 2 и в высушенном состоянии выводится (IV) из камеры. Горячий воздух (СА) подают в сушильную камеру в количестве, недостаточном для псевдоожижения, — это позволяет существенно уменьшить унос пыли с отработанным СА (II). Дополнительная (недостающая) энергия для псевдоожижения ТМ подводится к слою за счет механической вибрации: системы пружин-амортизаторов 4 (они соединяют сушильный аппарат 1 с неподвижным основанием 3) и вибратора 5. Вибропсевдоожижению (в присутствии газового потока и в его отсутствие) подвержены ТМ с различной формой частиц.

Механическое воздействие на слой способствует разрушению каналов и застойных зон, препятствует комкованию ТМ — все это расширяет возможный диапазон использования вибросушилок. Недостатки: усложнение аппарата, небезвредные механические воздействия на его узлы, быстрое гашение вибрации в псевдоожиженном слое (т.е. необходимость работы с весьма тонкими слоями).

На рис. 15.7,а показана коническая аэрофонтанная сушилка.

Исходный ТМ подается (III) из бункера 3 питателем 4 в трубопровод, где подхватывается потоком (I) сушильного агента и пневмотранспортом вносится в сушильную камеру 1. В ней устанавливается направленная циркуляция ТМ: восходящий пневмотранспорт в относительно узком центральном канале (и фонтан над ним), нисходящий движущийся слой у стенок камеры, иногда еще — псевдоожиженный слой в кольцевом пространстве между этими зонами. Отработанный СА выводится (II) из сушилки к пылеулавливающим устройствам, ТМ выводится (IV) через наклонную трубу 5 и питатель 4. В некоторых конструкциях аэрофонтанных сушилок в основании конуса устанавливают газораспределительные решетки; тогда влажный ТМ подают непосредственно в сушильную камеру — в зону движущегося слоя.

В аэрофонтанных сушилках сравнительно крупные зерна (размером несколько миллиметров) вовлекаются в достаточно интенсивное движение при умеренных расходах СА (псевдоожижение потребовало бы чрезмерно высоких его расходов). Причина: площадь поперечного сечения центрального канала много меньше площади сечения аппарата над фонтани-

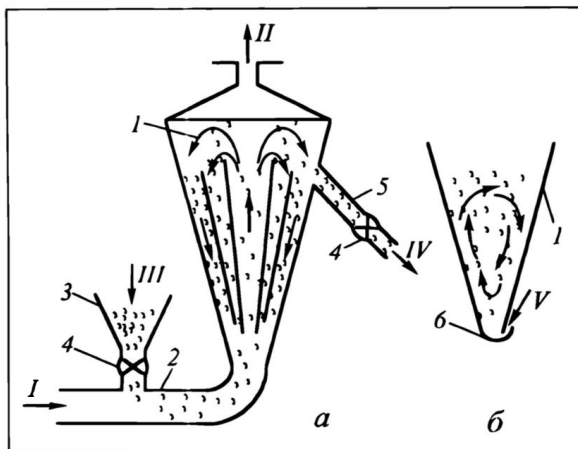


Рис. 15.7. Аэрофонтанные сушилки:

*а* — коническая, *б* — призматическая;  
 1 — сушильная камера, 2 — воздухопровод, 3 — бункер исходного ТМ, 4 — питатель, 5 — опускная труба, 6 — щелевой ввод газа или газовзвеси;  
 I — горячий СА, II — отходящий СА, III — исходный ТМ, IV — высушенный ТМ, V — горячий СА или газовзвесь его с исходным ТМ

рующим слоем. Значит, для восходящего транспорта зерен в канале потребуются приемлемые расходы СА, так как его скорость в канале значительно выше, чем над слоем. По этим же причинам в аэрофонтанных сушилках возможна работа с полидисперсными материалами, причем — без существенного уноса мелочи (пыли).

Аэрофонтанная сушилка обычно близка к аппаратам идеального перемешивания. Дело в том, что продолжительность одного оборота зерна (т.е. цикла "восходящий пневмотранспорт в канале — нисходящее движение у стенок — восходящий пневмотранспорт в канале"), как правило, значительно меньше среднего времени пребывания зерна в фонтанирующем слое.

Аэрофонтанная сушка может быть организована в **цилиндроконическом** варианте, а также в призматическом аппарате. Схематически (без узлов питания и вывода ТМ) **призматическая сушилка** с щелевым вводом СА (или СА, несущего исходный ТМ) показана на рис. 15.7,б.

Для удаления свободной влаги в химической и фармацевтической промышленности широко используются **пневмотранспортные сушилки** (иначе — **трубы-сушилки**) (рис. 15.8).

Горячий воздух (*I*), движущийся со скоростью, превышающей скорость витания твердых частиц  $w_v$ , подхватывает мелкоизмельченный ТМ, опускающийся (*II*) по наклонной трубе 9. Высушивание происходит при движении (*II*) газовзвеси по трубе 1. Далее газовзвесь попадает в расширительную камеру 2, откуда ТМ по наклонной трубе 3 движется совместно с воздухом в циклон 4 и далее

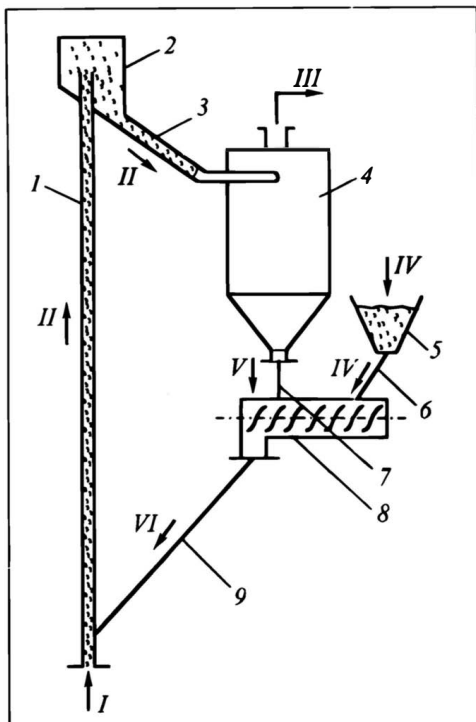


Рис. 15.8. Пневмотранспортная сушилка:

1 — пневмотранспортная труба, 2 — распределительная камера, 3 — наклонная труба, 4 — циклон, 5 — бункер исходного ТМ, 6, 7, 9 — транспортные трубы, 8 — шнековый питатель-транспортёр;

I — горячий СА, II — газозвесь, III — отходящий запыленный СА, IV — исходный ТМ, V — возврат недостаточно высушенного ТМ, VI — смесь исходного и возвращаемого ТМ

(III) — на мультициклоны и фильтры (на схеме не показаны) для отделения высушенных твердых частиц. Осевшие в циклоне 4 более крупные частицы выводятся (V) из него и могут быть собраны в приемнике высушенного материала. Однако часто (такой случай и представлен на рисунке) эти крупные частицы (или агломераты мелких частиц) оказываются не высушенными до приемлемой остаточной влажности; тогда их по стоякам 7 и 9 возвращают в трубу-сушилку, присоединяя к потоку (IV) исходного влажного материала из бункера 5.

Скорость газа в пневмотранспортной сушилке обычно находится в диапазоне 10—30 м/с. Почти с такой же скоростью (отставая на величину  $w_B$ ) движутся твердые частицы. Поэтому время их пребывания в трубе 1 (ее высота чаще всего — несколько метров) исчисляется долями секунды (редко превышает 1 с). За столь короткое время частица может потерять влагу, но не успевает “испортиться”, даже если температура СА относительно высока, а материал — термолабилен. К недостаткам пневмотранспортных сушилок относится малая степень насыщения СА влагой, а потому повышенный его расход. Кроме того, возникает сопутствующая проблема, связанная со статическим электричеством, возникающим при соударении частиц со стенками трубы (здесь необходимы меры, препятствующие его накоплению: заземление узлов сушилки и т.п.).

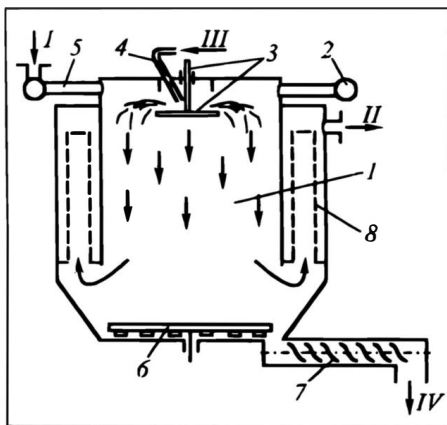
Рассмотрение конвективных аппаратов завершим **распылительной** сушилкой, используемой для обезвоживания растворов и суспензий (рис. 15.9).

Раствор (суспензия) подается (III) по трубе 4 на быстро вращающийся диск 3, дробящий жидкостный поток и разбрызгивающий капли. Они падают в широкой (иногда диаметром до десятка метров) сушильной камере 1, куда подается

Рис. 15.9. Распылительная сушилка:

1 — сушильная камера, 2 — коллектор СА, 3 — вал с диском, 4 — трубка для подачи раствора (сuspензии), 5 — вводы СА по окружности аппарата, 6 — гребковое устройство, 7 — шнек. 8 — фильтры;

*I* — горячий СА, *II* — отходящий СА, *III* — раствор или сuspензия, *IV* — высушенный ТМ



(*I*) из коллектора 2 по нескольким (по окружности камеры 1) вводам 5 горячий СА. Высушенный сыпучий ТМ транспортируется медленно вращающимся гребковым устройством 6 к отверстию вывода, откуда с помощью шнекового питателя 7 выводится (*IV*) из сушилки. Отработанный СА, несущий мелкую пыль ТМ, проходит через фильтры 8, расположенные в кольцевом пространстве аппарата, и выводится (*II*) из него. Уловленный в фильтрах материал собирается и присоединяется к основному потоку *IV* высушенного ТМ.

В распылительных сушилках тоже невелико время контакта ТМ с горячим СА, и потому их также можно использовать для сушки термолabileльных материалов. Для распылительных сушилок, как и для пневмотранспортных, характерны высокие расходы СА.

### 15.1.2. Специальные сушильные аппараты

Использование специальных сушилок связано, как правило, со специфическими свойствами высушиваемых материалов, в первую очередь — с их термолabileльностью либо нежелательностью контакта с кислородом воздуха. Поэтому для получения качественного продукта технологи вынуждены идти на повышенные энергозатраты и использовать сложное оборудование — это характерно для специальных сушилок. Ниже рассмотрены устройство и принцип работы лишь отдельных специальных сушильных аппаратов.

На рис. 15.10 демонстрируются **контактные сушилки**. Теплота на удаление влаги здесь передается за счет непосредственного контакта высушиваемых материалов с горячими поверхностями.

На рис. 15.10,а показана **плочная контактная сушилка** (в простейшем варианте — **вакуум-сушильный шкаф**), где ТМ лежит на противнях 2, положенных на поверхности 3, обогреваемые теплоносителем *II* (паром, горячей водой). Для понижения температуры процесса в сушильной камере 1 создается вакуум: смесь воздуха и водяных паров отводится (*I*) через конденсатор к вакуум-наосу. Эти сушилки характеризуются низкой производительностью: необходимо немало времени для создания вакуума и прогрева материала (его теплопроводность чаще всего невелика), а также на загрузку и выгрузку ТМ. Вакуум-сушильные шкафы достаточно широко применяются в лабораториях и малотоннажных производствах.

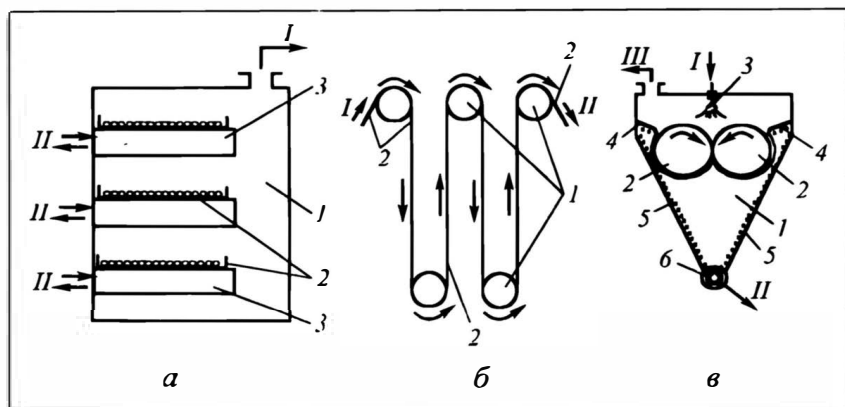


Рис. 15.10. Контактные сушилки:

*а* — вакуум-сушильный шкаф: 1 — сушильная камера, 2 — полки с ТМ, 3 — обогревающие поверхности; I — водяные пары, II — теплоноситель;

*б* — цилиндрическая сушилка (фрагмент, схема): 1 — вращающиеся обогреваемые цилиндры, 2 — движущаяся лента; I — влажная лента (пленка, ткань, нить), II — высушенная лента;

*в* — двухвальцовая сушилка: 1 — сушильная камера, 2 — обогреваемые вращающиеся валцы, 3 — устройство подвода и распределения жидкости, 4 — ножи, 5 — наклонные стенки, 6 — шнек; I — исходный раствор (суспензия), II — высушенный ТМ, III — вывод водяных паров

На рис. 15.10,б схематически показан фрагмент **цилиндрической** контактной сушилки, предназначенной для сушки пленок, лент, тканей, бумаги, нитей. Основной рабочий орган — вращающиеся цилиндрические барабаны 1, обогреваемые внутри каким-либо горячим теплоносителем. Эти барабаны приводят в движение ленту 2, которая попеременно контактирует с горячей поверхностью то одной, то другой стороной — происходит ее высушивание от исходного состояния (вход I) до конечного (выход II).

На рис. 15.10,в дана схема **двухвальцово**й контактной сушилки. Исходные раствор или суспензия (I) разбрызгиваются с помощью устройства 3 (в других конструкциях — просто подается по трубе в зоне устройства 3) на поверхность валков 2, обогреваемых изнутри. Валки медленно вращаются навстречу друг другу, жидкость смачивает горячую наружную поверхность валков, получает от нее теплоту и обезвоживается. Образовавшаяся пленка высушенного материала срезается ножами 4 и по наклонным стенкам 5 перемещается в нижнюю часть аппарата, откуда ТМ шнековым питателем 6 выводится из сушилки в приемник. Сушилка может работать под атмосферным давлением и под вакуумом. В последнем случае паровоздушная смесь отводится (III) через конденсатор к вакуум-насосу.

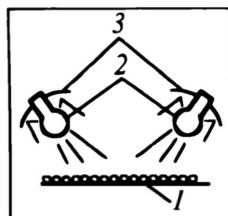
Заметим: в контактных сушилках теплота в идеале расходуется только на испарение влаги (реально, конечно, и на потери в окружающую среду) — в отличие от конвективных сушилок, где соизмеримое количество теплоты расходуется еще и на подогрев СА. К недостаткам контактных сушилок относятся ограничения в температуре горячей поверхности (при сушке термолабильных материалов), возможная неплотность прилегания высушиваемого материала к этой поверхности, длитель-

Рис. 15.11. Схема терморadiационной сушилки:

1 — поверхность с высушиваемым ТМ, 2 — ТЭН'ы, 3 — отражатели

ность прогрева малотеплопроводных материалов, а также высокая металлоемкость большинства контактных сушилок.

Рис. 15.11 иллюстрирует принцип работы терморadiационной сушилки.



Рабочий орган — излучатели 2, работающие в диапазоне инфракрасного (теплого) излучения. Оно направляется (непосредственно от излучателей 2 и с помощью отражателей 3) на ТМ, находящийся на поверхности 1. Применение лампы в качестве излучателя приводит к образованию на поверхности материала светового пятна с неравномерной интенсивностью теплового потока. Поэтому предпочтительнее использование трубчатых электронагревателей (ТЭН'ов): внутри цилиндрических труб — спираль из нихрома или какого-нибудь другого материала с высоким электрическим сопротивлением; изоляция от стенок трубы обеспечивается наполнителем — электроизолятором (кварцевый песок,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и т.п.). ТЭН'ы дают более равномерные *полосы* тепловых потоков. Существуют и другие способы организации направленного ИК-излучения (электронагрев керамических блоков; обогрев излучателей газовым пламенем).

Поверхность 1 может представлять собой ленту конвейера, тогда процесс можно проводить как *непрерывный*. Возможно также движение высушиваемого материала по наклонным плоскостям с излучателем над ними.

Особенность терморadiационной сушилки — *слабая проникаемость излучения* вглубь высушиваемого материала. Поэтому их чаще всего применяют для термического воздействия (высушивания) на поверхностную влагу и тонкие прослойки сыпучих материалов. Терморadiационные сушилки достаточно производительны и компактны, однако их энергетические характеристики весьма неблагоприятны: затраты энергии в 3—4 раза превышают теплоту испарения жидкости.

Сушка **токамаи высокой частоты** представлена на рис. 15.12, причем на виде (а) иллюстрируется принцип ее работы.

Между обкладками конденсатора 2, присоединенными к электрогенератору высокой частоты 3, находится зона высушиваемого материала 1. Пусть в данный момент времени верхняя пластина конденсатора заряжена положительно, нижняя — отрицательно. Тогда соответствующим образом ориентируются полярные молекулы материала и влаги. Спустя малый промежуток времени (порядка  $10^{-4}$  с) заряд пластин изменяется на противоположный, вслед за этим происходит переориентация молекул. В результате многократной переориентации молекул в единицу времени происходит тепловыделение, причем достаточно равномерное по объему твердого материала. За счет этой теплоты влага удаляется из материала.

На рис. 15.12,б демонстрируется работа сушильной установки, сконструированной по принципу ленточной сушилки. Отличительная особенность здесь — отсутствие СА и наличие обкладок конденсатора. Потоки и основные узлы ясны из рисунка (разумеется, предусмотрен и отвод водяных паров — на рисунке не показан).

В заключение — **сублимационная сушилка** (рис. 15.13). Смысл процесса — в замораживании влаги и возгонке льда без

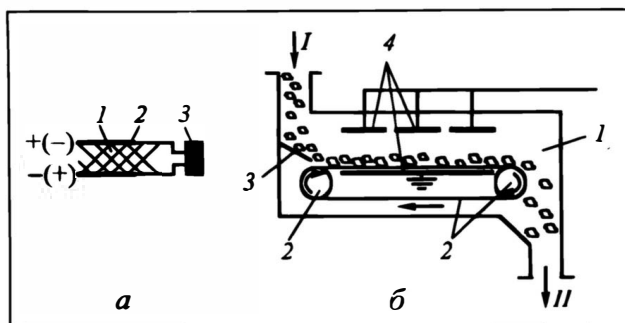


Рис. 15.12. Сушка токами высокой частоты:

*а* — к принципу работы: 1 — зона высушиваемого ТМ, 2 — обкладки (пластины) конденсатора, 3 — генератор высокой частоты;

*б* — схема сушилки: 1 — сушильная камера, 2 — лента конвейера и вращающиеся барабаны, 3 — направляющая плоскость, 4 — пластины конденсатора; *I* — исходный ТМ, *II* — высушенный ТМ

перевода в жидкое состояние. Метод особенно актуален для лекарственных препаратов и ряда пищевых продуктов, отличающихся высокой чувствительностью к повышению температуры.

Чтобы обеспечить сублимацию льда без его таяния, необходимо вести процесс сушки в весьма глубоком вакууме (остаточное давление на уровне 5–200 Па). В сушильной камере 1 располагаются обогреваемые (часто — теплой водой *III–IV*) полости 2, на которых размещают противни 3 с замороженным высушиваемым материалом. Температуру сублимации при указанном давлении удастся выдержать в пределах 15–50 °С ниже нуля. Водяные пары отводятся (*I*) через конденсатор 4, охлаждаемый (*V, VI*) низкотемпературным хладагентом (например, рассолом — см. разд. 21.2.7); сконденсировавшаяся влага отводится (*II*) из аппарата. Вакуум создается и поддерживается вакуум-насосом 5; вакуумируемые газы выбрасываются в атмосферу.

Затраты теплоты в сублимационной сушилке невелики, тем более что используется сравнительно дешевый теплоноситель, да еще низкого потенциала — теплая вода. Основные энергетические

затраты приходится на вакуумирование (поскольку вакуум — достаточно глубокий) и холод в конденсаторе.

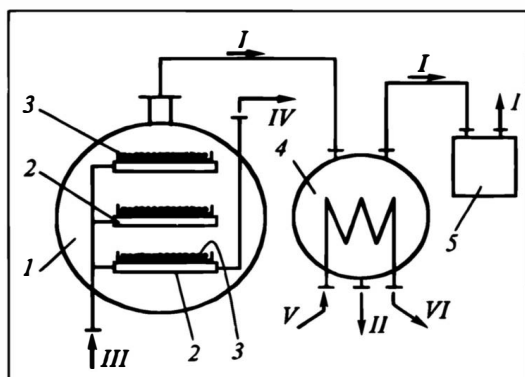


Рис. 15.13. Сушка с замораживанием влаги и сублимацией льда:

1 — сушильная камера, 2 — обогреваемые полости, 3 — противни с высушиваемым ТМ, 4 — конденсатор, 5 — вакуум-насос;

*I* — паровоздушная смесь, *II* — конденсат, *III, IV* — теплая вода (теплоноситель), *V, VI* — хладагент

## 15.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ

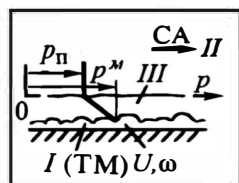
### 15.2.1. Условие сушки

Рассмотрим в общем плане конвективную сушку материала, расположенного на некоторой поверхности (рис. 15.14). Влажность ТМ будем обозначать символами  $\omega$  или  $U$  (см. разд. 15.2.3). Над материалом движется поток сушильного агента, парциальное давление паров влаги в нем равно  $p_{\text{п}}$ . Он отдает материалу теплоту, за счет которой испаряется влага, переходящая в поток СА. Непосредственно над влажным ТМ давление паров влаги равновесно с ее концентрацией в материале ( $\omega$ ,  $U$ ) и составляет\*  $p^{\text{м}}$ . Выделим в потоке СА модельный пограничный слой *III* — в нем происходит падение концентрации влаги от равновесного значения  $p^{\text{м}}$  до величины  $p_{\text{п}}$ , характерной для ядра потока СА. Разность  $p^{\text{м}} - p_{\text{п}}$  может трактоваться как одно из выражений движущей силы процесса сушки. В зависимости от знака этой движущей силы (или, что то же самое, знака равенства-неравенства  $p^{\text{м}} \gtrless p_{\text{п}}$ ) перенос влаги может идти от ТМ к СА или в обратном направлении.

Если  $p^{\text{м}} > p_{\text{п}}$ ,  $p^{\text{м}} - p_{\text{п}} > 0$ , то происходит высушивание влажного материала — этот процесс составляет предмет рассмотрения в настоящей главе, а само неравенство есть **условие сушки**.

Рис. 15.14. Условие сушки:

*I* — высушиваемый твердый материал, *II* — сушильный агент, *III* — пограничная пленка в потоке сушильного агента над твердым материалом



Если  $p^{\text{м}} < p_{\text{п}}$ ,  $p_{\text{п}} - p^{\text{м}} > 0$ , то происходит адсорбция влаги из СА и увлажнение ТМ. Этот процесс, обратный сушке ТМ, имеет вполне определенный технологический смысл: **осушка газов**. Его основы рассмотрены в гл. 14.

Случай  $p^{\text{м}} = p_{\text{п}}$ ,  $p^{\text{м}} - p_{\text{п}} = 0$  означает **динамическое равновесие** влаги в системе ТМ—СА, процесс межфазного переноса влаги в целом не идет.

\* Индекс “м”, традиционно используемый при рассмотрении процессов сушки, означает “непосредственно над материалом”; он абсолютно идентичен верхнему индексу “р”, обозначающему “равновесный” при изучении других массообменных процессов.

Из изложенного следует, что для процесса сушки ТМ необходимо создать и поддерживать в технологическом аппарате условие  $p^м > p_n$ .

---

В дальнейшем нам придется оперировать величинами с указанием их принадлежности к определенному рабочему телу. В целях сокращения записи введем следующие обозначения: АСВ — абсолютно сухой воздух, вл.В — влажный воздух, СМ — сухой материал, вл.М — влажный материал, Вл — влага, уд.Вл — удаляемая (удаленная) влага.

### 15.2.2. Свойства влажного воздуха

Последующее изложение ведется применительно к использованию воздуха в качестве СА (переход к другому газу, как будет показано ниже, затруднений не вызывает).

Воздух трактуется как смесь его абсолютно сухой части и содержащихся в нем водяных паров. Поэтому общее давление воздуха  $B$ , согласно закону Дальтона, есть сумма парциальных давлений сухой его части  $p_v$  и водяных паров  $p_n$ :

$$B = p_v + p_n. \quad (a)$$

На практике чаще всего конвективная сушка ведется под атмосферным давлением, так что для европейской части страны в среднем  $B \cong 750 \text{ мм рт.ст.} = 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ б (бар)}$ .

Величина  $p_n$  может изменяться от нуля (абсолютно сухой воздух или другой СА) до максимально возможного значения  $p_n$ , отвечающего **давлению насыщенных паров** при данной температуре СА.

При  $p_n > p_n$  (пересыщенные пары) система нестабильна; при каком-либо небольшом возмущении избыток влаги выпадает в виде конденсата, а в газовой фазе устанавливается равенство  $p_n = p_n$ .

Значения  $p_n$  в зависимости от температуры приводятся в таблицах насыщенных паров.

#### *Концентрация влаги в воздухе*

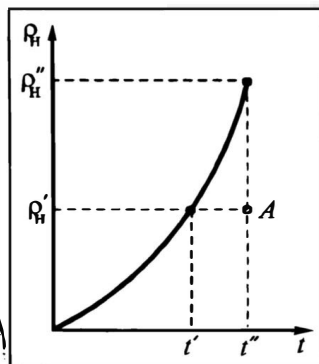
Концентрация влаги в воздухе может быть представлена в форме **абсолютной влажности**  $\rho_n$ , выражаемой количеством водяных паров (ВП) в  $1 \text{ м}^3$  влажного воздуха:  $\text{кг ВП/м}^3$ . Очевидно (это ясно и из размерности)  $\rho_n$  есть *плотность* водяных паров при их парциальном давлении  $p_n$ . Естественно, в том же  $1 \text{ м}^3$  при своем парциальном давлении  $p_v$  находится и **абсолютно сухая часть воздуха** (далее обозначено АСВ) — его плотность  $\rho_v$ .

Рис. 15.15. Влияние температуры на абсолютную влажность в насыщенном состоянии

Величина  $\rho_{\text{п}}$  может изменяться от нуля (когда воздух не содержит водяных паров) до максимально возможного значения  $\rho_{\text{н}}$ , отвечающего насыщению воздуха водяными парами при данной температуре:

$$0 \leq \rho_{\text{п}} \leq \rho_{\text{н}}. \quad (б)$$

Состояние  $\rho_{\text{п}} > \rho_{\text{н}}$  неустойчиво: избыточная сверх  $\rho_{\text{н}}$  влага выпадает в виде конденсата.



Значения  $\rho_{\text{н}}$  при различных температурах приводятся в справочниках. Изменение  $\rho_{\text{н}}$  с температурой, соответственно уравнению Клапейрона—Клаузиуса, носит экспоненциальный характер; качественно оно иллюстрируется на рис. 15.15. Для  $t'' > t'$  характерно  $\rho_{\text{н}}'' > \rho_{\text{н}}'$ . Пусть температуре  $t'$  отвечает максимальная абсолютная влажность  $\rho_{\text{н}}'$ ; очевидно, что при температуре  $t''$  эта влага (точка A) находится в *перегретом* состоянии (относительно температуры своего насыщения  $t'$ ). Пусть температуре  $t''$  отвечает максимальная абсолютная влажность  $\rho_{\text{н}}''$ ; очевидно, что эта влага (точка A) при любой температуре  $t < t''$  (в том числе и при  $t'$ ) будет находиться в *ненасыщенном* состоянии (относительно абсолютной влажности при насыщении  $\rho_{\text{н}}''$ ). Таким образом, *ненасыщенные пары — перегреты*.

Использование абсолютной влажности не вполне наглядно, поскольку по названной цифре  $\rho_{\text{п}}$  трудно судить о близости системы ВП—АСВ к насыщению. Поэтому вводится понятие о **степени насыщения**  $\varphi$ , называемой **относительной влажностью** воздуха:

$$\varphi \equiv \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н}}, \quad 0 \leq \varphi \leq 1. \quad (в)$$

Значение  $\varphi = 0$  отвечает отсутствию влаги в воздухе,  $\varphi = 1$  — полному его насыщению водяными парами при данной температуре. В случае  $\varphi > 1$  избыток влаги выпадает в виде конденсата, после чего состояние воздуха соответствует  $\varphi = 1$ .

На практике  $\varphi$  нередко указывают в %; в технологических расчетах следует пользоваться (это выдержано в дальнейшем изложении) выражением  $\varphi$  в долях — соответственно левому из соотношений (в).

При увеличении температуры  $\varphi$  достаточно быстро понижается — не столько из-за медленного уменьшения  $\rho_{\text{п}}$  (рост объема влажного воздуха), сколько из-за существенного возрастания  $\rho_{\text{н}}$ .

Относительную влажность можно выразить через давления паров  $\rho_{\text{п}}$  и  $\rho_{\text{н}}$ . Воспользуемся для этого уравнением Клапейрона—Менделеева:

$$pV = nR_y T = \frac{G}{M_{\text{п}}} R_y T \text{ и } \rho \equiv \frac{G}{V} = \frac{pM_{\text{п}}}{R_y T}. \quad (\text{г})$$

Здесь  $\rho$  — плотность при давлении  $p$  и абсолютной температуре  $T$ ,  $M_{\text{п}}$  — молярная масса влаги (воды для системы “вода—воздух”); смысл остальных символов очевиден.

Запишем правое из выражений (г) применительно к воздуху, не насыщенному и насыщенному водяными парами при одной и той же температуре:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}} M_{\text{п}}}{R_y T}; \quad \rho_{\text{н}} = \frac{p_{\text{н}} M_{\text{н}}}{R_y T}.$$

Поделив первое выражение на второе, получим соотношения, полезные для последующего анализа:

$$\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{н}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н}}} = \varphi \quad \text{и} \quad p_{\text{п}} = \varphi p_{\text{н}}. \quad (\text{д})$$

В ходе процесса сушки влага переходит из ТМ в СА; поэтому поток последнего не остается постоянным, он возрастает от входа СА в сушилку к выходу из нее. С целью перехода к *постоянному* потоку газовой фазы (это удобно в технологических расчетах — см. гл. 10) следует, как показано в разд. 10.2, оперировать *относительными* концентрациями влаги в СА. Такие концентрации в процессах сушки именуются **влажностью**, обозначаются символом  $x$  и имеют размерность  $\text{кг Вл/кг АСВ}$  (для СА сокращения “Вл” и “ВП” — тождественны). При таком подходе в качестве потока СА в расчетах фигурирует его *абсолютно сухая часть*  $L$  ( $\text{кг АСВ/с}$ ), остающаяся неизменной в ходе процесса сушки. Принятое выражение концентраций следует понимать так: 1  $\text{кг АСВ}$  несет с собой  $x$  долей  $\text{кг Вл}$  (в виде паров); общее количество *влажного* воздуха в расчете на 1  $\text{кг АСВ}$  составляет  $1 + x$ . При этом поток  $L$  ( $\text{кг АСВ/с}$ ) несет с собой поток влаги  $L \cdot x \left( \frac{\text{кг АСВ}}{c} \cdot \frac{\text{кг Вл}}{\text{кг АСВ}} = \text{кг Вл/с} \right)$  и поток

влажного воздуха  $L(1 + x)$   $\text{кг вл.В/с}$ . В таком представлении концентраций и потоков уравнения материальных балансов и ряд других расчетных выражений получаются достаточно простыми.

Расчет влагосодержания  $x$  ведется на основе уравнения Клапейрона—Менделеева, записанного для паров влаги (индекс

“п”) и сухого СА (индекс “СА”):

$$p_{\text{п}}V = \frac{G_{\text{п}}}{M_{\text{п}}} R_y T, p_{\text{СА}}V = \frac{L}{M_{\text{СА}}} R_y T. \quad (\text{е})$$

Поделив одно выражение на другое, после сокращения на  $V$ ,  $T$  и  $R_y$  (поскольку речь идет об одном и том же объеме (потоке)  $V$  и одинаковой температуре  $T$  для парогазовой смеси) получим

$$\frac{G_{\text{п}}}{L} \equiv x = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{СА}}} \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{СА}}}. \quad (15.1)$$

Для рассматриваемой в учебнике системы “вода—воздух” молярные массы  $M_{\text{п}} = 18 \text{ кг/моль}$ ,  $M_{\text{СА}} = 29 \text{ кг/моль}$ , так что при  $p_{\text{СА}} = p_{\text{в}}$  имеем с учетом (а):

$$x = \frac{18}{29} \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{в}}} = 0,622 \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}};$$

окончательно, используя (д), получаем:

$$x = 0,622 \frac{\varphi p_{\text{н}}}{B - \varphi p_{\text{н}}}. \quad (15.1a)$$

Из последнего выражения следует:

— влагосодержание  $x$  возрастает с ростом относительной влажности  $\varphi$ ;

— предельное (максимальное) значение  $x$  получается при  $\varphi = 1$ :

$$x^{\text{max}} = 0,622 \frac{p_{\text{н}}}{B - p_{\text{н}}}. \quad (15.16)$$

Влагосодержание  $x$  может изменяться в пределах

$$0 \leq x \leq x^{\text{max}}. \quad (\text{ж})$$

При этом значению  $x = 0$  (при  $\varphi = 0$ ) отвечает абсолютно сухой воздух, значению  $x = x^{\text{max}}$  (при  $\varphi = 1$ ) — полностью насыщенный водяными парами. При  $x > x^{\text{max}}$  избыток влаги выпадает в виде конденсата.

Из формулы (15.16) ясно:  $x^{\text{max}}$  повышается с ростом температуры благодаря возрастанию  $p_{\text{н}}$ . Вместе с тем  $x^{\text{max}}$  понижается с увеличением давления сушки  $B$ . Это обстоятельство нечасто становится актуальным при реализации сушильных процессов, но важно для работы компрессоров: при сжатии влажного газа вполне возможно при повышении  $B$  возникновение ситуации  $x > x^{\text{max}}$ , тогда необходимо предусмотреть устройство для отделения сконденсировавшейся влаги.

Подача СА в сушильную установку осуществляется с помощью вентиляторов, газодувок; это машины объемного действия, и подбираются они по объемной производительности  $V$ . Между тем в технологических расчетах фигурирует массовый поток сушильного агента  $L$ . Связь объемного ( $V$ ) и абсолютно-го массового ( $G$ ) потоков устанавливается с помощью удельно-го объема  $v$  (см. разд. 1.2.2):  $V = G \cdot v$ , где  $v$  выражается в  $\text{м}^3$  на  $1 \text{ кг}$  смеси, т.е. влажного воздуха. Однако здесь важна связь объемного потока  $V$  с *относительным* массовым потоком  $L$ :  $V = L v_0$ , где  $v_0$  — *относительный удельный объем*, выражающий объемное количество воздуха, приходящееся на  $1 \text{ кг}$  *сухого* воздуха, — в  $\text{м}^3/\text{кг}$  АСВ.

Расчетные выражения для  $v_0$  составим также на основе уравнения Клапейрона—Менделеева, записанного для влажно-го воздуха, т.е. для смеси водяных паров и сухого воздуха. С этой целью найдем число молей, приходящихся на  $1 \text{ кг}$  АСВ: это  $1/M_B$  молей сухой части и  $x/M_{\text{П}}$  молей водяных паров. Сумма этих

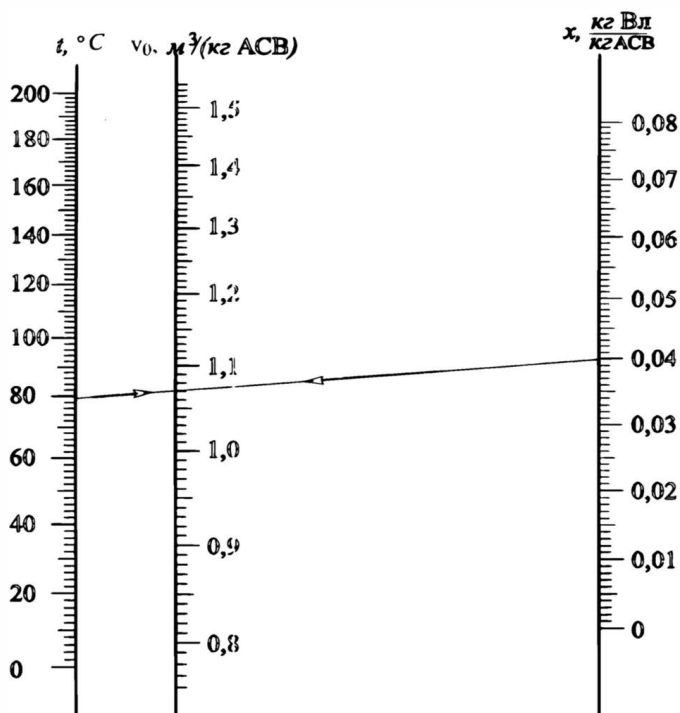


Рис. 15. 16. Номограмма для определения относительного удельного объема системы "вода — воздух" при атмосферном давлении.

Пример:  $t = 80 ^\circ\text{C}$ ,  $x = 0,040 \text{ кг Вл/кг АСВ}$ ; результат:  $v_0 = 1,07 \text{ м}^3/\text{кг АСВ}$

величин есть число молей, движущихся с 1 кг АСВ, а с  $L$  кг АСВ/с — в  $L$  раз больше. Тогда при общем давлении  $B$ :

$$B \cdot V = L \left( \frac{1}{M_B} + \frac{x}{M_{\Pi}} \right) R_y T.$$

Отсюда определим  $v_0 \equiv V/L$ :

$$v_0 = \frac{\left( \frac{1}{M_B} + \frac{x}{M_{\Pi}} \right) R_y T}{B}. \quad (15.2)$$

По этой формуле построена номограмма (рис. 15.16), позволяющая по известным  $x$  и  $t$  ( $t = T - 273,2$ ) определить  $v_0$  для системы “водяные пары—воздух” в наиболее часто встречающемся случае сушки под атмосферным давлением ( $B = 10^5$  Па).

### Относительная энтальпия влажного воздуха

Технологические расчеты сушильного процесса требуют знания **тепловых характеристик** влажного воздуха. Использование энтальпии влажного воздуха (*абсолютной* — на 1 кг вл.В, т.е. в Дж/кг вл.В) здесь неудобно по указанным выше причинам: поток *влажного* воздуха изменяется в ходе процесса. Поэтому в тепловых расчетах, как и в материальных, целесообразно оперировать величинами, приходящимися на 1 кг АСВ. Эти величины называют **относительными энтальпиями** и обозначают заглавным символом  $I$ ; соответственно физическому смыслу их единица измерения — Дж/кг АСВ. Поскольку энтальпия влажного воздуха  $i_{\text{вл.В}}$  отнесена к 1 кг смеси (т.е. *влажного* воздуха), а относительная энтальпия  $I$  — к 1 кг АСВ, то  $I = i_{\text{вл.В}}(1 + x)$ . В дальнейших расчетах будем оперировать величинами  $I$ ; тогда поток теплоты запишется в виде  $LI$   $\left( \frac{\text{кг АСВ}}{c} \frac{\text{Дж}}{\text{кг АСВ}} = \text{Дж/с} = \text{Вт} \right)$ , причем в ходе сушки  $L = \text{const}$ .

Расчет  $I$  при температуре  $t$  и влагосодержании  $x$  ведется по формуле, прямо следующей физическому смыслу этой величины:

$$I = 1 \cdot c_B t + x \cdot i_{\Pi}, \quad (15.3)$$

где  $c_B$  — теплоемкость сухого воздуха,  $i_{\Pi}$  — энтальпия паров влаги.

В (15.3) первое слагаемое представляет собой энтальпию сухого воздуха, а второе — вклад энтальпии водяного пара в  $I$  с учетом его доли  $x$ , приходящейся на 1 кг АСВ.

В широком диапазоне температур можно (с погрешностью не более 2—3% до 500 °C) считать  $c_p = 1,01 \div 1,02 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{АСВ} \cdot \text{К})$ . Энтальпию пара  $i_p$  можно представить как сумму теплоты испарения при 0 °C (при этой температуре вода принимается в жидком состоянии) и теплоты нагрева водяных паров до рабочей температуры  $t$ :  $i_p = 2490 + 1,97t$ , где  $c_p = 1,97 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{ВП} \cdot \text{К})$  — теплоемкость водяного пара в весьма широком диапазоне температур.

### Диаграмма $I-x$

Определение величин  $x$  и  $I$  по достаточно простым формулам (15.1а) и (15.3) затруднений не вызывает. Однако в ходе расчета сушильного процесса ими приходится пользоваться многократно. Для облегчения расчетных операций по этим формулам построена диаграмма  $I-x$ . В отечественной литературе используется диаграмма Рамзина, изображенная на рис. 15.17 в косоугольных прямолинейных координатах: вертикальная —  $I$ , наклонная (под 135°) —  $x$ . Диаграмма построена для давления  $B = 750 \text{ мм рт.ст.} = 10^5 \text{ Па}$ . Естественно, линии постоянных значений координат расположены параллельно соответствующим осям: линии  $x = \text{const}$  вертикальны (параллельны оси ординат  $I$ , т.е. линии  $x = 0$ ), линии  $I = \text{const}$  — наклонны (параллельны оси абсцисс  $x$ , т.е. линии  $I = 0$ ). Значения  $I$  отложены на вертикальной оси; значения  $x$  должны быть отложены на наклонной оси, для удобства они перенесены на горизонтальную линию.

Линии постоянных температур  $t$  в диаграмме  $I-x$  — прямые, что следует из линейной связи  $I$  и  $x$  при  $t = \text{const}$ ; это ясно из уравнений (15.1а), (15.3) и выражения для  $i_p$ . Эти линии практически параллельны друг другу (они были бы строго параллельными при независимости  $c_v$  и  $c_p$  от  $t$ ). Для более высоких температур линии  $t = \text{const}$  располагаются выше, отвечая более высоким значениям  $I$  при одинаковых  $x$ .

Линии постоянных относительных влажностей  $\phi$  — кривые, так как  $x$ , а значит, и  $I$  нелинейно зависят от  $\phi$ . Верхней границе  $\phi = 1$  соответствует нижняя кривая  $\phi = 100\%$ , ниже этой линии — *нерабочая* область диаграммы. Для более низких значений относительной влажности линии  $\phi = \text{const}$  располагаются выше.

Автор диаграммы допустил погрешность, воспроизведенную впоследствии в ряде учебных пособий и монографий\*: при достижении температуры кипения влаги для давления  $B$  (в диаграмме Рамзина — чуть ниже 100 °C при 750 мм рт.ст.  $\approx 10^5 \text{ Па}$ ) линии  $\phi = \text{const}$  претерпевают излом и направляются вертикально вверх (показано вертикальным пунктиром на рис. 15.17). Приводимые объяснения весьма неубедительны. В действительности излома линий  $\phi = \text{const}$  при  $t \approx 100$  °C быть не должно, эти линии остаются плавными и выше  $t = 100$  °C при давлении сушки, асимптотически приближаясь к определенным тем-

\* См., например, [1, 6, 10, 13, 14].

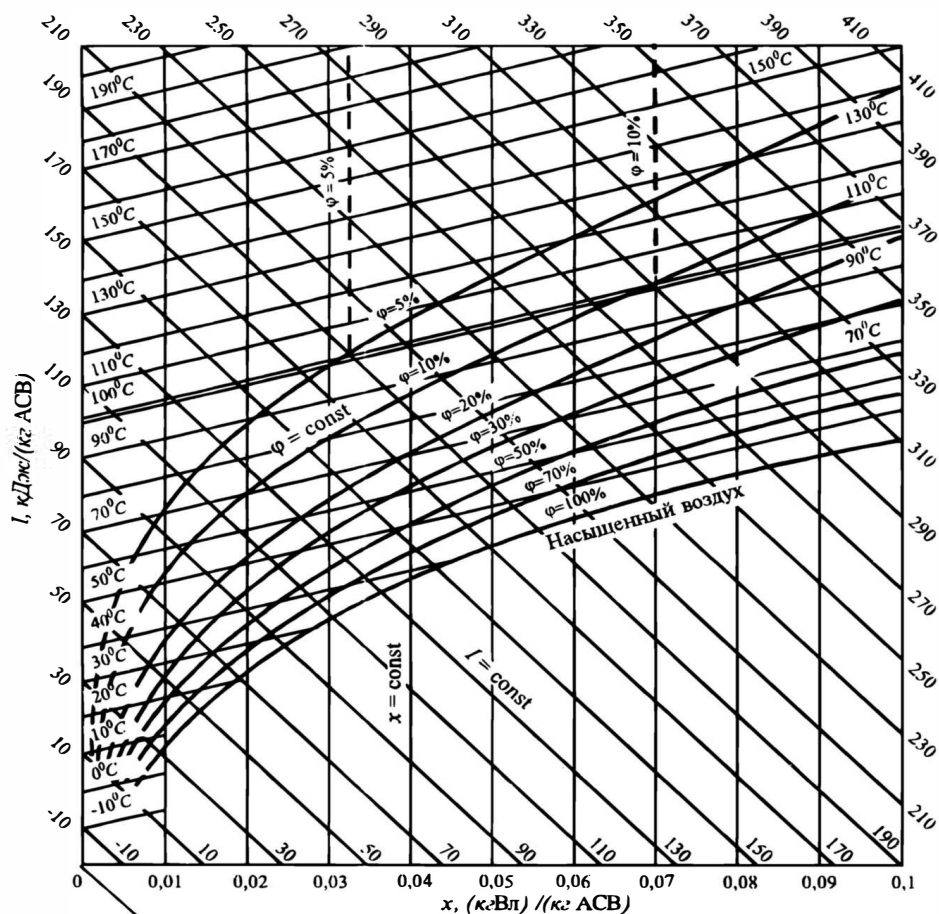


Рис. 15.17. Диаграмма  $I$ — $x$  для влажного воздуха

пературным прямым. Так, линия  $\varphi = 1$  (100%) в бесконечности ( $x \rightarrow \infty$ ,  $I \rightarrow \infty$ ) стремится к линии температуры кипения воды  $t_k \approx 99,6^\circ\text{C}$ , линия  $\varphi = 0,5$  (50%) асимптотически приближается в бесконечности к температурной кривой, отвечающей удвоенному значению  $B$  ( $t \approx 120,2^\circ\text{C}$ ), линия  $\varphi = 0,2$  (20%) — к температурной прямой  $t_k \approx 151,8^\circ\text{C}$ . Вообще, линия  $\varphi = \text{const}$  асимптотически стремится к той температуре, отвечающей давлению  $B/\varphi$ , при которой обращается в нуль знаменатель выражения (15.1а), т.е.  $x$  и  $I$  одновременно стремятся к бесконечности.

Диаграмма  $I$ — $x$  вычерчена в косоугольных координатах с целью удобства ее использования. В декартовых координатах линии  $\varphi = \text{const}$  пошли бы гораздо круче, и вся расчетная область расположилась бы в левой верхней части диаграммы; ее середина и правое нижнее поле оказались бы пустыми. Кроме того, линии с различными  $\varphi$  сблизились бы, их стало бы трудно

различать, что тоже неудобно при расчетах. Косоугольная диаграмма лишена этих недостатков.

В оригинальной диаграмме Рамзина из начала координат проведена прямая, показывающая изменение парциального давления водяных паров  $p_n$  в зависимости от  $x$ . В практических расчетах величина  $p_n$  используется весьма редко, поэтому свободное правое нижнее поле целесообразно занять номограммой для определения  $v_0$ , т.е. рисунком 15.16 (так и сделано нами в учебных диаграммах  $I-x$ ).

Из четырех параметров  $t$ ,  $\phi$ ,  $x$  и  $I$  достаточно знать два, чтобы определить положение точки в диаграмме  $I-x$  и отсчитать по ней значения остальных двух параметров. На практике чаще всего задают температуру (измеряется термометром, термопарой и т.п.) и относительную влажность (измеряется психрометром или каким-то другим влагомером); по  $t$  и  $\phi$  находят точку на диаграмме и определяют  $x$  (по вертикали  $x = \text{const}$ ) и  $I$  (по наклонной линии  $I = \text{const}$ ).

С помощью диаграммы  $I-x$  весьма просто решается ряд технологических задач; приведем два простых примера (рис. 15.18).

*Первый:* пусть имеется влажный воздух известных параметров, например  $t_0$ ,  $\phi_0$  (точка А, рис. 15.18,а). Требуется определить точку росы, представляющую собой температуру, при которой влажный газ (здесь — воздух) в процессе его охлаждения становится насыщенным. В ходе охлаждения воздуха при отсутствии конденсации влаги в нем не изменяется ни количество влаги, ни количество абсолютно сухой части; поэтому процесс охлаждения идет при  $x = \text{const}$  и в диаграмме  $I-x$  изображается нисходящей вертикальной прямой. Для определения точки росы необходимо из исходной точки (точка А) провести вертикаль до линии насыщения  $\phi = 1$  (100%) и в точке пересечения отсчитать температуру — это и будет точка росы  $t_p$ . Охлаждение до более низкой температуры пойдет по линии  $\phi = 100\%$  (воздух будет оставаться насыщенным) с понижением влагосодержания  $x$  — влага будет выпадать в виде конденсата.

*Второй пример:* требуется определить количество теплоты в расчете на 1 кг абсолютно сухого воздуха, необходимой для нагрева исходного воздуха заданных параметров (точка В на рис. 15.18,б, найденная по известным  $\phi_1$  и  $t_1$ ) до температуры  $t_2$ . Нагрев влажного воздуха, как и его охлаждение, изображается в диаграмме  $I-x$  вертикальной прямой (разумеется, здесь — восходящей). Конечная точка получается пересечением этой вертикали с температурной линией  $t_2$ : точка С. Отсчитав значения относительных энтальпий в начальной и конечной точках  $I_B$  и  $I_C$ , найдем искомое количество теплоты:  $\Delta I = I_C - I_B$  Дж/кг АСВ (реально в диаграмме не Дж, а кДж).

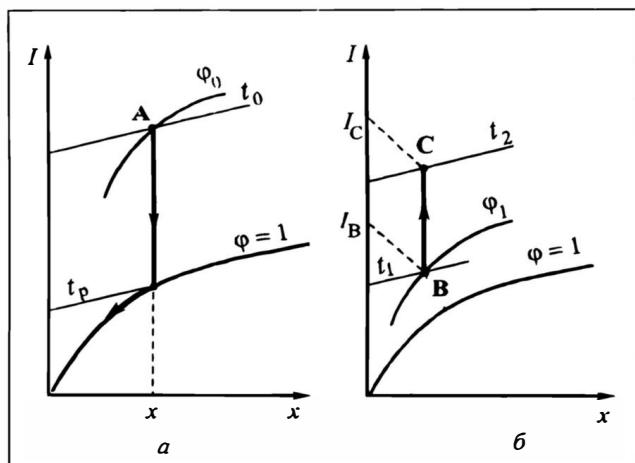


Рис. 15. 18. Решение простейших задач с помощью диаграммы  $I-x$ :  
 а — определение точки росы, б — определение расхода теплоты

Диаграммы  $I-x$  для влажного воздуха в наиболее распространенных вариантах изготовлены для умеренных температур — до 150, до 200 °С или несколько выше. В ряде случаев сушка проводится при значительно более высоких температурах — до 400 и даже до 700 °С. В таких случаях пользуются диаграммами  $I-x$  для высоких температур. Эти диаграммы вполне пригодны для расчетов процесса сушки топочными газами, поскольку основной составляющей как воздуха, так и топочных газов является азот — примерно в одинаковых количествах (70—80%), а остальные составляющие (по крайней мере — основные) мало различаются по своим теплофизическим свойствам.

### 15.2.3. Свойства влажного твердого материала

Концентрация влаги во влажном материале может быть представлена в абсолютных и относительных величинах (см. разд. 10.2.1).

**Абсолютные концентрации**  $\omega$  выражают содержание влаги в расчете на 1 кг влажного материала (вл.М) и измеряются в (кг Вл)/(кг вл.М). Величина  $\omega$  может изменяться в диапазоне

$$0 \leq \omega \leq 1, \quad (3)$$

причем значению  $\omega = 0$  отвечает абсолютно сухой ТМ, значение  $\omega = 1$  соответствует влаге в отсутствие твердого материала. Здесь база — 1 кг смеси (сухой части ТМ и влаги). Очевидно, доля сухой части составляет  $1 - \omega$ . Если поток (в периодических процессах — количество) влажного материала обозначить

$G_{\text{Вл}}$ , то поток (либо количество) влаги с влажным материалом составит  $G_{\text{Вл}} \cdot \omega$  (по размерностям:  $\frac{\text{кг вл. М}}{с} \cdot \frac{\text{кг Вл}}{\text{кг вл. М}} = \text{кг Вл/с}$ ).

Поток сухой части равен  $G_{\text{Вл}}(1 - \omega)$ .

Расчеты в абсолютных концентрациях и потоках неудобны из-за непостоянства (уменьшения в процессе сушки) потока влажного материала  $G_{\text{Вл}}$ . Поэтому предпочтительнее использовать **относительные** концентрации  $U$ , выражающие содержание влаги в расчете на 1 кг *сухой части материала* (СМ) и измеряемые в (кг Вл)/(кг СМ). Диапазон возможного изменения  $U$ :

$$0 \leq U \leq \infty, \quad (\text{и})$$

причем значение  $U = 0$  отвечает абсолютно сухому ТМ,  $U = \infty$  соответствует влаге в отсутствие ТМ. Здесь база — 1 кг *сухого* материала, он *несет с собой*  $U$  кг (или долей кг) влаги.

Обозначим поток (в периодических процессах — количество) ТМ в расчете на его сухую часть —  $G$  кг СМ/с; тогда поток (либо количество) влаги с ним составит  $G \cdot U$  ( $\frac{\text{кг СМ}}{с} \cdot \frac{\text{кг Вл}}{\text{кг СМ}} = \text{кг Вл/с}$ ), а поток влажного материала —

$G(1 + U)$ . Величина  $G$  в ходе сушильного процесса не изменяется (уменьшается лишь  $U$ ), что существенно упрощает преобразования и расчетные формулы.

В литературе по сушке величины  $\omega$  и  $U$  “для большей наглядности” нередко выражают в % (абсолютных или относительных). Это делает громоздкими расчетные формулы и является одной из причин ошибок в расчетах. В учебнике концентрации последовательно выражаются в долях.

Технологические расчеты удобнее вести в относительных потоках и влажностях; практикам привычнее абсолютные влажности. Пересчет одних концентраций в другие рассмотрен в разд. 10.2.1. Применительно к величинам  $\omega$  и  $U$  формулы пересчета легко устанавливаются приравниванием потоков влаги:  $G_{\text{Вл}} \omega = GU$ ; если теперь выразить  $G_{\text{Вл}} = G(1 + U)$  или же  $G = G_{\text{Вл}}(1 - \omega)$  и подставить одно из этих выражений в формулу для потоков влаги, то получается:

$$U = \frac{\omega}{1 - \omega}, \quad \omega = \frac{U}{1 + U}. \quad (\text{к})$$

Тепловые расчеты сушильных процессов ведутся с использованием теплофизических характеристик ТМ. Как и в случае влажного воздуха, здесь неудобно пользоваться энтальпией влажного материала, поскольку она отнесена к 1 кг *влажного* материала, а его поток  $G_{\text{Вл}}$  изменяется в ходе сушки. Удобнее

оперировать **относительной энтальпией** материала  $\tilde{i}$  (в расчете на 1 кг сухой части ТМ). В этом понимании  $\tilde{i}$  представляет собой "физическую теплоту", переносимую таким количеством  $(1+U)$  влажного материала, в котором содержится 1 кг абсолютно сухого. Если энтальпию отсчитывать (так условились) от  $0^\circ\text{C}$ , то при температуре  $\theta$  имеем:

$$\tilde{i} = \tilde{c}\theta, \quad (\text{л})$$

где  $\tilde{c}$  — **относительная теплоемкость** ТМ, учитывающая теплоемкости сухой части ( $c_T$ ) и содержащейся в материале влаги ( $c_{\text{Вл}}$ ) — с учетом ее доли, конечно:

$$\tilde{c} = 1 \cdot c_T + U c_{\text{Вл}}. \quad (\text{м})$$

Поток теплоты с влажным ТМ в таком представлении равен  $G\tilde{i} = G\tilde{c}\theta$  (по размерностям:  $\frac{\text{кг СМ}}{с} \cdot \frac{\text{Дж}}{(\text{кг СМ}) \cdot \text{К}} \cdot \text{К} = \text{Дж}/с = \text{Вт}$ ).

Выражение в разд. 15.2.2 и 15.2.3 концентраций влаги в СА и ТМ в относительных единицах, т.е. выделение потоков **инертов** (АСВ и СМ), позволяет отнести процесс сушки к классу 3(2-2)1 по КФ-классификации и воспользоваться рядом подходов и соотношений, присущих процессам этого класса.

#### 15.2.4. Об адиабатном испарении влаги

Реальные процессы сушки протекают в условиях весьма сложного взаимодействия как между участвующими фазами, так и системы "влага—воздух" с внешней средой. Одним из способов упрощения (идеализации) процесса является рассмотрение **адиабатного** испарения влаги, когда оно осуществляется за счет теплоты сушильного агента (он при этом охлаждается), а тепловое взаимодействие с внешней средой отсутствует.

Рассматривается ограниченный объем влажного воздуха, содержащий  $L$  кг абсолютно сухого и достаточно большое количество влаги — такое, что оно не может перейти целиком в газовую фазу. По истечении длительного отрезка времени (или за небольшое время, но при развитой поверхности контакта влаги с воздухом) воздух примет некую температуру  $t_M$  и станет насыщенным при этой температуре — процесс испарения влаги прекратится. Установившаяся температура  $t_M$  называется **температурой мокрого термометра** (или **температурой насыщения**).

Процесс адиабатного испарения (насыщения) может быть построен в диаграмме  $I-x$  на основе материального баланса для контура, охватывающего рассматриваемый ограниченный объем, и отрезка времени, достаточного для завершения процесса насыщения. Обозначим количество испаренной влаги  $W$ , ее теплоемкость —  $c_{\text{Вл}}$ , начальные влагосодержание воздуха  $x_1$  и относительную энтальпию  $I_1$ , а в условиях насыщения соответственно  $x_M$  и  $I_M$ . Тогда в отсутст-

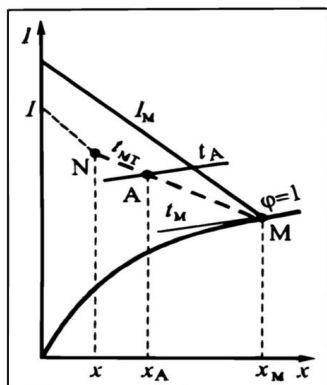


Рис.15.19. Линия мокрого термометра в диаграмме  $I-x$

вие Источников и Стоков материальный баланс по влаге для воздуха (периодический процесс) запишется:

$W = Lx_M - Lx_1$ , откуда  $W = L(x_M - x_1)$ , (н)  
а тепловой баланс:

$$Wc_{Вл}t'_M = LI_M - LI_1,$$

откуда  $W = \frac{L}{c_{Вл}t'_M} (I_M - I_1)$ . (о)

Приравнявая левые части равенств (н) и (о) и сокращая  $L$ , приходим к следующему соотношению:

$$x_M - x_1 = \frac{I_M - I_1}{c_{Вл}t'_M}, \text{ или } I_1 = (I_M - c_{Вл}t'_M x_M) + c_{Вл}t'_M x_1. \quad (\Pi)$$

Если теперь исходную точку  $I$  считать произвольной, но связанной с точкой насыщения  $M(I_M, x_M, t'_M)$ , то последнее выражение превращается в **уравнение линии адиабатического насыщения** в диаграмме  $I-x$  (иначе — линии адиабатной сушки при данной конечной температуре мокрого термометра  $t'_M$ ):

$$I = (I_M - c_{Вл}t'_M x_M) + c_{Вл}t'_M x. \quad (15.4)$$

Для построения этой прямой линии в диаграмме  $I-x$  при любой заданной температуре мокрого термометра (точке  $M$  на кривой  $\phi = 1$ ) достаточно принять произвольное значение  $x$  (лучше  $x < x_M$ ) и по (15.4) рассчитать сопряженное ему значение  $I$ . Прямая, проведенная через точки  $M$  и  $N(I, x)$ , изобразит процесс адиабатного испарения — жирная штриховая линия с надписью  $(t'_M)$  на рис. 15.19. В некоторых диаграммах  $I-x$  в дополнение к линиям постоянных  $t$  и  $\phi$  проведено семейство линий адиабатного испарения для разных температур мокрого термометра.

Разность рабочей температуры  $CA$  в некоторой точке  $A$  и в отвечающей ей точке  $M$  (точки  $A$  и  $M$  лежат на одной линии адиабатного испарения) либо соответствующая им разность влагосодержаний, т.е.  $(t_A - t'_M)$  или  $(x_M - x_A)$  могут трактоваться как движущие силы, определяющие скорость адиабатного процесса сушки.

Модель адиабатного испарения влаги применима к сушке влажных материалов при достаточно высокой их влажности, когда влага в ТМ ведет себя так же, как влага в отсутствие материала (см. разд. 15.2.5). В этом случае ТМ вместе с содержащейся в нем влагой в ходе адиабатной сушки, как и сушильный агент, стремится приобрести температуру мокрого термометра; выше этого уровня температура влажного материала подняться не может.

Специально подчеркнем:

— в случае адиабатного испарения влаги из ТМ при достаточной продолжительности процесса (или при развитой поверхности межфазного контакта) равновесная концентрация  $x^M$  не всегда отвечает точке, лежащей на линии насыщения  $\phi = 1$ ; при удалении связанной влаги (см. следующий раздел) эта точка будет лежать на некоторой линии  $\phi < 1$ ; в такой ситуации термины “адиабатное испарение” и “адиабатное насыщение” не совпадают; соответственно, движущая сила будет выражаться разностью  $x^M - x_A \neq x_M - x_A$ ;

— в случае реального (не адиабатного) процесса движущая сила также будет выражаться разностью  $x^M - x_A$ , но линия процесса пойдет не по прямой  $(t'_M)$ , а в общем случае по иной линии реального процесса (см. разд. 15.3.4); при этом

конечная точка с влажностью  $x^M$  (при полном завершении массообмена:  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\beta F \rightarrow \infty$ ) будет лежать на линии  $\varphi = 1$  при удалении свободной влаги (тогда  $x^M = x_M$ ) и на другой линии  $\varphi < 1$  при удалении связанной влаги (тогда  $x^M < x_M$ ).

### 15.2.5. Равновесие

Равновесие по влаге в системе “сушильный агент—твердый материал” в общем плане характеризуется положениями, рассмотренными в разд. 10.3, в частности — для систем класса 3(2-2)1, а более конкретно — положениями разд. 14.2.2. Однако применительно к процессам сушки выявляются особенности, обусловленные *природой связи влаги с материалом*. Различают свободную и связанную влагу в ТМ.

**Свободной** (иногда — **поверхностной**) называют влагу, удерживаемую материалом только в результате механического сцепления. По существу такая влага в ТМ ничем не отличается от разлитой на какой-нибудь поверхности. Равновесное давление паров  $p^M$  непосредственно над материалом со свободной влагой (см. рис. 15.14) независимо от ее концентрации в ТМ таково же, как над чистой жидкостью (если влага — вода, то как над чистой водой) при той же температуре; иначе говоря — это давление *насыщенных* паров:  $p^M = p_n$ . Затраты энергии при испарении 1 кг свободной влаги отвечают (при изотермическом испарении — равны) теплоте испарения чистой жидкости.

**Связанной** называется влага, удерживаемая материалом какими-либо дополнительными (помимо механического сцепления) силами: физической адсорбции, капиллярными, гигроскопическими (влага в виде кристаллогидратов) и др. Эту влагу при сушке надо *оторвать* от материала, затратив дополнительную энергию, так что ее затраты на испарение 1 кг связанной влаги превышают теплоту испарения. Более прочная связь такой влаги с ТМ приводит к понижению давления ее паров над материалом:  $p^M < p_n$ , причем  $p^M$  зависит от влажности материала  $U$ ,  $\omega$ . Скорость испарения связанной влаги меньше, нежели свободной.

Существуют материалы, практически не содержащие связанной влаги (пример — стеклянные шарики). Но в общем случае ТМ может содержать свободную и связанную влагу. При сушке сначала удаляется свободная влага, затем связанная. Границу между свободной и связанной влагой называют **критической влажностью** материала ( $U^{кр}$ ).

Равновесие для системы СА—ТМ представляют в декартовых координатах, как это показано в разд. 10.3.2.

На рис. 15.20,а приведены равновесные зависимости в диаграмме  $\varphi^M$ — $U$ . Рабочая область сушки располагается под лини-

---

\* См., например, [9, 19].

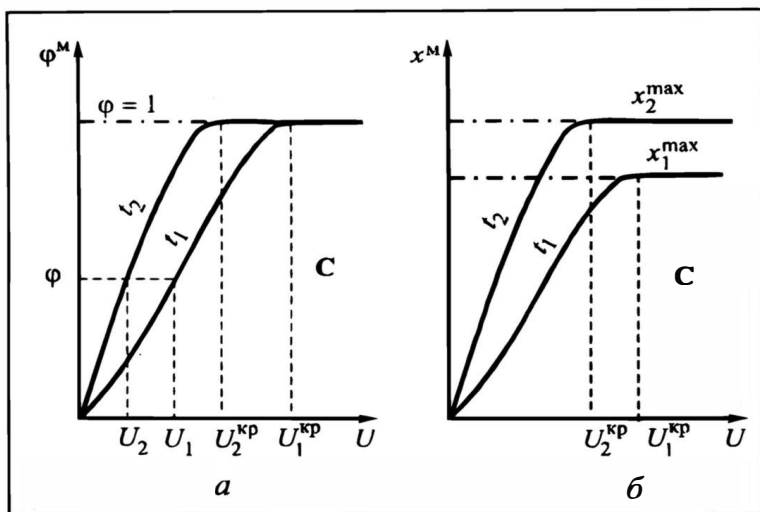


Рис. 15.20. Равновесие при сушке:  
а — диаграмма  $\varphi^M - U$ , б — диаграмма  $x^M - U$

ей равновесия (символ С); над равновесной кривой — область увлажнения твердого материала (т.е. сушки газа). Нижняя кривая (например, экспериментально снятая) отвечает постоянной температуре  $t_1$  — это **изотерма равновесия**. В области свободной влаги, т.е. при  $U \geq U^{кр}$ , относительная влажность  $\varphi = 1$ , что соответствует  $p^M = p_H$ . В области связанной влаги, т.е. при  $U < U^{кр}$ , величина  $\varphi < 1$ , что отвечает  $p^M < p_H$ . Для другой температуры  $t_2 > t_1$  изотерма равновесия располагается выше, поскольку давление паров влаги возрастает с температурой. Это означает, что при одинаковой влажности материала  $U$  справедливо  $\varphi_2 > \varphi_1$ . С другой стороны, при одинаковых относительных влажностях воздуха  $\varphi$  более высокой температуре отвечает меньшая равновесная влажность материала  $U_2 < U_1$ ; значит, *при повышенных температурах возможна более глубокая сушка ТМ*. Из сопоставления кривых равновесия при разных температурах видно, что величина  $U^{кр}$  при повышении температуры уменьшается.

Поскольку последующие технологические расчеты ведутся с использованием диаграммы  $I-x$ , представим равновесие в координатах  $x^M - U$  (рис. 15.20, б). В этой диаграмме при  $U \geq U^{кр}$  соответственно  $\varphi = 1$  величина  $x^M = x^{max}$ , причем для  $t_2 > t_1$  характерно  $x_2^{max} > x_1^{max}$ .

### 15.3. ПРОСТАЯ СУШИЛКА

Изучение процесса сушки начнем с **простой** сушильной установки — ее схема представлена на рис. 15.21. Рассмотрение этого варианта сушильного процесса позволяет сформулировать основные понятия и подходы к расчету параметров работы аппаратов, составляющих установку.

Последняя включает паровой или электрический калорифер *1* для подогрева СА и сушильную камеру *2*, где происходит процесс обезвоживания (сушки) ТМ. В качестве дутьевого устройства, обеспечивающего движение СА через калорифер и сушильную камеру, используется вентилятор *3*. Исходный влажный материал подается в сушильную камеру, высушенный — выводится из нее. Сушильный агент последовательно проходит калорифер и сушильную камеру, в ней он забирает влагу у ТМ — с потоком СА она выбрасывается в атмосферу. Материал перемещается в сушильной камере противотоком к СА (так показано на рис. 15.21) либо прямотоком; возможны и другие схемы взаимного направления потоков фаз.

С точки зрения процессов сушки место расположения вентилятора (в голове или на хвосте процесса либо между калорифером и сушильной камерой) безразлично. Дело в том, что гидравлическое сопротивление системы невелико в сравнении с давлением процесса сушки *B*, и можно считать, что в любом случае сушка ведется под давлением *B* (чаще всего — при атмосферном). Но место размещения вентилятора важно в ином аспекте: при установке вентилятора *в голове* процесса в сушильной камере возникает небольшое избыточное давление, соответствующее ее гидравлическому сопротивлению, при установке *на хвосте* — небольшое разрежение. В первом случае через неплотности аппаратуры небольшое количество СА выходит из сушильной камеры в окружающую среду, во втором — происходит подсос воздуха в сушилку извне. Если высушиваемый материал пылит или пары удаляемой влаги токсичны, то при установке вентилятора в голове схемы около сушилки возникает неблагоприятная санитарная обстановка (запыленность, вредные выбросы). При установке вентилятора на хвосте схемы этого не происходит. Поэтому при прочих равных условиях вентилятор предпочтительно устанавливать на хвосте процесса, как это показано на рис. 15.21. Однако если высушиваемый материал не допускает соприкосновения с кислородом воздуха и сушка ведется каким-нибудь “инертным” газом, то во избежание подсоса необходимо поддерживать в сушилке некоторое избыточное давление. Тогда вентилятор устанавливают в голове процесса. Разумеется, его

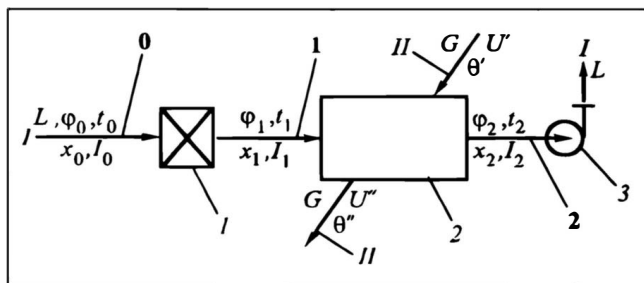


Рис. 15.21. Принципиальная схема простой сушильной установки:

1 — калорифер, 2 — сушильная камера, 3 — вентилятор;  
I — сушильный агент, II — высушиваемый материал

размещение между калорифером и сушильной камерой нецелесообразно из-за жестких условий работы (высокие температуры). Наконец, при больших гидравлических сопротивлениях установки, когда напора одного вентилятора не хватает, устанавливают два — в голове и на хвосте процесса.

На схеме обозначены состояния рабочих тел. Поток СА берется в расчете на абсолютно сухую часть, поэтому во всех точках схемы идет одинаковый поток  $L$ . Параметры сушильного агента до калорифера (точка 0) отмечены индексом "0":  $t_0$ ,  $\varphi_0$ ,  $x_0$ ,  $I_0$ . На выходе из калорифера — точка 1, параметры  $t_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $x_1$ ,  $I_1$ . После сушильной камеры (точка 2):  $t_2$ ,  $\varphi_2$ ,  $x_2$ ,  $I_2$ . Поток высушиваемого ТМ берется в расчете на его сухую часть, поэтому в ходе сушки его поток  $G = \text{const}$ . Параметры ТМ на входе в сушильную камеру отмечены верхним штрихом:  $U'$ ,  $\theta'$ ,  $\tilde{c}'$ ; параметры высушенного ТМ на выходе из нее — двумя штрихами:  $U''$ ,  $\theta''$ ,  $\tilde{c}''$ . В общем приведенные обозначения (с некоторыми изменениями, дополнениями) сохранены и при рассмотрении более сложных схем сушильного процесса.

В задачу технологического расчета статики процесса входит определение по заданным исходным условиям материальных и тепловых потоков — полных (в единицу времени) и удельных (они дают сравнительную характеристику процесса).

### 15.3.1. Основные потоки в простой сушке

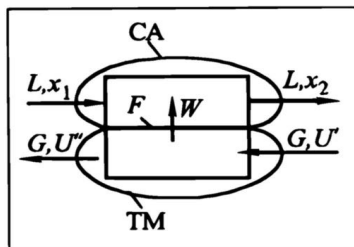
#### *Материальные потоки*

К числу основных определяемых материальных потоков относят количество удаляемой в единицу времени влаги  $W$  и расход сушильного агента  $L$ . Поток твердого материала  $G$ , как правило, задан условиями задачи. Для определения  $W$  и  $L$  рассмотрим расчетную схему сушильной камеры (рис. 15.22), на которой зафиксированы зоны ТМ и СА, разделенные поверхностью межфазного контакта, а также обозначены потоки  $L$  и  $G$  (для рассматриваемых целей их направление безразлично). Через поверхность контакта от ТМ к СА идет поток влаги  $W$ . Входные и выходные концентрации влаги в ТМ и СА отмечены индексами, соответствующими принципиальной схеме на рис. 15.21.

Для определения потока удаляемой влаги рассмотрим пространственный контур ТМ, проходящий через поверхность раздела фаз  $F$  и охватывающий зону высушиваемого материала. В случае непрерывного процесса в отсутствие Источников и Стоков материальный баланс по влаге в ТМ имеет вид:

$$GU' - W - GU'' = 0 \text{ и } W = G(U' - U''). \quad (15.5)$$

Рис. 15.22. К определению основных материальных потоков



Если в условиях задачи заданы абсолютные потоки ( $G'_{\text{вл}}$  или  $G''_{\text{вл}}$ ) и абсолютные концентрации ( $\omega'$  и  $\omega''$ ), то рекомендуется\* первоначально пересчитать по (к) абсолютные величины  $\omega^{(i)}$  в относительные  $U^{(i)}$  и выразить заданную производительность  $G'_{\text{вл}}^{(i)}$  через  $G$  по выражению, предшествующему (к), а затем определять  $W$  по (15.5).

Для определения потока СА, обеспечивающего удаление  $W$  кг/с влаги, рассмотрим контур СА на рис. 15.22. Материальный баланс по влаге для СА запишется:

$$Lx_1 + W - Lx_2 = 0 \text{ и } W = L(x_2 - x_1); L = \frac{W}{x_2 - x_1}. \quad (15.6)$$

В целях сравнения и сопоставительной оценки различных сушилок представляет интерес удельный — на 1 кг удаляемой влаги (уд. Вл) — расход сушильного агента  $l$  (кг АСВ)/(кг уд. Вл):

$$l \equiv \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{x_2 - x_0}, \quad (15.7)$$

поскольку в простой сушилке  $x_1 = x_0$ . При этом разности  $(x_2 - x_1) = (x_2 - x_0)$  представляют собой влагоемкости СА в (кг уд. Вл)/(кг АСВ).

### Тепловые потоки

К основным тепловым потокам относят расходы теплоты в калорифере и сушильной камере. Определяются эти потоки с помощью тепловых балансов.

Расчетная схема **калорифера** применительно к паровому обогреву представлена на рис. 15.23,а. Поток теплоты в нем  $Q_k$  (в Дж/с или в Вт) найдем из теплового баланса для зоны сушильного агента (контур СА, ограниченный поверхностью теплообмена  $F_T$ ):

$$LI_0 + Q_k - LI_1 = 0 \text{ и } Q_k = L(I_1 - I_0). \quad (15.8)$$

Удельный расход теплоты, приходящийся на 1 кг удаляемой влаги, обозначим (как и другие величины, отнесенные к 1 кг уд. Вл) строчной буквой  $q_k \equiv Q_k/W$  (Дж/кг уд. Вл).

\* Возможно, конечно, и непосредственно рассчитать  $W$  по  $G'_{\text{вл}}$  или  $G''_{\text{вл}}$  и концентрациям  $\omega'$  и  $\omega''$ , но расчетные формулы в этом случае выглядят более громоздко — см., например, [1, 6, 14].

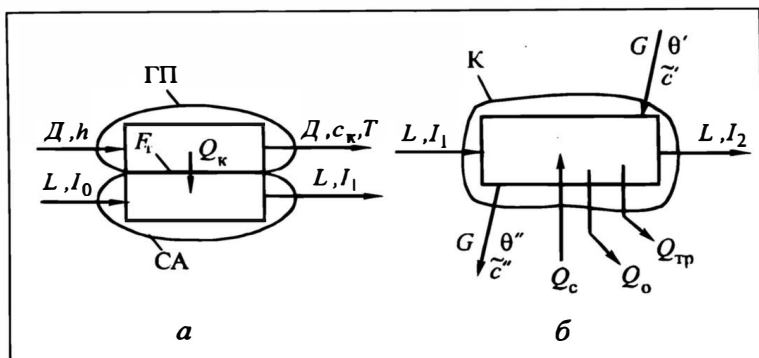


Рис. 15.23. К определению тепловых потоков (расчетные схемы):  
а — для калорифера, б — для сушильной камеры

По определению

$$q_k = \frac{L(I_1 - I_0)}{W} \text{ или } q_k = l(I_1 - I_0), \quad (15.9)$$

причем  $I_1 - I_0 \equiv \Delta I_k$  представляет собой затрату теплоты в калорифере в расчете на 1 кг абсолютно сухого воздуха.

Расход греющего пара  $D$  определяется из теплового баланса для зоны греющего пара (контур ГП). Если энтальпия подаваемого греющего пара (чаще всего это водяной пар под давлением) равна  $h$ , а отводимого конденсата — произведению его теплоемкости  $c_k$  на температуру  $T$ , то

$$Dh - Q_k - Dc_k T = 0 \text{ и } D = \frac{Q_k}{h - c_k T} = \frac{Q_k}{r_{тр}}, \quad (15.10)$$

где  $r_{тр}$  — теплота конденсации греющего пара.

Расчетная схема **сушильной камеры** представлена на рис. 15.23, б без выделения зон ТМ и СА. При этом здесь в целях большей общности обозначен ряд тепловых потоков, не показанных на принципиальной схеме (рис. 15.21). Это **потери теплоты в окружающую среду  $Q_0$**  и с **транспортными приспособлениями  $Q_{тр}$** , а также **подвод теплоты непосредственно в сушильную камеру  $Q_c$**  (заметим, что в реальных условиях нередко тепловые потери  $Q_{тр}$ , а еще чаще подвод теплоты  $Q_c$  — отсутствуют). Тепловой баланс для контура К запишется в случае непрерывного процесса:

$$LI_1 + G\tilde{c}'\theta' + Q_c - LI_2 - G\tilde{c}''\theta'' - Q_0 - Q_{тр} = 0. \quad (a)$$

Обозначим для сокращения записи затраты теплоты на нагрев материала  $G\tilde{c}''\theta'' - G\tilde{c}'\theta' \equiv Q_m$ , а сумму потерь  $Q_0 + Q_{тр} + Q_m \equiv \Sigma Q$ . Тогда из (a) для единицы времени

$$L(I_2 - I_1) = Q_c - \Sigma Q, \quad (б)$$

а на 1 кг удаляемой влаги (с обозначением  $q_i \equiv Q_i/W$ ):

$$\frac{L(I_2 - I_1)}{W} = \frac{Q_c}{W} - \frac{\Sigma Q}{W} \text{ и } l(I_2 - I_1) = q_c - \Sigma q, \quad (\text{в})$$

причем  $\Sigma q \equiv q_0 + q_{\text{тр}} + q_{\text{м}}$ .

Разность в правой части (в) именуется **параметром сушки**  $\Delta q_* \equiv q_c - \Sigma q$ . Тогда изменение относительных энтальпий, т.е. процесс в сушильной камере, окончательно выразится соотношениями — на 1 кг уд.Вл и на 1 кг АСВ:

$$l(I_2 - I_1) = \Delta q_* \text{ и } I_2 - I_1 = \Delta q_*/l. \quad (15.11)$$

Из (15.11) следует, что характер изменения относительной энтальпии в сушильной камере определяется *знаком* параметра сушки  $\Delta q_*$ .

Технологический расчет начинают с определения потоков — удаляемой влаги в сушильной установке по формуле (15.5) и сушильного агента по формуле (15.6). В общем плане в задачу расчета входит идентификация (определение местоположения и установление значений всех параметров) трех точек: 0, 1 и 2. Каждая из них определяется двумя параметрами, следовательно всего необходимо знать (по условиям или найти в ходе расчета) шесть параметров. Некоторые из точек могут быть заданы (любой парой параметров из  $t$ ,  $\phi$ ,  $x$ ,  $l$ ), для других известен лишь один из параметров или не задан ни один из них — эти точки нужно найти в ходе расчета. Обычно в условиях задачи задаются четыре параметра; поэтому для определения неизвестных параметров необходимы *два уравнения связи*. В качестве первого из них выступает соотношение  $x = \text{const}$  при нагреве СА в калорифере, в качестве второго — выражение (15.11) для процесса в сушильной камере.

### 15.3.2. Простая идеальная сушилка

Рассмотрение простой сушильной установки начнем с идеализированного варианта, позволяющего выявить основные принципы — построения процесса в диаграмме  $I-x$  и технологического расчета с использованием этой диаграммы.

**Идеальной** (иногда используют термин *теоретическая*) называется сушилка, в которой *каждая* составляющая параметра сушки равна нулю. Такое упрощенное представление не противоречит физическому смыслу:

— большинство сушилок работает без подвода теплоты в сушильную камеру, что соответствует  $q_c = 0$ ;

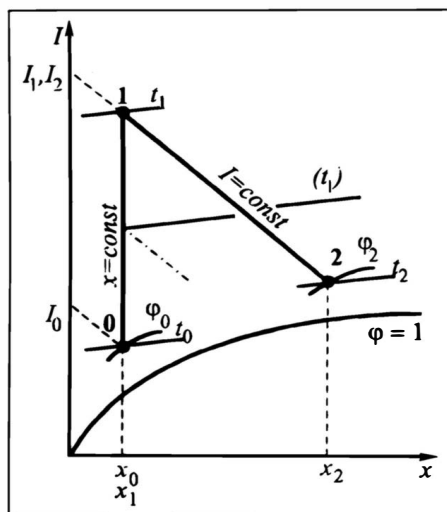


Рис. 15.24. Диаграмма  $I$ — $x$  для простой идеальной сушильной установки

— во многих сушилках нет потерь теплоты с транспортными приспособлениями (нет этих приспособлений либо они целиком размещены внутри сушильной камеры), т.е.  $q_{тр} = 0$ ;

— вполне можно представить себе ситуацию (хотя на практике она, как правило, не реализуется), когда относительные энтальпии входящего и выходящего материала одинаковы, так что  $q_m = 0$ ;

— предполагается совершенная тепловая изоляция

сушильной камеры, исключаящая теплопотери в окружающую среду:  $q_0 = 0$ .

В таких условиях  $\Sigma q = q_0 + q_{тр} + q_m = 0$  и  $\Delta q^* = q_c - \Sigma q = 0$ . Это означает, что теплота, отдаваемая сушильным агентом в сушильной камере, затрачивается только на испарение влаги из материала. Поскольку  $\Delta q^* = 0$ , то, согласно (15.11), для идеальной сушиллки

$$I_2 - I_1 = 0, I_2 = I_1, \quad (15.11a)$$

т.е. процесс сушки в сушильной камере идет по линии *постоянной* относительной энтальпии  $I = \text{const}$  — это второе уравнение связи в случае идеальной сушки. Объяснение возможности сушки с  $I_1 = I_2$  состоит в следующем: поток СА *отдает* свою теплоту (это должно сопровождаться снижением  $I$ ), но она здесь идет *исключительно на испарение влаги*, а влага эта в виде паров присоединяется к потоку СА, *возвращая* тем самым затраченную теплоту; в результате процесс идеальной сушки протекает с неизменной относительной энтальпией  $I$ .

Таким образом, для идеальной сушиллки характерны уравнения связи: в калорифере  $x = x_0 = x_1 = \text{const}$ , в сушильной камере  $I = I_1 = I_2 = \text{const}$ .

Диаграмма  $I$ — $x$  для простой идеальной сушильной установки представлена на рис.15.24, причем индексация точек и параметров процесса соответствует приведенной ранее на рис. 15.21.

Пусть в условиях задачи заданы четыре параметра:  $\phi_0$ ,  $t_0$ ,  $t_1$  и  $\phi_2$ . Таким образом, исходное состояние влажного воздуха известно, это точка 0 ( $t_0$ ,  $\phi_0$ ). В калорифере воздух нагревается по вертикальной линии  $x = x_0 = x_1$  до заданной температуры  $t_1$ ,

так что точка 1 определяется пересечением вертикали  $x_1 = x_0$  и линии  $t_1$ . Далее в сушильной камере процесс идеальной сушки идет по линии  $I = I_1 = I_2$  — до заданного значения  $\varphi_2$ ; реже вместо  $\varphi_2$  задают выходную температуру  $t_2$ . (Дело в том, что задание  $\varphi_2 < 1$  гарантирует построение процесса в рабочей области — выше кривой  $\varphi = 1$ ; при задании  $t_2$  конечная точка 2 может попасть в нерабочую область  $\varphi > 1$ .) Пересечением линий  $I_1 = I_2 = I$  и  $\varphi_2$  (либо  $t_2$ ) определяется точка 2.

Пусть теперь заданы другие четыре параметра влажного воздуха: наряду с исходной точкой 0 ( $t_0, \varphi_0$ ) указаны параметры  $t_2$  и  $\varphi_2$ , т.е. определена точка 2. Тогда точка 1 устанавливается пересечением вертикали  $x_0 = x_1$  (проводится из точки 0) и линии  $I_1 = I_2$  (проводится из точки 2).

Для заданных или найденных точек 0, 1 и 2 по диаграмме отсчитываются все необходимые параметры  $t_i, \varphi_i, x_i, I_i$ , где  $i = 0, 1, 2$ . При известных параметрах точек определяются значения  $l$  по (15.7) и  $q_k$  по (15.9) и далее  $L$  и  $Q_k$  — для варианта  $\Sigma q = 0$ .

В ходе технологической проработки процесса (задачи эксплуатации или проектирования) может возникнуть необходимость *понижения температуры сушки* (например, из-за неустойчивости материала при контакте с высокотемпературным СА). В рамках простой сушилки это может быть достигнуто *увеличением потока СА*: то же количество теплоты будет внесено в процесс при нагреве каждого кг воздуха до меньшей температуры ( $t_1$ ). Разумеется, при этом на выходе из сушилки будет получен (см. штрих-пунктирную линию сушки на рис. 15.24) отработанный СА с меньшим влажосодержанием  $x_2$ , поскольку возрастанию  $l = 1/(x_2 - x_0)$  при фиксированном  $x_0$  сопутствует понижение  $x_2$ .

Специально подчеркнем, что в идеальной сушилке, когда нет никаких теплотерь и  $q_c = 0$ , удельный расход теплоты в калорифере превышает (причем заметно) теплоту испарения влаги:  $q_k > r$ . Дело в том, что в сушильной камере теплота в самом деле идет лишь на испарение влаги, но для сушильной установки в целом надо еще учитывать затраты теплоты на нагрев СА. Ведь в точке 0 его температура, как правило, заметно ниже, чем в точке 2, а на каждый кг удаляемой влаги обычно затрачивается 10—20 и более кг воздуха. По этой причине даже в экономичных конвективных сушилках величина  $q_k$  обычно примерно в 1,5 раза превышает теплоту испарения.

### 15.3.3. Простая реальная сушилка

В основе технологического расчета и построения в диаграмме  $I$ — $x$  процесса в простой реальной сушилке лежит выражение (15.11). Здесь возможны различные случаи:

$\Delta q^* > 0$ , т.е.  $q_c > \Sigma q$  — подвод теплоты в сушильной камере с избытком компенсирует суммарные теплотери. Тогда про-

цесс сушки идет с повышением относительной энтальпии:  $I_2 > I_1$ ;

$\Delta q_* < 0$ , т.е.  $q_c < \Sigma q$  — подвод теплоты в сушильной камере недостаточен (может быть, он вообще отсутствует) для компенсации суммы теплопотерь. Тогда процесс сушки идет с понижением относительной энтальпии:  $I_2 < I_1$ ;

$\Delta q_* = 0$ , т.е.  $q_c$  и отдельные теплопотери  $q_b$ , входящие в  $\Sigma q$ , существуют, но в точности компенсируют друг друга ( $q_c = \Sigma q$ ). Тогда реальный процесс идет по линии идеального  $I = \text{const}$  и  $I_2 = I_1$ .

В последнем случае построение в диаграмме  $I-x$  и расчет реального процесса ничем не отличаются от рассмотренных выше для идеального процесса. Поэтому далее рассматриваются лишь случаи  $\Delta q_* > 0$  и  $\Delta q_* < 0$ .

Как и для идеальной сушилки, в исходных условиях задаются четыре параметра — чаще всего в одном из двух вариантов:

— известны  $t_0$  и  $\varphi_0$ ,  $t_1$ ,  $\varphi_2$  (или  $t_2$ ); здесь наряду с точкой 0 (исходный воздух) легко определяется точка 1, т.е. параметры СА на входе в сушильную камеру; точка выхода СА (точка 2) не известна, задан лишь один ее параметр —  $\varphi_2$  (или  $t_2$ );

— известны  $t_0$  и  $\varphi_0$ ,  $t_2$  и  $\varphi_2$ ; здесь наряду с точкой 0 задана точка 2, т.е. параметры воздуха, покидающего сушилку; не известна точка 1.

Ниже последовательно рассмотрены оба этих варианта, в каждом из них — случаи  $\Delta q_* > 0$  и  $\Delta q_* < 0$ . Уравнение процесса в калорифере — прежнее ( $x = \text{const}$ ); процесс в сушильной камере определяется выражением (15.11). При этом значение  $\Delta q_*$  считается найденным; предварительно принято  $q_c$  и рассчитана каждая из составляющих  $\Sigma q$ .

### Простая сушилка при неизвестной точке 2

С целью получения и использования уравнения связи  $I = I(x)$  для процесса в сушильной камере преобразуем выражение (15.11), заменив  $I$  по (15.7):

$$I_2 - I_1 = \Delta q_*(x_2 - x_1). \quad (г)$$

При этом  $I_1$  и  $x_1$  — известны:  $x_1 = x_0$ ,  $I_1$  определяется при нахождении точки 1 путем пересечения вертикали  $x_1 = x_0$  с температурной линией  $t_1$ . Неизвестными являются  $I_2$  и  $x_2$ , но в задании оговорено, что точка 2 ( $I_2$ ,  $x_2$ ) расположена на линии  $\varphi_2$ . Некоторому промежуточному значению  $x > x_1$  отвечает промежуточное значение  $I \neq I_1$ . При этом уравнение связи для сушильной камеры  $I = I(x)$ , в соответствии с (г), принимает вид:

$$I - I_1 = \Delta q_*(x - x_1). \quad (15.12)$$

Очевидно, что прямая, описываемая уравнением (15.12), проходит через точку 1, так как при  $x = x_1$  получается  $I = I_1$ . А при

Рис. 15.25. Диаграмма  $I-x$  для простой реальной сушильной установки при неизвестном состоянии воздуха на выходе из нее

$x = x_2$  должно получаться  $I = I_2$ , причем точка 2 ( $I_2, x_2$ ) лежит на линии  $\varphi_2$ . Для нахождения точки 2 следует задаться произвольным значением  $x$  (лучше  $x > x_1$ ) и рассчитать по (15.12) отвечающее ему значение  $I$ ; далее проводится прямая через точки ( $I_1, x_1$ ) и ( $I, x$ ) и отыскивается точка 2 на пересечении этой прямой и линии  $\varphi_2$ .

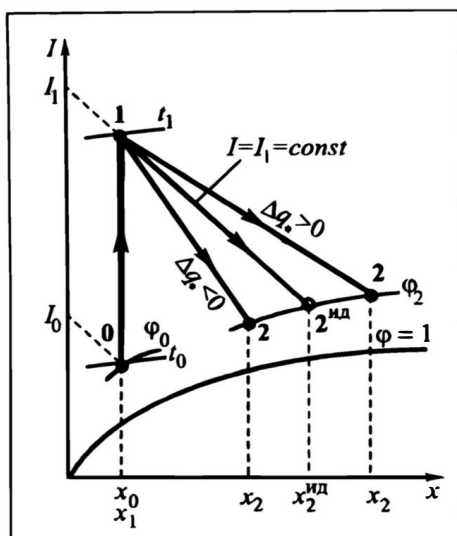
Расположение прямой  $I(x)$  выше или ниже линии  $I_1 = \text{const}$  определяется знаком  $\Delta q^*$  (рис. 15.25). При  $\Delta q^* > 0$  в соответствии с (15.12) для  $x > x_1$  получается  $I, I_2 > I_1$ . При  $\Delta q^* < 0$  для  $x > x_1$  получается  $I, I_2 < I_1$ .

В обоих рассматриваемых случаях потери теплоты  $\Sigma q$  должны быть чем-то *скомпенсированы*. При этом здесь компенсация невозможна за счет большего нагрева воздуха в калорифере: точки 0 и 1 фиксированы, так что в обоих случаях, как и в идеальной сушилке, каждый килограмм воздуха (в расчете на абсолютно сухой) получает в калорифере одно и то же количество теплоты  $\Delta I_k = I_1 - I_0$ .

Компенсация теплотопотери в случае  $\Delta q^* > 0$  происходит за счет *подвода теплоты  $q_c$  в сушильную камеру*. При достаточно больших значениях  $q_c$  эта теплота с *избытком* компенсирует  $\Sigma q$ , так что можно даже обойтись меньшим количеством СА, нежели в идеальном процессе. В самом деле, точка 2 реального процесса получается *правее* точки 2<sup>ид</sup> (см. рис. 15.25), т.е.  $x_2 > x_2^{\text{ид}}$ , и по (15.7) удельный расход воздуха  $l$  (кг АСВ/кг уд.Вл) будет меньше, чем для идеального процесса  $l_{\text{и}}$ .

В случае  $\Delta q^* < 0$  теплотопотери  $\Sigma q$  не могут быть скомпенсированы за счет  $q_c$ , поскольку  $q_c < \Sigma q$  (возможно,  $q_c = 0$ ). Как можно видеть из рис. 15.25, в этом случае точка 2 для реального процесса лежит *левее*, чем для идеального (точка 2<sup>ид</sup>), т.е.  $x_2 < x_2^{\text{ид}}$ . Это означает, что для реального процесса  $l$  должно быть больше, чем для идеального  $l_{\text{и}}$ ; иначе говоря, компенсация потерь  $\Sigma q$  осуществляется путем *увеличения расхода СА (воздуха)*.

Из (15.11) следует, что приращение относительных энтальпий в сушильной камере  $\Delta I = I_2 - I_1 = \Delta q^* / l$ . Казалось бы: можно построить идеальный процесс,



определить точку 2<sup>ид</sup>, а затем при заранее найденном параметре  $\Delta q_*$  — в зависимости от его знака добавить к значению  $I_2^{\text{ид}} = I_1$  (или отнять) величину  $\Delta q_*/l$  — будет найдено искомое значение  $I_2$  для реального процесса. Нахождение далее точки 2 затруднений не вызывает. Однако такое построение возможно лишь при известном  $l$  ( $\Delta q_*$  — найдено), тогда как в рассматриваемом случае просто (по  $x_2^{\text{ид}}$ ) определяется лишь  $l_{\text{и}}$ , а  $l$  — не известно до тех пор, пока не найдено влагосодержание реального процесса  $x_2$ . Поэтому без использования уравнения (15.12) здесь не обойтись.

### *Простая сушилка при неизвестной точке 1*

Для получения уравнения связи  $I = I(x)$  в этом случае возможен сходный подход, только в выражении типа (г) в качестве фиксированных следует принять параметры  $I_2$  и  $x_2$ , отвечающие заданной точке 2, а значения  $I_1$  и  $x_1$  заменить переменными:

$$I_2 - I = \Delta q_*(x_2 - x). \quad (15.13)$$

Эта линия, очевидно, проходит через точку 2, так как при  $x = x_2$  получается  $I = I_2$ . Точка 1 определяется пересечением прямой по уравнению (15.13) с вертикалью  $x = x_0 = x_1$ . Конкретное расположение линии процесса в сушильной камере  $I = I(x)$  — выше или ниже линии  $I_2 = \text{const}$  — определяется знаком  $\Delta q_*$  (рис. 15.26).

Линию  $I = I(x)$  здесь можно построить, также задавшись произвольным значением  $x$  (лучше  $x < x_2$ ), рассчитав по (15.13) сопряженное с этим  $x$  значение  $I$  и зафиксировав в диаграмме промежуточную точку  $(I, x)$ . Линия, проведенная через эту точку из точки 2, и будет линией реального процесса; ее следует довести до вертикали  $x_0 = x_1$  и найти точку 1.

Существенное отличие от предыдущего варианта состоит в том, что при заданной точке 2 (а точка 0 тоже известна) мы располагаем значениями  $x_0 = x_1$  и  $x_2$ , одинаковыми для идеального и реального процессов. Поэтому здесь по (15.7) можно однозначно найти  $l = l_{\text{и}}$ , а следовательно и отношение  $\Delta q_*/l = I_2 - I_1$ . Дальнейшее построение линии реального процесса здесь проще, чем для предыдущего варианта, поскольку нет необходимости в использовании уравнения (15.13) и отыскании промежуточной точки  $(I, x)$ . Надо просто провести очевидное построение на вертикали  $x_0 = x_1$  (рис. 15.26):

— величину  $\Delta q_*/l$  следует добавить к  $I_1^{\text{ид}} = I_2$  (либо от точки 1<sup>ид</sup> отложить вверх отрезок, отвечающий  $\Delta q_*/l$ ) при  $\Delta q_* < 0$ , когда  $I_1 > I_2$  — будет получена точка 1 реального процесса;

— величину  $\Delta q_*/l$  следует вычесть из  $I_1^{\text{ид}} = I_2$  (либо отложить от точки 1<sup>ид</sup> вниз соответствующий отрезок) при  $\Delta q_* > 0$ , когда  $I_1 < I_2$  — также будет получена точка 1 реальной сушилки.

Затраты теплоты в калорифере, как и в идеальной сушилке, на 1 кг АСВ  $\Delta I_{\text{к}} = I_1 - I_0$ , а на 1 кг уд.Вл  $q_{\text{к}} = l(I_1 - I_0)$ . Отли-

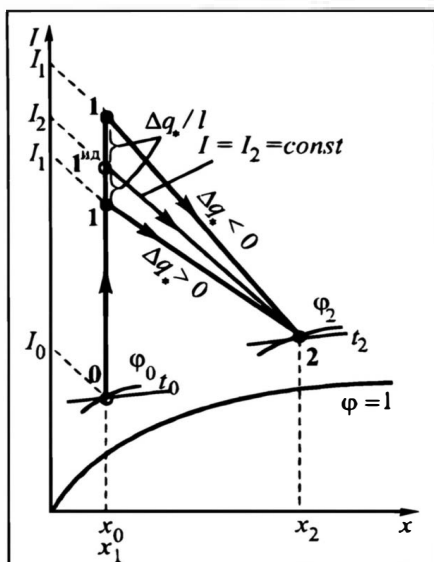
Рис.15.26. Диаграмма  $I-x$  для простой реальной сушильной установки при неизвестном состоянии воздуха на входе в нее

чие от идеальной сушилки в том, что в качестве  $I_1$  берется относительная энтальпия реальной точки 1.

В обоих случаях  $\Delta q_* > 0$  и  $\Delta q_* < 0$  потери теплоты  $\Sigma q$  должны быть *скомпенсированы*. При этом компенсация здесь невозможна за счет изменения потока СА: точки 0 и 2 фиксированы, значения  $l$  и  $L$  (при данном  $W$ ) определяются однозначно, в реальном и идеальном процессах они одинаковы.

Компенсация теплотерь в случае  $\Delta q_* > 0$  обеспечивается за счет *подвода теплоты в сушильную камеру*  $q_c$ . При достаточно высоких значениях  $q_c$  потери  $\Sigma q$  компенсируются *с избытком*, так что каждый килограмм СА можно нагревать в *калорифере* до меньшей (чем в идеальном процессе) температуры: из расположения точек 1<sup>ид</sup> и 1 на рис.15.26 ясно, что  $t_1 < t_1^{\text{ид}}$ .

Потери в случае  $\Delta q_* < 0$  не могут быть скомпенсированы за счет  $q_c$ : этой теплоты недостаточно (может быть вообще  $q_c = 0$ ), поскольку  $q_c < \Sigma q$ . В этом случае компенсировать теплотопотери приходится за *счет нагрева СА в калорифере до более высокой* (нежели в идеальном процессе) *температуры*: из расположения точек 1<sup>ид</sup> и 1 на рисунке ясно, что здесь  $t_1 > t_1^{\text{ид}}$ .



#### 15.3.4. О распределении в простой сушилке подводимой теплоты между калорифером и сушильной камерой

В сушильную установку теплота (например, через поверхность теплообмена) подводится как в калорифер ( $Q_k, q_k$ ), так и в сушильную камеру ( $Q_c, q_c$ ). В зависимости от величины  $q_c$ , как показано в конце предыдущего раздела для заданных точек 0 и 2, получаются положительные или отрицательные значения параметра суши  $\Delta q_*$ . А это влияет на необходимую теплоту  $q_k$  подогрева СА в калорифере и определяет линию реального процесса суши в сушильной камере. В целом теплота, подводимая в единицу времени, равна  $Q_\Sigma = Q_k + Q_c$ , а в расчете на 1 кг удаляемой влаги —  $q_\Sigma = q_k + q_c$ . Распределение полного по-

тока теплоты  $Q_{\Sigma}$  и удельного  $q_{\Sigma}$  между калорифером и сушильной камерой является важной технологической проблемой — как для самой простой сушилки, так и в плане связи ее с другими схемами сушки.

Будем вести анализ для удельных потоков теплоты — на 1 кг АСВ или на 1 кг уд.Вл. Перепишем уравнение (15.11), раскрыв смысл параметра  $\Delta q_*$ ; в расчете на 1 кг АСВ (в таком представлении можно оперировать диаграммой  $I-x$ ):

$$I_2 - I_1 = \frac{\Delta q_*}{l} = \frac{q_c}{l} - \frac{\Sigma q}{l},$$

откуда

$$\frac{q_c}{l} = I_2 - I_1 + \frac{\Sigma q}{l}. \quad (д)$$

Суммарное количество теплоты  $q_{\Sigma}/l$  найдем, выразив по (15.9)  $q_k/l = I_1 - I_0$ :

$$\frac{q_{\Sigma}}{l} = \frac{q_k}{l} + \frac{q_c}{l} = (I_1 - I_0) + \left( I_2 - I_1 + \frac{\Sigma q}{l} \right) = I_2 - I_0 + \frac{\Sigma q}{l}. \quad (е)$$

Поскольку в случае идеальной сушки  $I_2 = I_1$ , то для *идеального* процесса разность  $I_2 - I_0 = I_1 - I_0$  может трактоваться как удельный расход теплоты в калорифере;  $I_2 - I_0 = q_k^{ид}/l$ . Тогда выражение (е) принимает вид:

$$\frac{q_{\Sigma}}{l} = \frac{q_k}{l} + \frac{q_c}{l} = \frac{q_k^{ид}}{l} + \frac{\Sigma q}{l} \quad (15.14)$$

или в расчете на 1 кг удаляемой влаги:

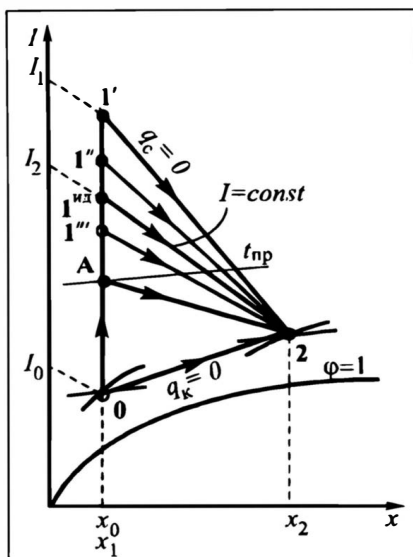
$$q_{\Sigma} = q_k + q_c = q_k^{ид} + \Sigma q. \quad (15.14а)$$

Таким образом, полный расход теплоты, необходимой для проведения реального процесса сушки, складывается из теплоты, затраченной на идеальный процесс и необходимой для восполнения всех теплопотерь —  $q_0$ ,  $q_{тр}$ ,  $q_m$ . На диаграмме  $I-x$  (рис. 15.27) полное количество теплоты на 1 кг АСВ  $q_{\Sigma}/l$  изображается в соответствии с (15.14) отрезком  $0-1'$ , получающимся как сумма отрезков  $0-1^{ид}$  (отвечает величине  $q_k^{ид}/l$ ) и  $1^{ид}-1'$  (выражает теплопотери  $\Sigma q/l$ ). При этом величина отрезка  $0-1'$  не зависит от того, как суммарное количество теплоты ( $q_{\Sigma}$  или  $q_{\Sigma}/l$ ) распределено между калорифером и сушильной камерой.

Если  $q_c = 0$  (частый случай в технологии сушки), то, согласно (15.14) и (15.14а),  $q_{\Sigma} = q_k$  — все тепло на сушильный процесс должно быть подано в калорифере. Тогда отрезок  $0-1'$  изображает процесс нагрева СА в калорифере, а  $1'-2$  — про-

Рис. 15.27. К распределению теплоты в простой сушильной установке между калорифером и сушильной камерой

цесс сушки в сушильной камере (линия  $q_c = 0$ ). Если же часть теплоты подводится в сушильной камере, т.е.  $q_c \neq 0$ , то при сохранении суммарного расхода теплоты ( $q_\Sigma$ ,  $q_\Sigma/l$ , отрезок  $0-1'$ ) потребуется меньше теплоты подавать в калорифере:  $q_k = q_\Sigma - q_c$ . При небольших  $q_c$ , не компенсирующих полностью теплотопотери  $\Sigma q$ , на диаграмме  $I-x$  подвод теплоты в калорифере  $q_k/l$  изобразится отрезком  $0-1''$ , заканчивающимся выше точки идеального процесса  $1^{ид}$ ; расходу теплоты в сушильной



камере  $q_c/l$  будет отвечать отрезок  $1''-1'$ . Процесс сушки в этом случае изобразится линией  $1''-2$ . Пусть теперь подвод теплоты в сушильную камеру в точности компенсирует теплотопотери:  $q_c = \Sigma q$ . Тогда нагрев СА в калорифере изобразится отрезком  $0-1^{ид}$ , а сушка в сушильной камере — линией идеального процесса  $1^{ид}-2$ ; величине  $q_c/l$  будет отвечать отрезок  $1^{ид}-1'$ . В сушильную камеру может быть подведена теплота, превосходящая теплотопотери:  $q_c > \Sigma q$ . Тогда, в полном соответствии со сказанным в предыдущем разделе, потребуется меньше теплоты в калорифере. Величина  $q_k/l$  изобразится отрезком  $0-1'''$ ,  $q_c/l$  — отрезком  $1'''-1'$ , а процесс в сушильной камере — линией  $1'''-2$ ; отрезок  $0-1'$  по-прежнему будет изображать полное количество теплоты  $q_\Sigma/l$ . Наконец, в сушильную камеру можно подводить всю теплоту, необходимую для сушильного процесса:  $q_\Sigma = q_c$ . Тогда, согласно (15.14) и (15.14а),  $q_k = 0$ , весь отрезок  $0-1'$  отвечает величине  $q_c/l$ , а процесс в сушильной камере изображается линией  $0-2$  (на рисунке — линия  $q_k = 0$ ).

Из приведенного анализа видно, что увеличение  $q_c$  приводит (при фиксированной для конкретного процесса величине  $q_\Sigma$ ) к уменьшению  $q_k$ . Иначе говоря, повышение  $q_c$  позволяет нагревать СА (воздух) в калорифере до меньшей температуры. Снижение температуры СА на входе в сушильную камеру — существенный технологический фактор, поскольку ряд материалов (их называют термолабильными) не выдерживает высоких тем-

ператур. К числу таких ТМ относятся многие полимерные материалы, пищевые продукты, тем более лекарственные и другие биологически активные препараты — они не допускают контакта с горячим СА. Пусть для данного конкретного высушиваемого материала известна предельно допустимая температура  $t_{\text{пр}}$  (линия  $t_{\text{пр}}$  обозначена на рис. 15.27; на вертикали  $x_0 = x$  ей отвечает точка А). Тогда воздух в калорифере допустимо нагревать только до этой температуры, и процесс нагрева в диаграмме  $I-x$  изображается отрезком 0—А. Остальное количество теплоты, соответствующее отрезку А—1', должно быть подведено в сушильную камеру. Процесс сушки в ней изобразится отрезком А—2, так что ни в какой точке сушилки температура СА не превысит предельного значения  $t_{\text{пр}}$ . Таким образом, распределение (перераспределение) общего количества теплоты  $q_{\Sigma}$  между калорифером и сушильной камерой позволяет обеспечить необходимую технологическую обстановку в процессе сушки.

В разд. 15.3.3 было показано, что в случае идеальной сушки подводимая в калорифере теплота  $q_k$  не может быть меньше теплоты испарения влаги  $r$ . В сушилках с подводом теплоты в сушильную камеру ( $q_c$ ) вполне возможно  $q_k < r$ , поскольку при увеличении  $q_c$  величина  $q_k$  понижается (в пределе до нуля). Здесь необходимо говорить о безусловном неравенстве  $q_{\Sigma} > r$ , поскольку  $q_k^{\text{ид}} > r$ , а  $q_{\Sigma} = q_k^{\text{ид}} + \Sigma q > q_k^{\text{ид}}$ .

## 15.4. МНОГОЗОНАЛЬНАЯ СУШИЛКА

Выше показано, что в случае термолабильных материалов температура СА может быть понижена до необходимой величины  $t_{\text{пр}}$  путем подвода части теплоты  $Q_c$  ( $q_c$ ,  $q_c/l$ ) непосредственно в сушильную камеру. Технически это не составляет затруднений для некоторых конструкций сушилок, например с псевдооживленным слоем или пневмотранспортных. Однако для других сушилок (скажем, барабанных, отчасти — туннельных или ленточных) подача теплоты в сушильную камеру сопряжена со значительными конструктивными трудностями или неудобствами. В этом случае *распределенную* подачу теплоты в сушильную камеру (предпочтительно — равномерно по длине) можно заменить *сосредоточенной* ее подачей в отдельные точки камеры. По существу это означает разделение сушильной камеры на несколько зон; в эти зоны теплота не подается, но перед каждой зоной устанавливается калорифер, повышающий температуру СА (разумеется, не выше заданного предела  $t_{\text{пр}}$ ). В результате ни в какой из точек сушильной установки температура СА не превышает предельную.

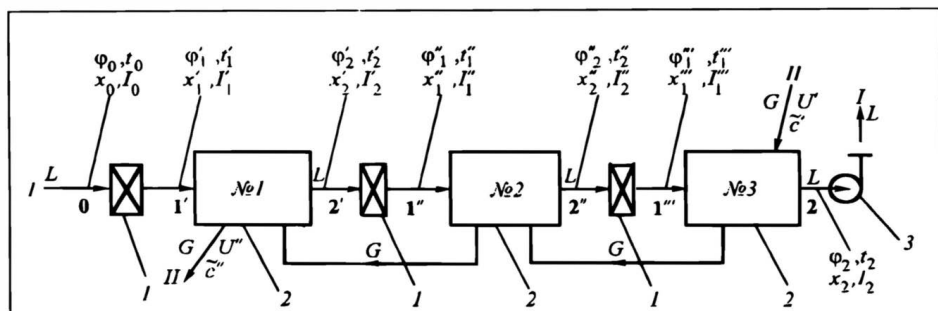


Рис. 15.28. Принципиальная схема многозональной сушилки:  
1 — калориферы, 2 — сушильные камеры, 3 — вентилятор;  
I — сушильный агент, II — высушиваемый материал

Принципиальная схема **многозональной** (иногда применяют термин "многозонная") установки (на примере трехзональной) с **промежуточным подогревом СА** между зонами представлена на рис.15.28. Здесь принято противоточное движение сушильного агента (его поток  $L$  последовательно проходит все зоны — от первой до третьей) и высушиваемого материала (его поток  $G$  движется от третьей зоны к первой). Относительные (в кг АСВ/с и кг СМ/с) потоки  $L$  и  $G$ , естественно, постоянны и одинаковы для всех зон. На рисунке обозначены расчетные точки и отвечающие им параметры СА, а также параметры ТМ на входе в многозональную сушильную установку и выходе из нее.

Для определения основных материальных потоков  $W$  и  $L$  необходимо записать материальные балансы для единицы времени (рассматриваются непрерывные процессы) и пространственного контура, охватывающего всю многозональную установку (разумеется, по отдельности для зон ТМ и СА, как это сделано в разд. 15.3.1 — см. рис. 15.22). Совершенно очевидно, что запись материальных балансов для многозональной сушилки ничем не отличается от рассмотренной ранее для простой сушилки. Поэтому общее количество влаги  $W$ , удаляемой в единицу времени, и расход сушильного агента  $L$  определяются для многозональной сушилки по тем же формулам (15.5) и (15.6), что и для простой. При одинаковых производительности  $G$  по высушиваемому ТМ и его влажностям  $U'$  и  $U''$  **величина  $W$**  получается **такой же**, что и в простой сушилке. Аналогично: при одинаковых входном и выходном влагосодержаниях  $x_0$  и  $x_2$  **расход СА (воздуха) будет таким же**, что и для простой сушилки.

Ниже рассмотрены построение процесса в диаграмме  $I-x$  и технологический расчет для многозональной идеальной сушильной установки и продемонстрирован подход к расчету реальной сушилки.

### 15.4.1. Многозональная идеальная сушилка

Диаграмма  $I-x$  для идеальной сушилки приведена на рис. 15.29; обозначения точек и параметров процесса соответствуют указанным на принципиальной схеме. Вместо одной стадии нагрева и одной стадии сушки здесь нагрев СА в калорифере предшествует каждой зоне сушки, причем температура нагрева ограничена предельной величиной  $t_{\text{пр}}$ , обусловленной свойствами конкретного высушиваемого материала. Эта температура, как видно из диаграммы, заметно ниже ( $t_1$ ) — температуры, до которой пришлось бы нагревать СА, чтобы обеспечить необходимый подвод теплоты при работе по схеме простой сушилки. На диаграмме принято (выполнение этого условия не обязательно), что на выходе из каждой зоны относительные влажности СА одинаковы и равны  $\varphi_2$ .

Рассматриваемый сушильный процесс включает по три чередующиеся стадии нагрева и сушки. Стадии нагрева СА в калорифере изображаются в диаграмме  $I-x$  вертикальными ( $x = \text{const}$ ) отрезками:  $0-1'$ ;  $2'-1''$  и  $2''-1'''$ . Стадии идеальной сушки идут по  $I = \text{const}$ , линии:  $1'-2'$ ;  $1''-2''$  и  $1'''-2'''$ .

Количество теплоты в калорифере какой-либо зоны определяется из теплового баланса (контур — данный калорифер) для сушильного агента (см. разд. 15.3.2); получаемые расчетные выражения построены по типу (15.8). Для единицы времени, в расчете на 1 кг АСВ и на 1 кг уд.Вл, соответственно:

$$\begin{aligned} Q_K^{(i)} &= L(I_i - I_{i-1}); \Delta I_K^{(i)} = \\ &= I_i - I_{i-1}; q_K^{(i)} \equiv \frac{Q_K^{(i)}}{W} = l(I_i - I_{i-1}). \end{aligned} \quad (15.15)$$

Тогда для отдельных зон рассматриваемой трехзональной сушильной установки, например в расчете на 1 кг удаляемой влаги, имеем (см. рис. 15.28 и 15.29):

$$q_K^{(1)} = l(I' - I_0); q_K^{(2)} = l(I'' - I'); q_K^{(3)} = l(I_2 - I''), \quad (15.16)$$

где верхние индексы — номера зон, перед которыми установлены калориферы.

Общий расход теплоты в калориферах сушильной установки:

$$\begin{aligned} q_K &= q_K^{(1)} + q_K^{(2)} + q_K^{(3)} = \\ &= l(I' - I_0) + l(I'' - I') + l(I_2 - I'') = l(I_2 - I_0). \end{aligned} \quad (15.17)$$

Поскольку при идеальной сушке  $I_2 = I_1$ , можно констатировать, что выражение (15.17) совпадает с (15.9), полученным ранее для простой идеальной сушилки. К этому же выводу можно прийти, рассматривая на рис. 15.29 вертикальные отрезки, характеризующие нагрев СА в калориферах в расчете на 1 кг АСВ:  $(0-1') + (2'-1'') + (2''-1''') = 0-(1)$ . Напомним, что

Рис.15.29. Диаграмма  $I-x$  для идеальной многозональной сушилки

отрезок 0—(1) отвечает, как показано в разд. 15.3.3, нагреву СА в калорифере *простой* идеальной сушилки.

Из изложенного следует, что *переход от простой сушилки к многозональной не отражается на расходе теплоты* в расчете на 1 кг АСВ или 1 кг уд.Вл (имеется в виду: при одних и тех же входных и выходных параметрах воздуха). Поскольку для простой и многозональной сушилок сравниваются процессы с одинаковыми значениями  $x_2$  и  $x_0$ , то, согласно формуле (15.7), изменение варианта сушильного процесса *не отражается и на удельном* (в расчете на 1 кг уд.Вл) *расходе воздуха*  $l$ .

Удельные затраты теплоты на 1 кг влаги, удаляемой в сушильной установке, для калорифера отдельной зоны определяются по формуле (15.15):

$$q_k^{(i)} = K(I_i - I_{i-1}) = \frac{I_i - I_{i-1}}{x_2 - x_0}. \quad (6)$$

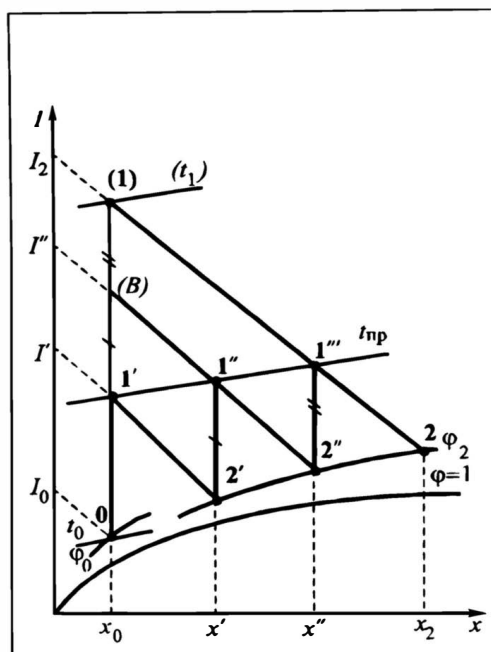
Представляет интерес выяснение физического смысла выражения, где в знаменателе стояла бы разность влагосодержаний СА в данной зоне:

$$\frac{I_i - I_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} = ? \quad (в)$$

Здесь целесообразно сопоставить размерности числителя и знаменателя. Полная запись единиц измерения числителя: (Дж в  $i$ -м калорифере)/(кг АСВ); знаменателя: (кг уд.Вл в  $i$ -й зоне)/(кг АСВ). Тогда отношение (в) получает (после сокращения "кг АСВ") следующий смысл: затраты теплоты в  $i$ -м калорифере на 1 кг влаги, удаляемой в этой  $i$ -й зоне, но не во всей сушильной установке — в отличие от выражения (6).

#### 15.4.2. Многозональная реальная сушилка

В основе расчета реальной сушилки лежит уравнение (15.11), учитывающее потери теплоты  $\Sigma q$  и оперирующее параметром сушки  $\Delta q^*$ . Применительно к многозональным сушил-



кам здесь есть одна особенность: они возникли как *альтернатива* сушилкам с распределенным подводом теплоты в сушильную камеру. Поэтому в многозональных сушилках  $q_c = 0$ , так что всегда  $\Delta q_* < 0$ .

Рассмотрению, как и для простой сушилки, подлежат два варианта: определены (при построении идеальной сушилки) либо точки (состояния СА) на входе в зоны: 1'; 1"; 1''', либо точки на выходе из них: 2'; 2"; 2. Далее будем рассматривать один из этих вариантов; примем в качестве примера последний из них.

Общий путь построения реального процесса в диаграмме  $I-x$  такой же, как и в случае простой сушилки, только построения надо проводить для *каждой* из зон. Точный расчет здесь осложняется отсутствием достоверных сведений о составляющих суммы теплотопотерь  $\Sigma^{(i)} q$  по отдельным зонам. Если потери в окружающую среду для  $i$ -й зоны  $q_0^{(i)}$  еще можно как-то оценить, то величины  $q_{тр}$  и  $q_m$  по зонам рассчитать трудно, поскольку неизвестны промежуточные температуры транспортных приспособлений и материала при переходе из зоны в зону. Поэтому обычно используют **приближенный подход**, дающий, тем не менее, хорошие результаты. Сущность подхода:

— определяют составляющие  $\Sigma q$  для сушильной установки *в целом* (входные и выходные параметры составляющих известны), рассчитывают общие теплотопотери  $\Sigma q$ , значит, и параметр сушки  $\Delta q_* = -\Sigma q$ ;

— распределяют  $\Delta q_*$  (по существу — теплотопотери) по зонам *пропорционально* удаляемой в них влаге;

— строят реальный процесс по зонам, находят все необходимые параметры СА и проводят технологический расчет.

При реализации подхода необходимо найти параметры сушки для отдельных зон  $\Delta q_*^{(1)}$ ,  $\Delta q_*^{(2)}$  и  $\Delta q_*^{(3)}$ , причем

$$\Delta q_*^{(1)} + \Delta q_*^{(2)} + \Delta q_*^{(3)} = \Delta q_* < 0 \text{ и } \Delta q_*^{(i)} < 0. \quad (г)$$

Согласно принятому подходу, в расчете на 1 кг удаляемой влаги:

$$\Delta q_*^{(1)} = \Delta q_* \frac{W_1}{W}, \quad \Delta q_*^{(2)} = \Delta q_* \frac{W_2}{W}, \quad \Delta q_*^{(3)} = \Delta q_* \frac{W_3}{W}, \quad (д)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  — количества влаги, удаляемой в единицу времени в отдельных зонах; естественно,  $W_1 + W_2 + W_3 = W$ .

При известных в диаграмме  $I-x$  точках на выходе из зон (рассматривается именно этот вариант) определение отношений  $W_i/W$  не вызывает затруднений. В самом деле, имея в виду, что  $x_1 = x_0$ , соответственно (15.6)  $W = L(x_2 - x_0)$ , а для  $i$ -й зоны из материального баланса СА по влаге с очевидностью

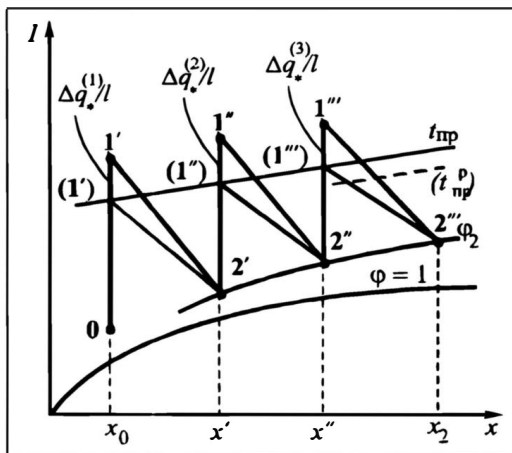


Рис.15.30. Диаграмма  $I$ - $x$  для реальной многозональной сушки

получается:  $W_i = L(x_i - x_{i-1})$ . Следовательно,  $W_i/W = (x_i - x_{i-1})/(x_2 - x_0)$ . Отсюда конкретно для зон:

$$\Delta q_*^{(1)} = \Delta q_* \frac{x' - x_0}{x_2 - x_0}; \quad \Delta q_*^{(2)} = \Delta q_* \frac{x'' - x'}{x_2 - x_0};$$

$$\Delta q_*^{(3)} = \Delta q_* \frac{x_2 - x''}{x_2 - x_0}. \quad (\text{е})$$

Чтобы воспользоваться найденными значениями  $\Delta q_*^{(i)}$  для построений в диаграмме  $I$ - $x$ , надо представить затраты теплоты в калориферах в расчете на 1 кг абсолютно сухого воздуха, т.е. перейти от  $\Delta q_*^{(i)}$  к величинам  $\Delta q_*^{(i)}/l = \Delta q_*^{(i)}(x_i - x_{i-1})$ :

$$\Delta q_*^{(1)}/l = \Delta q_*(x' - x_0); \quad \Delta q_*^{(2)}/l = \Delta q_*(x'' - x'); \\ \Delta q_*^{(3)}/l = \Delta q_*(x_2 - x''). \quad (\text{ж})$$

Отрезки, соответствующие величинам  $\Delta q_*^{(i)}/l$  (как и в простой сушилке, но в пределах отдельных зон), откладываются вверх (так как  $\Delta q_*^{(i)}/l < 0$ ) от точек идеального процесса (1'), (1'') и (1''') (рис.15.30). В результате определяются точки реального процесса 1', 1'' и 1'''. Жирные линии 1'-2', 1''-2'' и 1'''-2''' изображают реальный процесс сушки по зонам; эти линии расположены выше соответствующих линий идеальной сушки (тонкие линии  $I_i = \text{const}$ ), поскольку при  $\Delta q_*^{(i)} < 0$  справедливо  $I_1^{(i)} > I_2^{(i)}$ . Иными словами, в отсутствие подвода теплоты в зоны сушки ( $q_c^{(i)} = 0$ ) компенсация теплотеря по зонам  $\Sigma^{(i)}q$  осуществляется за счет подвода большего количества теплоты в калориферы: приходится нагревать в них СА несколько выше, чем в случае идеального процесса.

По рис. 15.30 в результате построения получается, что СА в калориферах реально нагревается выше предельно допустимой температуры  $t_{\text{пр}}$ . Это надо предусмотреть в начале расчета, приняв при построении идеального процесса ограничивающую температуру ( $t_{\text{пр}}^{\text{p}}$ ) на несколько градусов ниже  $t_{\text{пр}}$ . Не исключено, что в ходе технологического расчета придется пару раз повторить построения, добиваясь, чтобы на входе в любую из зон температура СА не превышала максимально допустимую  $t_{\text{пр}}$ .

Заметим, что необходимости в этих итерационных операциях не возникает, если отталкиваются от идеального процесса при заданных точках (а точнее — уровня температур) на входе СА в зоны. Однако тогда смещаются в сравнении с идеальным процессом точки на выходе из зон, что сказывается на значении  $l$ , следовательно и на величине отрезков  $\Delta q_{\text{к}}^{(i)}/l$ . В результате и здесь расчет может приобрести итерационный характер, но уже не по входным температурам, а по  $l$ . Итерации здесь можно избежать, если сообразовать построения с гипотетической простой сушилкой, характеризующейся тем же значением  $\Delta q_{\text{к}}$ .

Расходы теплоты в калориферах по зонам  $q_{\text{к}}^{(i)}$  и в целом по установке  $q_{\text{к}} = \sum q_{\text{к}}^{(i)}$  рассчитываются на той же основе, что и в случае простой реальной сушилки:

$$\begin{aligned} q_{\text{к}}^{(1)} &= l(I' - I_0); \quad q_{\text{к}}^{(2)} = l(I'' - I_2'); \\ q_{\text{к}}^{(3)} &= l(I''' - I_2''); \quad q_{\text{к}} = \sum q_{\text{к}}^{(i)}; \end{aligned} \quad (15.18)$$

в отличие от выражений (15.17) в качестве относительных энтальпий  $I'$ ,  $I''$  и  $I'''$  здесь берутся величины, характерные для *реального* процесса сушки.

Практически может возникнуть проектная задача об **определении числа зон**, необходимых для обеспечения процесса многозональной сушки. При этом могут быть заданы входная и выходная точки 0 и 2 и ограничивающие условия, например одинаковые температуры воздуха  $t_1$  на входе в зоны и его относительные влажности  $\phi_2$  на выходе из них. Упомянутые точки и ограничения показаны на рис. 15.31. В целях упрощения определение числа зон на рисунке иллюстрируется на примере идеальной сушилки: попеременно строятся стадии нагрева СА в калориферах и сушки в сушильных камерах. По рисунку получается, что в заданных условиях необходимо более 4 зон; с некоторым запасом принимаем к проектированию сушильную установку с 5 зонами.

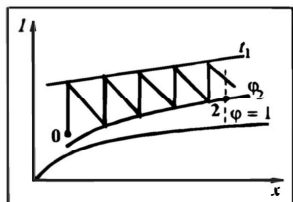


Рис. 15.31. К определению числа необходимых зон

## 15.5. СУШИЛКА С ЧАСТИЧНЫМ ВОЗВРАТОМ ОТРАБОТАННОГО ВОЗДУХА

Процессы сушки протекают с большей скоростью при более высокой движущей силе, иначе — при повышенных температурах и пониженных влажностях сушильного агента. Как правило, технологи заинтересованы именно в увеличении интенсивности процесса, что позволяет при эксплуатации повысить производительность сушилки, а при ее проектировании на заданную производительность — уменьшить необходимую поверхность межфазного контакта, а значит, габариты и стоимость установки. Однако на практике встречаются технологические ситуации, когда необходимо вести процесс сушки *медленно*, в более мягких условиях. Так, на поверхности некоторых паст при быстрой их сушке образуется плотная корка, препятствующая удалению влаги из внутренних зон, — сушка резко замедляется. В ходе быстрой сушки продукт нередко оказывается высушенным неравномерно: чрезмерно у поверхности контакта с сушильным агентом и недостаточно во внутренних зонах. Отдельные гранулированные материалы при быстрой сушке растрескиваются, иногда просто рассыпаются. А, скажем, при быстром обезвоживании древесины происходит разрыв волокон, и из такой древесины не изготовить высококачественных изделий. Дерево для музыкальных инструментов, например, сушат очень медленно — годами и даже десятилетиями.

В целях замедления сушки возможно понизить температуру процесса — выше показано, что этого можно добиться увеличением потока СА в простой сушилке, подачей части теплоты в сушильную камеру либо переходом к многозональной сушилке. Но есть и другой путь — *увеличение влажности исходного сушильного агента*. Добавление к исходному СА некоторого количества водяного пара неэкономично, поскольку связано с дополнительным расходом ценного теплоносителя — пара. Используется иной путь: к потоку свежего СА добавляется часть отработанного, покидающего сушилку с большей концентрацией влаги, нежели у свежего СА. В результате на вход в сушильную камеру подается СА более влажный в сравнении со свежим. Такой вариант процесса называется сушкой с **частичным возвратом (рекуперацией) отработанного воздуха**. Поставленная цель, таким образом, достигнута: как показано в разд.10.7.3, рециркуляция в самом деле сопровождается понижением движущей силы процесса.

Принципиальная схема сушилки с **частичной рециркуляцией** представлена (в расчетном варианте) на рис. 15.32, где показаны основные потоки и обозначены параметры СА и ТМ.

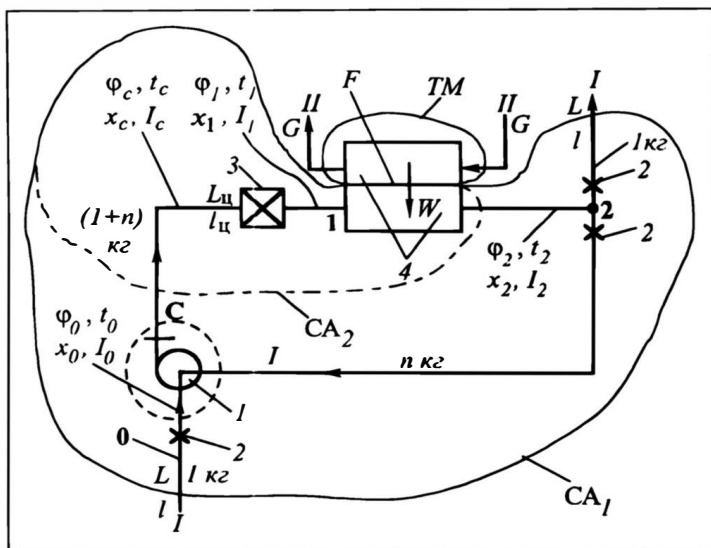


Рис.15.32. Принципиальная схема сушилки с частичной рециркуляцией сушильного агента:

1 — вентилятор, 2 — задвижки, 3 — калорифер, 4 — сушильная камера;  
I — сушильный агент, II — высушиваемый материал

Движение сушильного агента обеспечивается вентилятором 1, распределение воздуха (выброс в атмосферу, возврат на рециркуляцию, ввод свежего) регулируется системой задвижек 2. Поскольку установка работает в непрерывном режиме, то поток свежего воздуха (конечно, в расчете на абсолютно сухой), подводимого в установку извне (состояние 0), должен быть равен потоку, выбрасываемому в атмосферу (состояние 2). Возвращаемый на рециркуляцию воздух (тоже состояние 2) носит название **обратного**. После его присоединения к потоку свежего воздуха получается **смесь** (состояние С, параметры отмечены индексом "с"). Эта смесь нагревается в калорифере 3 (до состояния 1) и направляется в сушильную камеру 4; после контакта с твердым материалом смесь покидает ее в состоянии 2.

Количество обратного воздуха, приходящегося на 1 кг свежего (выбрасываемого) обозначается символом  $n$  и называется **степенью рециркуляции** (на практике чаще всего  $n < 1$  кг/кг). Таким образом, при потоке свежего воздуха  $L$  (или на 1 кг удаляемой влаги —  $l$ ) поток обратного воздуха составляет  $Ln$  кг АСВ/с (или  $ln$  кг АСВ/кг уд.Вл). Очевидно, в калорифере и сушильной камере движется **циркулирующий СА**, т.е. смесь свежего и обратного воздуха — поток (кг АСВ/с):

$$L_{\text{ц}} = L + Ln = L(1 + n), \quad (a)$$

а на 1 кг удаляемой влаги:

$$l_{\text{ц}} = l + l \cdot n = l(1 + n). \quad (б)$$

Анализ процесса удобно вести на базе 1 кг свежего (или, что

то же самое, выбрасываемого) сушильного агента,  $n$  кг — обратного и  $(1 + n)$  кг — циркулирующего.

Количество удаляемой в единицу времени влаги получается из материального баланса по влаге для высушиваемого материала (контур ТМ, проведенный по поверхности  $F$  контакта ТМ и СА). Легко видеть, что этот баланс ничем не отличается от рассмотренного в разд. 15.3.1. Поэтому и расчетная формула для  $W$  повторяет выражение (15.5).

Потоки воздуха  $L$ ,  $l$  и  $L_{\text{ц}}$ ,  $l_{\text{ц}}$  найдем из материальных балансов по влаге для сушильного агента. Рассмотрим сначала контур СА<sub>1</sub>, охватывающий зону сушильного агента для *всей* установки. Потоки влаги, пересекающие границы этого контура, *те же*, что были в случае простой сушильной установки (разд. 15.3.1). Поэтому и формулы для расчета потока свежего (и равного ему — выбрасываемого в атмосферу) воздуха *совпадают* с (15.6) для  $L$  и с (15.7) для  $l$ . Чтобы отыскать поток циркулирующего воздуха, возможно взять контур СА<sub>2</sub> (штрих-пунктир на рис. 15.32), исключив узел смешения свежего и отработанного воздуха. Баланс по влаге в зоне СА для контура СА<sub>2</sub> запишется так:

$$L_{\text{ц}}x_c + W - L_{\text{ц}}x_2 = 0 \text{ и } L_{\text{ц}} = \frac{W}{x_2 - x_c}. \quad (15.19)$$

Эту формулу можно было записать сразу — по аналогии с (15.6). Действительно, фрагмент сушильной установки, охваченный контуром СА<sub>2</sub>, есть “простая сушилка” с входным влагосодержанием  $x_c$  (вместо  $x_0$  в обычной простой сушилке) и выходным  $x_2$ .

Соответственно, удельный (на 1 кг удаляемой влаги) расход циркулирующего СА составит:

$$l_{\text{ц}} \equiv \frac{L_{\text{ц}}}{W} = \frac{1}{x_2 - x_c}. \quad (15.20)$$

Согласно схеме рециркуляционной сушильной установки на рис. 15.32, процесс, наряду с рассматриваемыми ранее стадиями нагрева СА в калорифере и сушки в сушильной камере, включает еще одну стадию (в рассмотренных выше схемах она отсутствовала) — *смешения* свежего и отработанного воздуха.

### 15.5.1. Смешение свежего и отработанного воздуха

Задача заключается в определении точки смеси С при известных потоках (точнее — их соотношения) и параметрах смешиваемых потоков — в состояниях 0 и 2. Анализ ведется по общей канве, изложенной в разд. 10.2.4: точка смеси определяется по **правилу рычага**, в рассматриваемом случае — не в

концентрационной диаграмме, а в диаграмме “состав (х) — свойство (I)”.

Точку смеси будем искать для 1 кг свежего и  $n$  кг обратного воздуха (в расчете на абсолютно сухой). Составим материальный (по влаге) и тепловой балансы для контура, охватывающего вентилятор (штриховой контур на рис. 15.32):

$$1 \cdot x_0 + nx_2 - (1 + n)x_c = 0 \text{ и } x_c = \frac{1 \cdot x_0 + nx_2}{1 + n}; \quad (\text{в})$$

$$1 \cdot I_0 + nI_2 - (1 + n)I_c = 0 \text{ и } I_c = \frac{1 \cdot I_0 + nI_2}{1 + n}. \quad (\text{г})$$

Точка с параметрами  $(I_c, x_c)$  представляет собой точку смеси С. Из выражений (в) и (г) видно, что ее положение зависит от степени рециркуляции  $n$ ; таким образом, в общем плане речь идет не о точке смеси, а о *геометрическом месте точек смеси* (т.е. о *линии смещения*) в зависимости от соотношения  $n$  потоков обратного и свежего воздуха.

Практически точку смеси в ходе технологического расчета удобно определять с использованием диаграммы  $I-x$ . Пусть (рис. 15.33) заданы точки 0 (свежий воздух) и 2 (отработанный воздух). Требуется найти линию их смещения и на ней зафиксировать точку смеси при известных количествах свежего и отработанного воздуха — 1 кг и  $n$  кг соответственно.

Чтобы найти линию смещения  $I_c = I_c(x_c)$ , используем левые выражения балансов (в) и (г):

$$1 + n = \frac{x_0 + nx_2}{x_c}, \quad 1 + n = \frac{I_0 + nI_2}{I_c} \quad \text{и} \quad \frac{1}{1 + n} = \frac{I_c}{I_0 + nI_2} = \frac{x_c}{x_0 + nx_2}. \quad (\text{д})$$

Из (д) следует линейность связи  $I_c$  и  $x_c$ , т.е. точка С лежит на некоторой *прямой* в диаграмме  $I-x$ , причем ее положение при заданных точках 0 ( $I_0, x_0$ ) и 2 ( $I_2, x_2$ ) зависит от величины  $n$ . При  $n = 0$  (отсутствие в смеси обратного воздуха), согласно (в) и (г),  $x_c = x_0$  и  $I_c = I_0$ , т.е. точка С совпадает с точкой 0 свежего воздуха. А при  $n \rightarrow \infty$  (в смеси отсутствует свежий воздух) получается  $x_c = x_2$  и  $I_c = I_2$  (для этого числители и знаменатели правой части равенств надо предварительно поделить на  $n$ ); значит, в этом случае точка С совмещается с точкой 2 отработанного воздуха. Таким образом, линия смещения есть прямая, соединяющая точки свежего и отработанного воздуха: точка С лежит на отрезке 0—2.

Для последующего анализа полезно выразить степень рециркуляции через концентрации и относительные энтальпии. Раскроем скобки в левых выражениях (в) и (г) и найдем  $n$ :

$$n = \frac{x_c - x_0}{x_2 - x_c} \quad \text{и} \quad n = \frac{I_c - I_0}{I_2 - I_c}. \quad (\text{е})$$

Отсюда легко получаются также характерные удельные потоки  $(1 + n)$ :

$$1 + n = 1 + \frac{x_c - x_0}{x_2 - x_c} = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_c} \quad \text{и} \quad 1 + n = \frac{I_2 - I_0}{I_2 - I_c}. \quad (\text{ж})$$

Построение точки смеси демонстрируется на рис. 15.33, а. Для обоснования положения точки С (она находится на прямой 0—2) проведем горизонтальные линии, построив подобные треугольники на отрезках (0—С) и (С—2) как на ги-

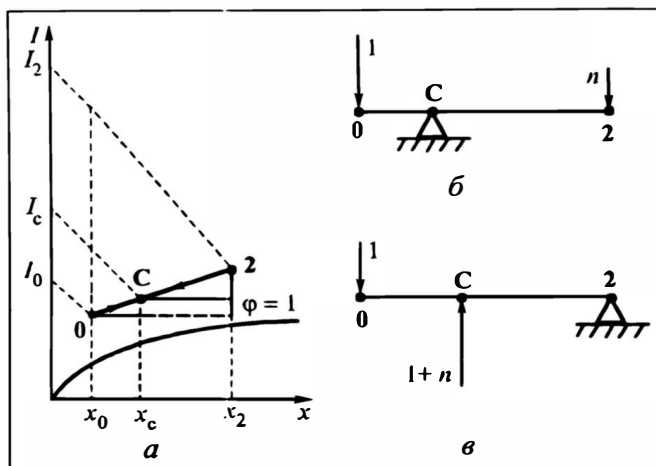


Рис. 15.33. К расчету точки смеси при частичной рециркуляции воздуха:  
а — диаграмма  $I-x$ , б, в — рычаги I и II рода

потенузах. Отношение горизонтальных катетов этих треугольников, согласно (е), равно  $n$ , а поскольку треугольники подобны, то

$$\frac{x_c - x_0}{x_2 - x_c} = n = \frac{\overline{0 - C}}{\overline{C - 2}}, \text{ или } n(\overline{C - 2}) = 1 \cdot (\overline{0 - C}) \quad (з)$$

— точка С определяется по правилу рычага (в данном случае — I рода), “точка опоры” находится в точке С.

Рассмотрение подобных треугольников, построенных как на гипотенузах на отрезках  $(0 - 2)$  и  $\overline{C - 2}$ , и одновременное использование выражений (ж) аналогичным образом приводит к правилу рычага II рода:

$$\frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_c} = 1 + n = \frac{\overline{0 - 2}}{\overline{C - 2}}, \text{ или } (1 + n)(\overline{C - 2}) = 1 \cdot (\overline{0 - 2}), \quad (и)$$

“точка опоры” здесь расположена в точке 2.

Иллюстрация правила рычага I и II рода приведена на рис. 15.33, б, в. Заметим, что в практических расчетах чаще более удобным оказывается правило рычага II рода. Разумеется, правило рычага для смешения свежего и отработанного воздуха может быть представлено и в обобщенной форме (см. разд. 10.2.4).

### 15.5.2. Идеальная сушилка с частичной рециркуляцией

За стадией смешения свежего и отработанного воздуха следуют стадии **нагрева** смеси в калорифере и **сушки** в сушильной камере. Для идеальной сушилки все три стадии построены в диаграмме  $I-x$  на рис. 15.34 (для наглядности направления процесса на отдельных стадиях показаны стрелками). Здесь

стадия смешения  $\begin{matrix} 0 \\ 2 \end{matrix} \rightarrow C$ ; стадия нагрева СА:  $C \rightarrow 1$ ; стадия идеальной сушки (по линии  $I_1 = I_2 = \text{const}$ ):  $1 \rightarrow 2$ .



Удельный (на 1 кг удаляемой влаги) расход теплоты в калорифере:

$$q_k \equiv \frac{Q_k}{W} = \frac{L_{\text{ц}}}{W} (I_1 - I_c) = l_{\text{ц}}(I_1 - I_c). \quad (15.22)$$

Сравнение этого расхода теплоты с характерным для простой идеальной сушилки удобно проводить с помощью диаграммы  $I$ — $x$ . Будем сравнивать подобные треугольники 2—1—С и 2—(1)—0 на рис. 15.34, причем отрезок  $\overline{С-1}$  соответствует затратам теплоты на 1 кг АСВ ( $I_1 - I_c$ ) в калорифере сушилки с рециркуляцией, а  $\overline{0-(1)}$  — в калорифере простой сушилки. Из подобных треугольников с учетом соотношений (и) имеем:

$$\frac{I_{(1)} - I_0}{I_1 - I_c} = \frac{\overline{0-(1)}}{\overline{С-1}} = \frac{\overline{0-2}}{\overline{С-2}} = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_c} = 1 + n. \quad (л)$$

Теперь, преобразуя выражение (15.22), находим:

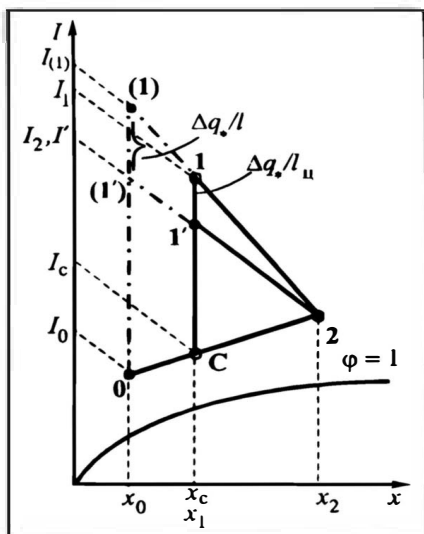
$$q_k = l_{\text{ц}}(I_1 - I_c) = l(1 + n)(I_1 - I_c) = l(I_{(1)} - I_0), \quad (м)$$

что полностью *совпадает* с выражением (15.9) для *простой идеальной* сушилки (в отсутствие  $q_c$  и  $\Sigma q$ ).

Из изложенного следует, что при переходе от простой сушилки к рециркуляционной (как и ранее — к многозональной) удельные расходы свежего сушильного агента и теплоты в расчете на 1 кг удаляемой влаги *не изменяются*. В рассмотренных конкретных примерах проявляется **общее правило**: *при одинаковых входных (точка 0) и выходных (точка 2) параметрах сушильного агента удельные расходы свежего воздуха ( $l$ ) и теплоты ( $q_k$ ) не зависят от варианта сушильного процесса*. Между тем из диаграммы  $I$ — $x$  ясно видно, что в случае сушки с частичным возвратом отработанного воздуха в калорифере на подогрев одного его килограмма теплоты затрачивается *меньше*, чем в простой сушилке:  $\overline{С-1} < \overline{0-(1)}$ ; из сравнения подобных треугольников ясно даже, во сколько раз меньше: в  $(1 + n)$  раз. Но количество циркулирующего воздуха на 1 кг удаляемой влаги в сушилке с рециркуляцией *ровно во столько же раз больше*:  $l_{\text{ц}} = (1 + n)l$ . Поэтому произведения  $l(I_{(1)} - I_0)$  и  $l_{\text{ц}}(I_1 - I_c)$ , выражающие  $q_k$  (на 1 кг уд.Вл), в обоих случаях одинаковы.

### 15.5.3. Реальная сушилка с частичной рециркуляцией

В реальной сушилке процесс *в сушильной камере* идет с изменяющейся относительной энтальпией  $I = \text{var}$ . Для сушилки с рециркуляцией такой процесс может трактоваться по аналогии с простой сушилкой, если оперировать (см. рис. 15.32) штрихпунктирным контуром СА<sub>2</sub>. При этом, в отличие от простой



**Рис. 15.35.** Диаграмма  $I-x$  для реальной сушилки с частичной рециркуляцией воздуха

сушилки, потоки СА составят не  $L$  и  $l$  (полный и удельный), а  $L_{\text{ц}}$  и  $l_{\text{ц}}$ ; в остальном пути анализа и расчета совпадают.

Для сушки с частичной рециркуляцией, как и для простой, могут быть проанализированы два варианта: не задана точка 2 (определено состояние воздуха в точке 1 на входе в сушильную камеру); не задана точка 1 (определено состояние воздуха на выходе из сушильной камеры, т.е. в точке 2). В пределах каждого из этих вариантов следует рас-

смотреть два случая:  $\Delta q^* > 0$  и  $\Delta q^* < 0$ . Подходы к анализу и расчету этих вариантов и случаев подробно рассмотрены для простой сушилки (разд. 15.3.3), поэтому здесь выберем один из вариантов (пусть задана точка **2**) и чаще встречающийся случай  $\Delta q^* < 0$  (рис. 15.35): процесс сушки в сушильной камере идет с понижением  $I$ , так что  $I_2 < I_1$ .

Как и для простой сушилки, при  $\Delta q_* < 0$  компенсация теплопотерь производится за счет дополнительного подогрева воздуха в калорифере; поэтому точка 1 реального процесса после калорифера на диаграмме  $I-x$  будет расположена выше точки 1' идеального процесса. Отрезок  $\overline{1'-1}$  соответствует величине  $\Delta q_*/i_{\text{ц}}$ . Таким образом, стадия нагрева СА в калорифере изображается линией С-1, процесс реальной сушки в сушильной камере — линией 1-2.

- В целях сопоставления на рис. 15.35 штрих-пунктиром показаны идеальный и реальный процессы для простой сушилки. Нетрудно видеть (из подобных треугольников), что отрезок  $\overline{(1')-(1)}$  в  $(1 + n)$  раз больше отрезка  $\overline{1-1'}$ ; следовательно, отрезок  $\overline{(1')-(1)}$  равен (в масштабе) величине  $(\Delta q_*/l_{\text{ц}})(1 + n) = \Delta q_*/l$ , как и в случае простой сушилки. Таким образом, при построении реального процесса для сушилки с частичным возвратом отработанного воздуха можно действовать по-разному:

- добавить к теплосодержанию  $I_2 = I_1$  величину  $\Delta q_*/i_{\text{ч}}$  или, что то же самое, отложить на вертикали С—1' от точки 1' вверх отрезок, отвечающий  $\Delta q_*/i_{\text{ч}}$ . Линия реальной сушки изобразится отрезком 1—2;
- добавить к теплосодержанию  $I'_{(1)} = I' = I_2$  величину  $\Delta q_*/l$  или, что то же самое, отложить на вертикали 0—(1') от точки (1') вверх отрезок, соответствующий  $\Delta q_*/l$ .

щий  $\Delta q_*/l$ . Линия реальной сушки здесь на прямой (1)—2: тот же отрезок 1—2.

В плане понимания метода расчета проще первый путь; в аспекте точности построений — второй, поскольку больший отрезок  $\overline{(1')-(1)}$  можно отложить точнее, чем меньший  $\overline{1'-1}$ .

Оценивая процесс с частичной рециркуляцией СА, необходимо иметь в виду, что при равенстве (в сравнении с другими вариантами сушки) затрат свежего воздуха и теплоты здесь будут выше затраты энергии на дутье, поскольку общий расход СА увеличивается в  $(1 + n)$  раз.

## 15.6. О НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ВАРИАНТАХ СУШИЛЬНОГО ПРОЦЕССА

На практике процессы конвективной сушки осуществляются не только в трех рассмотренных основных вариантах, их — множество; еще больше разновидностей можно представить умозрительно. Каждому варианту сушильного процесса отвечают свои построения в диаграмме  $I-x$ . Ниже в качестве примера рассмотрены две схемы сушильных установок и соответствующие им диаграммы — рис. 15.36 (вентиляторы на схемах не показаны). Построения выполнены применительно к идеальным процессам; стрелками условно показаны направления процесса по стадиям (потоков СА).

На рис. 15.36,а показана схема с частичной рециркуляцией отработанного воздуха, где вместо подогрева смеси в калорифере нагревается отработанный воздух. В диаграмме  $I-x$  эта стадия изображается линией 2 – 1. Обратный воздух, нагретый до высокой температуры  $t_1$ , смешивается с холодным свежим воздухом (точка 0); стадии смешения отвечает линия 0 – 1 с получением точки С. Смесь (т. С) направляется в сушильную камеру: стадия сушки С – 2. Степень рециркуляции в данном случае представляет собой отношение отрезков:  $n = \overline{(0 - C)} / \overline{(C - 1)}$ . Типичная постановка задачи для рассматриваемой схемы: при известных состояниях потоков воздуха — свежего (точка 0) и отработанного (точка 2) — и заданной степени рециркуляции  $n$  надо определить температуру  $t_1$ , до которой следует нагревать воздух в калорифере. Путь решения:

- по выражению (в) в разд. 15.5.1 определяем координату  $x_c$ ;
- из точки 2 проводим (идеальная сушка!) линию  $I_2 = I_c = \text{const}$  до пересечения с вертикалью  $x_c$ ; определяется точка С;

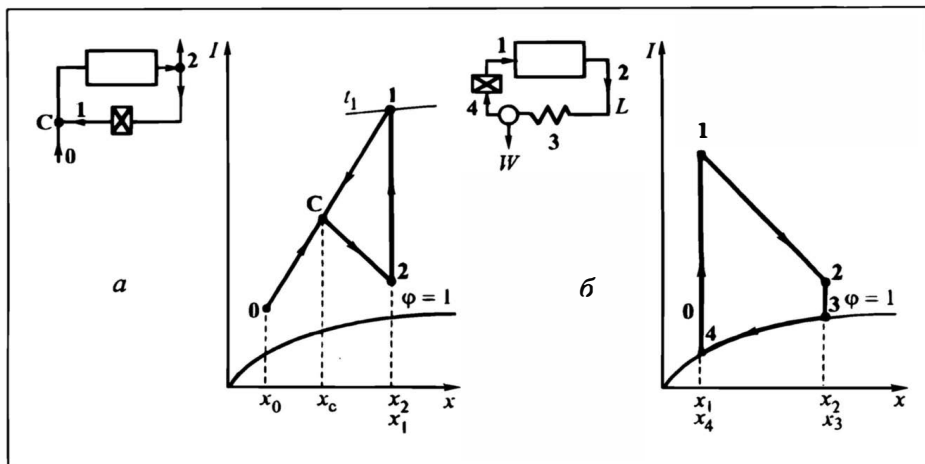


Рис. 15.36. Некоторые схемы сушильных установок и диаграммы  $I-x$ :  
 а — сушилка с подогревом обратного воздуха, б — сушилка с полной рециркуляцией сушильного агента

— из точки 0 через точку С проводим прямую (линия смешения) до пересечения с вертикалью  $x_2 = x_1$ ; определяется точка 1 и соответствующая ей температура  $t_1$ .

На рис. 15.36,б представлена схема с **полной рециркуляцией** СА. Такая ситуация встречается в химической технологии, когда высушиваемый материал не допускает соприкосновения с кислородом воздуха и в качестве сушильного агента должен использоваться газ, химически инертный к ТМ (азот, диоксид углерода и т.п.). В этом случае экономически нецелесообразно выбрасывать в атмосферу дорогостоящий СА, поэтому организуется *замкнутый* цикл с полным возвратом отработанного СА. Однако в рассмотренных ранее схемах выделявшаяся из высушиваемого материала влага *выводилась из системы* с отработанным сушильным агентом, выбрасываемым в атмосферу. При полной рециркуляции влага будет с течением времени *накапливаться в цикле*, станет расти влагосодержание СА, оно достигнет равновесного значения, и процесс сушки прекратится. Чтобы этого не произошло, удаляемую влагу *нужно непрерывно выводить* из системы. С этой целью отработанный сушильный агент (точка 2) направляют в холодильник-конденсатор. Там он сначала охлаждается до насыщения (до точки росы — состояние 3), а затем происходит конденсация влаги: сушильный агент (инерт) сохраняет насыщенное состояние  $\phi = 1$ , процесс идет с понижением температуры и влагосодержания по линии 3—4. Выделяющаяся в виде конденсата влага  $W$  выводится из цикла в брызгоулавливающем устройстве (на схеме показано кружком). Насыщенный влагой инерт (СА) в состоянии 4 (с

низким влагосодержанием) подается в калорифер, где нагревается до состояния 1 и направляется в сушильную камеру: процесс сушки 1—2.

Заметим: при замене воздуха на азот можно без существенной погрешности пользоваться диаграммой  $I-x$  для воздуха (поскольку в нем  $\approx 73\%$  азота, а теплофизические свойства кислорода мало отличаются от таковых для азота). При использовании других инертных газов необходимо специально построить диаграмму  $I-x$  для соответствующего газа.

Некоторые другие схемы и отвечающие им построения в диаграмме  $I-x$  приводятся в учебной и научной литературе\*.

## 15.7. СУШКА ТОПОЧНЫМИ ГАЗАМИ

### 15.7.1. Общие положения

В качестве источника теплоты в калориферах чаще всего используется водяной пар под давлением примерно до 1,6—2,0 МПа, температурный уровень — примерно до 200 °С (пар более высокого давления дорог). В этом случае нагретый СА, направляемый в сушильную камеру, получается в результате ряда последовательных операций: сжигание топлива с образованием топочных газов; теплообмен в котельной установке с получением водяного пара высокого давления; передача теплоты от конденсирующегося пара к сушильному агенту в калорифере. В случае электрического обогрева добавляется еще одна стадия: подача водяного пара в турбину с выработкой электроэнергии и подогрев СА в электрокалорифере. На каждой из упомянутых операций происходят потери теплоты и снижение потенциала теплоносителя. Температура СА на выходе из парового калорифера как правило не превышает 150—180 °С; в случае электрообогрева она может быть выше, но электрическая энергия дороже паровой. Между тем технологически выгоднее пользоваться сушильным агентом высокой температуры: больше количество теплоты, которое несет и может отдать каждый килограмм СА, и выше его влагоемкость, быстрее идут процессы удаления влаги (как диффузия ее внутри материала, так и испарение с поверхности). По этим причинам выгодно, отказавшись от калорифера, использовать в качестве сушильного агента непосредственно топочные газы — либо отбросные (после их квалифицированного использования в котельных установках или других технологических аппаратах), либо от топок, специально предназначенных для обслуживания сушильных установок.

---

\* Многозональная сушка с рециркуляцией СА между зонами рассмотрена в [1], аналогичная схема с более сложным циркуляционным контуром — в [6].

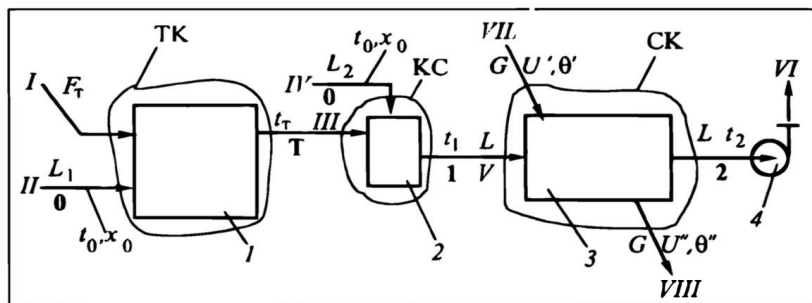


Рис.15.37. Сушильная установка с использованием топочных газов в качестве сушильного агента:

1 — топка, 2 — камера смешения, 3 — сушильная камера, 4 — вентилятор;  
 I — топливо, II — первичный воздух, III — топочные газы, IV — вторичный воздух, V — смесь газов (сушильный агент), VI — отработанный газ, VII — исходный влажный материал, VIII — высушенный материал

Применение топочных газов в качестве сушильного агента имеет ряд **ограничений**. Основное из них — температурные пределы: топочные газы могут быть использованы только для сушки материалов, устойчивых к высоким температурам. Следует иметь в виду и термическую устойчивость конструкционных материалов сушильной камеры (даже защищенной футеровкой от непосредственного контакта с топочными газами). Другое ограничение связано с последующим использованием высушенного материала. Дело в том, что топочные газы могут быть загрязнены образующимися в топке частицами сажи или пылинками (частицы золы или несгоревшего топлива). При высушивании пищевых продуктов (например, столовой соли), тем более лекарственных препаратов (даже если они термически стабильны), это, естественно, недопустимо.

Принципиальная схема сушки топочными газами с индивидуальным топочным агрегатом представлена на рис. 15.37.

В топку 1 подается топливо (поток  $L$ ) в количестве  $F_T$  в единицу времени и поток II **первичного воздуха**  $L_1$  на сжигание топлива (здесь и далее все потоки  $L_i$  — в расчете на абсолютно сухой воздух). В результате образуются топочные газы (III) с высокой температурой  $t_T$ . (Эта температура должна обеспечить полное сгорание топлива; для твердого топлива она обычно не ниже 1100—1200 °C, для жидкого — не менее 1000 °C, для газообразного обычно не ниже 900 °C.) Далее топочные газы подаются в камеру смешения 2, где смешиваются с потоком IV холодного **вторичного воздуха**  $L_2$  — в результате получается смесь (V), т.е. сушильный агент требуемой температуры  $t_1$ . Он поступает в сушильную камеру 3, куда подается поток VII влажного материала  $G$  (в расчете на абсолютно сухой); из камеры выходят потоки отработанного сушильного агента (VI) и высушенного материала (VIII). Движение газов через систему обеспечивается вентилятором 4.

**Важно: нельзя подать в топку весь воздух  $L_1 + L_2$ , чтобы без всякой камеры смешения сразу получить на выходе из топки газы с температурой  $t_1$ , поскольку значение  $t_1$  — ниже темпера-**


туры, необходимой для *полного сгорания* топлива ( $t_1$ ). Именно поэтому в топку подается лишь холодный первичный воздух  $L_1$ , тогда там поддерживается достаточно высокая температура  $t_1$ . А затем в камере смешения эти горячие газы разбавляются холодным вторичным воздухом  $L_2$ ; таким образом обеспечивается приемлемая температура СА на входе в сушильную камеру.

С целью интенсификации сушки высушиваемый материал направляют противотоком к сушильному агенту: выше движущая сила процесса, лучше используется влагоемкость газа. Если при этом из ТМ удаляется *свободная* влага (см. разд. 15.2.5), то температура материала не может подняться выше температуры кипения (при удалении воды — выше  $100^\circ\text{C}$ ), так что материал по существу защищен от воздействия высоких температур. Однако если на конечных стадиях сушки удаляется *связанная* влага, то высушиваемый материал, контактируя с высокотемпературным сушильным агентом на входе его в сушилку, может нагреться и выше  $100^\circ\text{C}$ . Это не всегда допустимо: могут ухудшиться товарные качества ТМ (вплоть до частичного его разложения). В этом случае следует организовать прямоточное движение высушиваемого материала и смеси газов — этот вариант и показан на рис. 15.37. Тогда с высокотемпературным СА контактирует материал, содержащий свободную влагу, — он существенно перегреться не может. А материал с оставшейся в нем связанной влагой находится в контакте с газами, температура которых заметно понизилась в ходе сушки, так что порчи материала не произойдет.

В реальной сушильной установке топка, камера смешения и сушильная камера непосредственно примыкают друг к другу — это снижает гидравлическое сопротивление газовому потоку и потери теплоты в окружающую среду. На схеме элементы установки отделены один от другого с целью фиксации температур и физических свойств газов на границах этих элементов (аппаратов) — это нужно для анализа процесса.

Диаграмма  $I-x$  для сушки топочными газами представлена на рис. 15.38. В отличие от рассмотренных ранее сушильных установок, повышение температуры СА в топке (стадия  $0 \rightarrow 1$ ) не идет по линии  $x = \text{const}$ ; здесь  $x_1 > x_0$ . Дело в том, что в состав топлива входит водород, при его сгорании образуются пары воды, и в сравнении с исходным воздухом (точка 0) влагосодержание топочных газов (точка Т) возрастает. Далее в камере смешения эти газы смешиваются со свежим вторичным

воздухом (точка 0); стадия смешения:



1. Наконец, в сушильной камере происходит процесс сушки  $1 \rightarrow 2$  — по

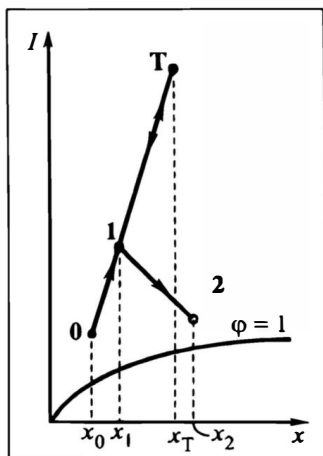


Рис. 15.38. Диаграмма  $I-x$  процесса сушки топочными газами

линии  $I = \text{const}$ , если это была бы идеальная сушка; с изменяющимся (почти всегда — понижающимся)  $I$  в реальной технологической ситуации.

В задачу технологического расчета входит определение (при заданной производительности по высушиваемому материалу  $G$  и его исходной  $U'$  и конечной  $U''$  влажностям) расхода топлива  $F_T$ , потоков первичного  $L_1$  и вторичного  $L_2$  воздуха, а также установление входных, промежуточных и выходных параметров процесса (в частности, температур) и свойств

рабочих тел (воздуха, топочных газов, высушиваемого материала).

Технологический расчет может быть выполнен с использованием диаграммы  $I-x$  для воздуха (разумеется, вычерченной для области *высоких температур*), поскольку теплофизические свойства топочных газов мало отличаются от свойств воздуха: в обоих случаях основной компонент — азот (его концентрация близка к 75%), а для остальных компонентов эти свойства близки к характерным для азота. Однако в случае сушки топочными газами возможен и **аналитический** расчет, в ходе которого определяются искомые потоки и технологические параметры работы установки. Заметим: топочные газы могут иметь разный состав (в зависимости от состава топлива и расходов воздуха); на некоторых этапах расчета возможное различие в составе газов игнорируют, что предопределяет *приближенность* расчета. Вносимая при этом погрешность по указанным выше причинам (преобладание в газах азота) — невелика.

### 15.7.2. Приближенный аналитический расчет

Наметим предварительно *общую схему* расчета. Определить сразу потоки первичного  $L_1$  и вторичного  $L_2$  воздуха не представляется возможным, так как они зависят от расхода топлива  $F_T$ , а он устанавливается только в результате полного расчета сушильной установки. Поэтому сначала определяют **удельные** — на  $1 \text{ кг топлива}$  — потоки первичного  $Z_1$  и вторичного  $Z_2$  воздуха (в  $\text{кг АСВ на кг топл.}$ ), а затем, после нахождения  $F_T$ , их полные потоки  $L_1$  и  $L_2$  (в  $\text{кг АСВ/с}$ ). Расчет ведется с помощью материальных и тепловых балансов аппаратов, входящих в сушильную установку. Этапы расчета охарактеризованы в табл. 15.1.

Таблица 15.1. Этапы расчета сушки топочными газами

Показатель	Э т а п				
	1	2	3	4	5
Определяемая величина	Удельное теоретическое количество воздуха на сжигание 1 кг топлива $Z_{\text{теор}}$ $\frac{\text{кг АСВ}}{\text{кг топл.}}$	Удельный расход первичного воздуха на 1 кг топлива $Z_1$ $\frac{\text{кг АСВ}}{\text{кг топл.}}$	Удельный расход вторичного воздуха на 1 кг топлива $Z_2$ $\frac{\text{кг АСВ}}{\text{кг топл.}}$	Расход топлива в единицу времени $F_1$ , $\frac{\text{кг топл.}}{\text{с}}$	Полные потоки первичного и вторичного воздуха $L_1$ , $L_2$ , $\frac{\text{кг АСВ}}{\text{с}}$
Метод расчета	Стехиометрия реакций сгорания	Тепловой баланс топки	Тепловой баланс камеры смешения	Тепловой баланс сушильной камеры	Связь удельных и полных потоков

Отличительная особенность рассматриваемого ниже аналитического расчета состоит в использовании абсолютных энтальпий  $i$  газов вместо относительных  $I$ , принятых в предыдущих разделах главы. Иными словами, тепловые потоки будут выражены произведениями абсолютных массовых потоков (не кг АСВ/с, а кг вл.Г/с) на энтальпию газа  $c^g t_i$ , где  $c^g$  — теплоемкость газа при температуре  $t_i$ . Эта теплоемкость приводится в справочной литературе\*; она мало зависит от состава топочных газов и близка к теплоемкости воздуха, поскольку в составе этих газов и воздуха превалирует азот. Однако она заметно изменяется с температурой (напомним, что в предыдущих разделах влияние температуры на теплоемкость воздуха принималось несущественным), так как здесь речь идет об изменениях температуры в очень широких диапазонах (сотни градусов).

Ниже представлен расчет по этапам — соответственно табл. 15.1.

**1. Определение удельного теоретического количества воздуха на сжигание 1 кг топлива.** В состав топлива входят различные химические элементы и компоненты; они перечислены ниже (перечень, разумеется, можно дополнить). При этом под химическими и другими символами понимается не только качественное указание на присутствие данного элемента (компонента) в топливе, но и его содержание в расчете на 1 кг топлива. Например, символ С обозначает содержание углерода в топливе в кг С/кг топл. Тогда сумма всех элементов и компо-

\* См., например, [11].

нентов топлива равна 1 (кг топл.):

$$C + H + S + N + O + \dots + A^{pb} + \omega^{pb} = 1, \quad (15.22)$$

где  $A^{pb}$  — содержание золы в топливе (оно равно нулю, если топливо — газ, невелико — если жидкость, и может быть значительным в случае твердого топлива),  $\omega^{pb}$  — влажность топлива; индекс “pb” означает “в расчете на 1 кг **рабочего** топлива”, т.е. включающего золу и влагу.

Реакция сгорания углерода:  $C + O_2 = CO_2$ ; на 12 кг С требуется 32 кг  $O_2$ , значит, удельный расход кислорода на 1 кг углерода составляет  $32/12 = 2,67$  кг О/кг С. При концентрации углерода в топливе С (кг С/кг топл.) получим *расход кислорода на сжигание всего углерода в 1 кг топлива*:

$$2,67 \cdot C \frac{\text{кг О}}{\text{кг С}} \cdot \frac{\text{кг С}}{\text{кг топл.}} = 2,67C \text{ кг О/кг топл.} \quad (a)$$

Подобный расчет для водорода:  $4H + O_2 = 2H_2O$ ; на 4 кг Н требуется 32 кг  $O_2$ , значит, удельный расход кислорода на 1 кг водорода равен  $32/4 = 8$  кг О/кг Н. Тогда *расход кислорода на сжигание всего водорода в 1 кг топлива составляет*:

$$8 \cdot H \frac{\text{кг О}}{\text{кг Н}} \cdot \frac{\text{кг Н}}{\text{кг топл.}} = 8 \cdot H \text{ кг О/кг топл.} \quad (б)$$

Точно так же для серы:  $S + O_2 = SO_2$ ; на 32 кг S уходит 32 кг  $O_2$ , значит, удельный расход кислорода на 1 кг серы равен  $32/32 = 1$  кг О/кг S. А для *сжигания всей серы, содержащейся в 1 кг топлива, требуется кислорода*:

$$1 \cdot S \text{ кг О/кг топл.} \quad (в)$$

Аналогично могут быть записаны удельные расходы кислорода для других химических элементов, если они содержатся в топливе и сгорают в кислороде.

Азот топлива не горит, он переходит в топочные газы в виде молекул  $N_2$ . Вода топлива дает водяные пары. Зола, если она присутствует в топливе, как правило, состоит из негорючих соединений, так что на ее сгорание кислорода не требуется (если в золе есть горючие компоненты, то для них надо будет записать реакции горения и подсчитать потребное количество кислорода).

Полный удельный расход кислорода воздуха на сжигание 1 кг топлива запишется:

$$K_{O_2} = 2,67 \cdot C + 8 \cdot H + 1 \cdot S + \dots - O, \quad (г)$$

причем вычитаемое О учитывает, что на связывание горючих элементов топлива в оксиды будет использовано и то неболь-

шое количество свободного кислорода, которое содержится в некоторых топливах; это несколько уменьшает потребность в кислороде воздуха.

В воздухе (в расчете на абсолютно сухой) содержится 23,2% (мас.) кислорода, т.е. 0,232 кг О/кг АСВ. Следовательно, теоретический удельный расход сухого воздуха (теор.В) на сжигание 1 кг топлива составит:

$$Z_{\text{теор}} = K_{\text{O}_2} / 0,232 = 4,31 \cdot K_{\text{O}_2} \text{ кг АСВ/кг топл.} \quad (15.23)$$

**2. Определение удельного количества первичного воздуха.** Чтобы гарантировать полное сгорание топлива, первичный воздух (перв.В) надо подавать в топку в количестве  $Z_1$ , несколько превышающем теоретическое. Отношение  $Z_1/Z_{\text{теор}} \equiv$   $\frac{\text{кг перв.в.}}{\text{кг теор.в.}}$  называется коэффициентом избытка воздуха в топке.

В топках котельных установок, где в высокотемпературных ( $\approx 1500^\circ\text{C}$ ) радиантных зонах получают перегретый пар, величина  $\alpha_T$  обычно незначительно превышает 1 (находится в пределах 1,05—1,15). В индивидуальных топках для сушильных установок нет необходимости в столь высоких температурах, здесь можно подать на сгорание больше холодного первичного воздуха; важно только, чтобы температура  $t_T$  обеспечивала полноту сгорания топлива. Поэтому избыток воздуха (холодного!) здесь больше:  $\alpha_T = 1,5 \div 2$ .

Массовый удельный поток влажных топочных газов на выходе из топки есть сумма первичного воздуха с учетом внесенной им влаги  $Z_1(1 + x_0)$  и той части топлива  $\psi$ , которая в результате его сгорания перешла в газовую фазу:  $\psi = \text{C} + \text{H} + \text{S} + \text{N} + \text{O} + \dots + \omega_{\text{РБ}} = 1 - \text{АРБ}$ . Очевидно, при использовании газообразного топлива  $\psi \approx 1$ , жидкого —  $\psi$  достаточно близко к 1; в случае твердого топлива  $\psi$  может существенно отличаться от 1 (например, в горючих сланцах возможно  $\text{АРБ} = 0,3 \div 0,5$ ).

При составлении теплового баланса топки наряду с Приходами и Уходами теплоты будем учитывать и ее Источник — теплотворную способность топлива  $Q_{\text{Р}}$  (она приводится в справочниках для топлив различных месторождений или подсчитывается по элементарному составу топлива и теплотам сгорания элементов).

В качестве пространственного контура выбирается топка (контур ТК на рис. 15.37). Тогда в расчете на 1 кг топлива

$$\alpha_T Z_{\text{теор}}(1 + x_0) c_0' t_0 + 1 \cdot c_T \theta'_T - \text{АРБ} c_3 \theta''_3 - [\psi + \alpha_T Z_{\text{теор}}(1 + x_0)] c_T' t_T + Q_{\text{Р}} \eta_T = 0. \quad (д)$$

Здесь первое слагаемое — Приход теплоты с первичным воздухом, второе — Приход ее с самим топливом при температуре

$\theta_T'$ . Третье слагаемое — Уход (знак “минус”) теплоты с золой, если она присутствует в топливе, причем температура уходящей золы  $\theta_3''$  обычно близка к температуре в топке (и на выходе из нее)  $t_T$ . Основная составляющая Ухода теплоты (с топочными газами) — величина, содержащая квадратные скобки. Символы  $c^r$  — теплоемкости газов, нижний индекс при  $c^r$  указывает, при какой температуре берется теплоемкость. Индекс при температуре указывает ее принадлежность к определенной точке на схеме (рис. 15.37). Наконец, последнее слагаемое — Источник теплоты: теплотворная способность, теплота сгорания.

В ходе осуществления процесса в топочной камере есть потери теплоты: в окружающую среду, с химическим недожогом (от неполноты сгорания топлива), с механическим недожогом (провал несгоревших частиц топлива вместе с золой при сжигании твердого топлива). Эти потери можно оценить для единицы времени, но затруднительно в расчете на 1 кг топлива. Поэтому величина  $Q_p^H$  берется с множителем  $\eta_T < 1$ , называемым коэффициентом полезного действия топки. Из практики работы топок для сушильных установок  $\eta_T \approx 0,90 \div 0,95$ . Таким образом, произведение  $Q_p^H \eta_T$  представляет собой часть источника теплоты  $Q_p^H$ , полезно используемую для нагрева топочных газов.

Выражение (д) нетрудно разрешить относительно  $\alpha_T$ , раскрыв квадратные скобки:

$$\alpha_T = \frac{Q_p^H \eta_T + 1 \cdot c_T \theta_T' - A^{pb} c_3 \theta_3'' - \psi c_T^r t_T}{Z_{\text{теор}} (1 + x_0) (c_T^r t_T - c_0^r t_0)} \quad (15.24)$$

Величину  $\alpha_T$  определяют, предварительно приняв необходимое значение  $t_T$ , гарантирующее достаточную полноту сгорания топлива. Далее рассчитывают искомое удельное (на 1 кг топлива) количество первичного воздуха:

$$Z_1 = \alpha_T Z_{\text{теор}} \quad (15.25)$$

Величину  $Z_1$  можно найти и сразу, перенеся  $Z_{\text{теор}}$  из знаменателя (15.24) в левую часть этого равенства. Тем не менее, во избежание технических ошибок при вычислениях, рекомендуется все же *сначала* определить  $\alpha_T$  и, убедившись, что этот коэффициент находится в указанных выше пределах, *затем* рассчитать  $Z_1$  по (15.25).

Для последующего анализа удобно отдельно записать удельный поток теплоты, *уносимой из топки топочными газами*:

$$Q_T \equiv [\psi + Z_1 (1 + x_0)] c_T^r t_T \quad (\text{Дж/кг топл.}). \quad (е)$$

**3. Определение удельного количества вторичного воздуха.** Составим тепловой баланс для камеры смешения (контур КС на рис. 15.37) в расчете на 1 кг топлива, имея в виду, что из кон-

тура уходит сумма потоков поступивших в него газа из топки  $\psi + Z_1(1 + x_0)$  и вторичного воздуха  $Z_2(1 + x_0)$ :

$$Q_T \eta_{\text{КС}} + Z_2(1 + x_0)c_0^r t_0 - [\psi + (Z_1 + Z_2)(1 + x_0)]c_1^r t_1 = 0. \quad (\text{ж})$$

Здесь КПД камеры смешения  $\eta_{\text{КС}}$  учитывает неполноту использования поступающего из топки теплового потока  $Q_T$  в результате потерь в окружающую среду. В камере смешения температура ниже, чем в топке, и нет теплопотерь с недожогом; поэтому  $\eta_{\text{КС}}$  ближе к 1, чем  $\eta_T$ :  $\eta_{\text{КС}} \approx 0,97 \div 0,99$ .

Раскрывая квадратные скобки и решая балансовое соотношение (ж) относительно  $Z_2$ , получаем:

$$Z_2 = \frac{Q_T \eta_{\text{КС}} - [\psi + Z_1(1 + x_0)]c_1^r t_1}{(1 + x_0)(c_1^r t_1 - c_0^r t_0)}. \quad (15.26)$$

Величину  $Z_2$  определяют, предварительно приняв (исходя из свойств высушиваемого материала и других технологических соображений) температуру  $t_1$  на входе СА в сушильную камеру.

В последующем анализе придется оперировать удельным потоком теплоты, *вносимой с сушильным агентом в сушильную камеру*. Соответственно (ж):

$$Q_1 \equiv [\psi + (Z_1 + Z_2)(1 + x_0)]c_1^r t_1 \quad (\text{Дж/кг топл.}). \quad (\text{з})$$

**4. Определение расхода топлива.** Составим тепловой баланс для сушильной камеры (контур СК на рис. 15.37) — теперь применительно к *единице времени*. В этом случае Приход теплоты с потоком СА запишется как произведение  $F_T Q_1$ . Итак, с учетом теплопотерь в окружающую среду  $Q_0$  и с транспортными приспособлениями  $Q_{\text{ТР}}$ :

$$F_T Q_1 + G \tilde{c}' \theta' - G \tilde{c}'' \theta'' - F_T [\psi + (Z_1 + Z_2)(1 + x_0)]c_2^r t_2 - W_{\text{П}} - Q_0 - Q_{\text{ТР}} = 0. \quad (\text{и})$$

Здесь второе и третье слагаемые — Приход и Уход теплоты с исходным и высушенным материалом соответственно (расчет относительных теплоемкостей  $\tilde{c}$  — см. разд. 15.2.3). Четвертое слагаемое — Уход теплоты с отработанным сушильным агентом. Важно: в это слагаемое не включен поток теплоты с водяными парами, выделившимися из ТМ при его высушивании и присоединяющимися к отработанному СА. Эта теплота учтена пятым слагаемым, где  $i_{\text{П}}$  — энтальпия водяных паров при температуре  $t_2$  (способ расчета  $i_{\text{П}}$  приведен в разд. 15.2.2).

Из баланса (и) найдем расход топлива в единицу времени, раскрыв смысл  $Q_1$  по (з):

$$F_T = \frac{W_{\text{П}} + G(\tilde{c}'' \theta'' - \tilde{c}' \theta') + Q_0 + Q_{\text{ТР}}}{[\psi + (Z_1 + Z_2)(1 + x_0)](c_1^r t_1 - c_2^r t_2)}. \quad (15.27)$$

**5. Потоки (расходы) первичного и вторичного воздуха.** Расходы первичного и вторичного воздуха определяются очевидными соотношениями:

$$L_1 = F_T Z_1 \text{ и } L_2 = F_T Z_2 . \quad (15.28)$$

Для подбора вентиляторов и расчета некоторых типов расходомеров необходимы *объемные* расходы газовых потоков  $V_i$ . Их нетрудно найти, располагая массовыми потоками  $L_i$ , предварительно рассчитав относительные удельные объемы  $v_{0i}$ :

$$V_i = L_i v_{0i} . \quad (15.29)$$

При этом определение  $v_{0i}$  для расчета объемных потоков первичного и вторичного воздуха затруднений не вызывает (см. разд. 15.2.2), так как  $x_0$  и  $t_0$  — известны. Для определения  $v_{02}$  на выходе из установки (именно там чаще всего ставят вентилятор) необходимо специально найти влагосодержание  $x_2$  отработанного СА. Для этой цели следует выразить в расчете на 1 кг топлива:

— количество влаги: внесенной с исходным воздухом  $(Z_1 + Z_2) x_0$ ; образовавшейся при сгорании топлива  $9H$ ; содержащейся в исходном топливе  $\omega^{pb}$  и удаленной из высушиваемого материала  $W/F_T$ ;

— удельный расход абсолютно сухого воздуха  $(Z_1 + Z_2)$  и сухой части газов, образовавшихся из топлива,  $\psi - H - \omega^{pb}$ .

Тогда

$$x_2 = \frac{(Z_1 + Z_2)x_0 + 9H + \omega^{pb} + W / F_T}{(Z_1 + Z_2) + (\psi - H - \omega^{pb})} . \quad (к)$$

Расчет  $v_0$  ведется по номограмме (рис. 15.16), а если значения  $x$  и  $t$  выходят за пределы шкал номограммы, то по формуле (15.2).

Попытка проведения аналитического (или графоаналитического) расчета на основе относительных энтальпий  $I_i$  вместо абсолютных  $c_i^* t_i$  приводит на этапе расчета топki к получению нелинейных связей  $x_t$ ,  $\alpha_t$  и  $I_t$ . Для расчета этих величин требуются итерационные процедуры либо выражение относительной энтальпии на выходе из топki  $I_t$  по (15.3), т.е. снова обращение к абсолютным энтальпиям. Использование в одном расчете одновременно относительных ( $I_0$  и др.) и абсолютных  $c_t^* t_t$  энтальпий представляется непоследовательным в методическом отношении и потому здесь не приводится.

## 15.8. КИНЕТИКА СУШКИ

### 15.8.1. Общие положения

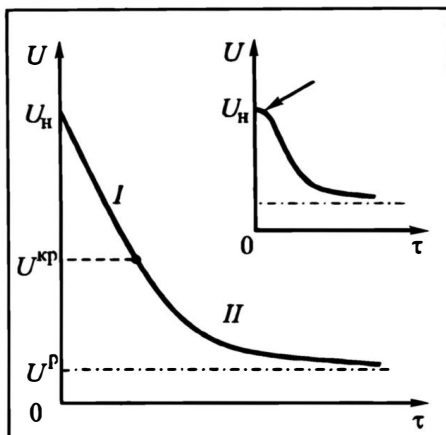
В предыдущих разделах рассмотрена статика сушки. Проблемы скорости и продолжительности высушивания, составляющие предмет кинетики процесса, пока не затрагивались. Между тем владение кинетикой необходимо при решении практических задач. Скажем, в задаче эксплуатации необходи-

Рис.15.39. Кривая сушки (внутри графика — иллюстрация прогрева высушиваемого материала в начальные моменты времени)

мо установить значения выходных влажностей  $x_2$  для СА и  $U''$  для ТМ — при изложении статики они считались известными, тогда как на самом деле зависят от кинетических характеристик процесса, например от величины  $\beta\rho F$ . А в задачах проектирования для непрерывных процессов часто необходимо найти поверхность контакта  $F$ , обеспечивающую проведение процесса с заданной производительностью до обусловленной выходной влажности ТМ.

Скорость процесса сушки зависит от множества факторов: природы высушиваемого материала и влаги (в общем случае — и сушильного агента), температуры, скорости движения СА над поверхностью высушиваемого материала, его размеров и формы, а также внутренней структуры и диапазона влажности. Как указано в разд. 15.2.5, в высушиваемом материале в общем случае содержится свободная и связанная влага. Удаление влаги различных форм имеет свои особенности, которые выявляются при построении кинетических кривых процесса.

Кривая сушки представляет собой зависимость изменяющейся относительной влажности материала  $U$  во времени  $\tau$  в процессе сушки (рис. 15.39). Эта кривая снимается экспериментально при постоянной температуре. (Заметим: ранее такой эксперимент был практически единственным способом определения продолжительности сушки.) Сначала влага удаляется равномерно во времени, т.е. с постоянной скоростью, — говорят о сушке в I периоде (или в периоде постоянной скорости). На кривой этому периоду отвечает прямолинейный участок — от точки с начальной концентрацией  $U_H$  до точки с критической влажностью  $U^{кр}$ . Далее влага удаляется медленнее — говорят о II периоде сушки (или о периоде падающей скорости), когда с течением времени влажность материала асимптотически приближается к равновесной (с влагосодержанием СА) величине  $U^P$ . Строго говоря, на небольшом начальном участке кривой сушки первоначально скорость удаления влаги меньше, нежели в I периоде (этот участок указан стрелкой на внутреннем графике рис. 15.39). Это объясняется существованием непродолжи-



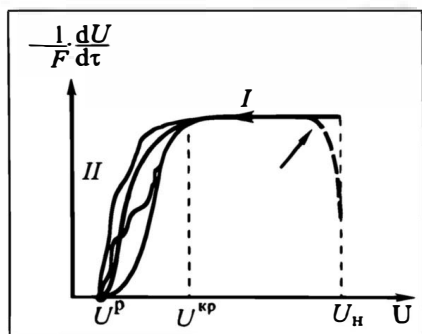


Рис. 15.40. Кривая скорости сушки

тельной стадии *прогрева* высушиваемого материала, далее сушка идет в типичных I и II периодах.

Эксперимент и анализ явлений показывает, что в I периоде скорость удаления влаги из материала такая же, как и испарения со свободно разлитой на поверхности — в тех же условиях (в частности, при

одинаковых поверхностях контакта ТМ и СА). Это означает, что в I периоде удаляется **свободная влага**. На этом участке кривые сушки в одинаковых условиях совпадают для разных материалов. Во II периоде удаляется **связанная влага**. Форма кривой сушки для этого периода зависит от природы материала; общим является лишь асимптотическое стремление к  $U^p$  при большой продолжительности процесса.

Более наглядными являются **кривые скорости сушки**. Под **скоростью сушки** понимается количество влаги, удаляемой в единицу времени с единицы поверхности контакта:

$-\frac{1}{F} \frac{dU}{d\tau}$  (знак “минус” обусловлен тем, что  $dU/d\tau < 0$ ). Кривая

скорости сушки, построенная при известной поверхности контакта по данным кривой сушки, представлена на рис. 15.40. Первому периоду здесь соответствует горизонтальный участок в диапазоне  $U_n - U^{кр}$  (эффект прогрева материала на начальной стадии сушки изображен жирной штриховой линией и указан стрелкой). Скорость удаления влаги в этом периоде отвечает интенсивности теплоподвода. Температура высушиваемого материала в пределе (и в идеале) может достигать температуры мокрого термометра. Во II периоде кривые скорости сушки в зависимости от свойств материала (в общем случае — и влаги) могут идти различно (на рисунке — различные линии при  $U < U^{кр}$ ). Здесь возможны перегибы и даже изломы, отвечающие, например, различной степени гидратации (числу молекул кристаллизационной влаги). Общим является устремление этих линий к абсциссе  $U^p$  при бесконечно долгой сушке, хотя сами значения  $U^p$  для разных систем “влага—ТМ” будут, естественно, разными. Скорость испарения влаги в этом периоде может лимитироваться как внешней диффузией влаги от поверхности ТМ в СА, так и внутренней ее диффузией в мате-

риале (разумеется, возможно и конкурирующее влияние этих стадий).

Сложность кинетических расчетов сушильных процессов обусловлена сложностью наблюдаемых явлений: внутренняя миграция влаги в материале, диффузия ее с поверхности в поток сушильного агента, сопутствующие физико-химические превращения (дегидратация, преодоление капиллярных сил, фазовые переходы), одновременное протекание теплопереноса, поведение единичного зерна в массе высушиваемых зерен. По этой причине до настоящего времени сохраняет свое значение экспериментальное изучение сушильных процессов. Однако по мере проникновения в физическую сущность процесса возрастает роль теоретических построений. Они позволяют:

- грамотно поставить эксперимент;
- судить о механизме процесса, построить его физическую модель;
- в отдельных (достаточно простых) случаях — математически описать и рассчитать процесс сушки.

Кинетические расчеты сушильных процессов строят и проводят на основе общих положений, изложенных в разд.10.16. Согласно этим положениям (они использованы при рассмотрении процессов адсорбции – разд. 14.4–14.6), в отсутствие химических превращений процесс конвективной сушки (десорбции влаги) включает четыре стадии:

- подвод влаги в зону сушки с влажным материалом;
- диффузия влаги внутри ТМ из его внутренних областей к поверхности контакта с СА;
- диффузия влаги с поверхности ТМ в поток (в объем) сушильного агента;
- вывод влаги из рабочей (сушильной) зоны с сушильным агентом.

Результирующая скорость сушки зависит от интенсивности каждой из этих стадий. Однако, если скорость на какой-либо одной из стадий значительно меньше, чем на остальных (иначе: продолжительность данной стадии значительно больше), то эта медленная стадия является **лимитирующей**. В таком случае расчету подлежит только эта стадия процесса, так как остальные в сравнении с ней протекают практически мгновенно.

Если в качестве лимитирующей стадии выступает диффузия влаги от поверхности ТМ в поток СА, то говорят о **сушке в условиях внешней задачи**, если диффузия влаги внутри ТМ — то о **сушке в условиях внутренней задачи**. Если лимитирует подвод влаги в рабочую зону с твердым материалом, то речь идет о **сушке в условиях потоковой задачи по ТМ**, если отвод влаги из этой зоны с сушильным агентом, — то о **сушке в условиях потоковой задачи по СА**. При сопоставимости скоростей хотя бы

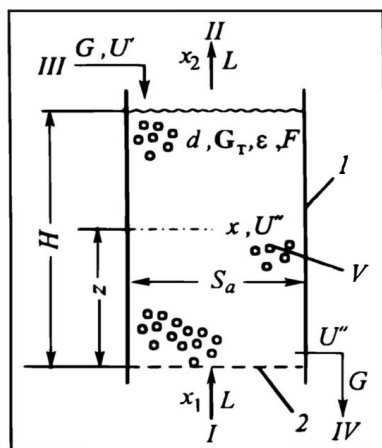


Рис. 15.41. Принципиальная схема сушильной установки с псевдоожиженным слоем высушиваемого материала:

1 — корпус аппарата, 2 — газораспределительная решетка;

I, II — входящий и выходящий потоки сушильного агента, III, IV — входящий и выходящий потоки высушиваемого материала, V — псевдоожиженный слой

двух каких-либо медленных стадий задача именуется смешанной, ее расчет усложняется.

Далее последовательно рассматриваются процессы сушки при наличии отдельных лимитирующих стадий. При этом принимается, что подвод теплоты не лимитирует процесса, так как

происходит быстрее переноса влаги (иначе: подвод теплоты в соответствии с расчетами статики процесса достаточен для осуществления сушки).

В качестве объекта последующего анализа принят непрерывный процесс сушки в псевдоожиженном слое высушиваемого материала, поскольку эта система\* достаточно показательна:

- имеет большое распространение в химической технологии и ряде других отраслей промышленности;
- очень удобна в методическом отношении своей простотой, наглядностью и возможностью довести анализ до расчетных выражений.

В ходе изложения будут затронуты и некоторые общие моменты, выходящие за пределы специфики псевдоожиженных систем.

Принципиальная схема сушилки с псевдоожиженным слоем (ПС) представлена на рис. 15.41. В аппарат 1 с зернистым материалом непрерывно через газораспределительную решетку 2 подается горячий сушильный агент (его расход  $L$ ) с исходным влагосодержанием  $x_1$ , псевдоожижая зернистый материал. Увлажненный СА уходит из аппарата с влагосодержанием  $x_2$ . Исходный влажный материал (его поток  $G$ ) входит в аппарат с влажностью  $U'$  и выходит с влажностью  $U''$ . Потоки  $L$  и  $G$  представлены как инерты (в кг АСВ/с и кг СМ/с) и потому в ходе сушки не изменяются. Высота ПС равна  $H$ , поперечное сечение —  $S_a$ ; масса ТМ в аппарате (в расчете на абсолютно

\* Ряд других систем интенсивной сушки рассмотрен в [19].

сухую часть)  $G_T$  и отвечающая ей поверхность межфазного контакта  $F$  — постоянны. Порозность ПС в рабочих условиях составляет  $\epsilon$ , размер твердых частиц (в целях упрощения анализа они приняты сферическими и одинаковыми) равен  $d$ . Сушильный агент движется через слой в режиме идеального вытеснения, так что его влагосодержание изменяется в слое по вертикальной координате  $z$ . Псевдоожиженный ТМ находится практически в состоянии идеального перемешивания, и потому его влажность по объему слоя одинакова и равна влажности выходящего высушенного материала  $U''$ .

При наличии любой лимитирующей стадии и в ее отсутствие остается справедливым выражение, получаемое совмещением соотношений (15.5) и (15.6):

$$W = L(x_2 - x_1) = G(U' - U'') \quad (15.30)$$

и совпадающее с уравнениями материального баланса типа (10.13), (10.14).

### 15.8.2. Сушка в условиях внешней задачи

Сушка в условиях внешней задачи протекает при удалении свободной влаги и может происходить при удалении связанной влаги — преимущественно вблизи влажности  $U^{*p}$ , если силы сцепления влаги с ТМ не очень велики, а условия ее диффузии с поверхности в объем СА — неблагоприятны.

Основное уравнение внешнего массопереноса для непрерывного процесса имеет вид:

$$M = \beta \rho F \Delta x_{cp}. \quad (10.72), (15.31)$$

Применительно к сушке массовый поток переносимого вещества (влаги)  $M \equiv W$ ;  $\rho$  — плотность инерта (сухого СА); величины коэффициента массоотдачи  $\beta$  и поверхности контакта  $F$  сохраняют свой смысл; средняя по  $F$  движущая сила выражается через влагосодержания сушильного агента:  $\Delta x_{cp} \equiv \Delta x_{cp} = (x^M - x)_{cp}$ ,  $x^M$  — равновесное (с  $U$  — влажностью ТМ, в рассматриваемом случае — в псевдоожиженном слое) влагосодержание СА. Таким образом, для сушки в условиях внешней задачи выражение (15.31) запишется в виде:

$$W = \beta \rho F \Delta x_{cp}. \quad (15.31a)$$

Обоснование формы уравнения (15.31), а с ним и (15.31a), и подходы к расчету входящих в них величин даны в разд.10.16.2. Наличие в формулах плотности СА обусловлено принятыми единицами измерения  $W$  кг Вл/с и  $x$  кг Вл/кг АСВ. Коэффициент массоотдачи  $\beta$  определяется по эмпирическим соотно-



С учетом знака при  $x$  в знаменателе левого интеграла имеем:

$$\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2} = \frac{\beta p F}{L} \quad \text{и} \quad \frac{x^M - x_2}{x^M - x_1} = e^{-\beta p F / L}. \quad (15.32)$$

Для большинства других систем, где в отличие от ПС влажность материала  $U$ , а с ней и равновесное влагосодержание  $x^M$  изменяются по объему системы (координате  $z$ , поверхности контакта  $f$ ), интегрирование приводит к более сложным выражениям либо вообще провести его аналитически не удастся.

Из выражения (15.32) видно, что в случае внешней задачи закономерности изменения влагосодержания сушильного агента определяются “числом единиц переноса”, т.е. отношением пропускных способностей поверхностной (иначе – внешней) стадии ( $\beta p F$ ) и потоковой стадии ( $L$ ).

Для нахождения средней движущей силы решим левое из уравнений (15.32) относительно  $L$  и домножим обе части равенства на  $(x_2 - x_1)$ , чтобы получить слева количество передаваемой влаги  $W$ :

$$L = \beta p F \frac{1}{\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2}} \quad \text{и} \quad L(x_2 - x_1) = W = \beta p F \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2}}. \quad (г)$$

Сравнивая последнее выражение с (15.31,а), находим:

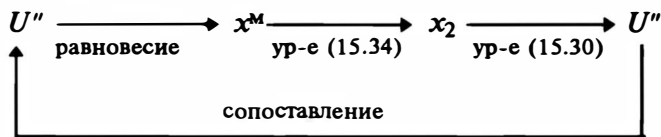
$$\Delta x_{cp} = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2}} \quad \text{или} \quad \Delta x_{cp} = \frac{(x^M - x_1) - (x^M - x_2)}{\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2}} \quad (15.33)$$

– средняя движущая сила при сушке в ПС в условиях внешней задачи вычисляется как *среднелогарифмическая* величина.

Соотношением (15.32) установлена связь  $x_2$  и  $F$ . В расчетах удобно оперировать не поверхностью контракта  $F$ , а рабочей высотой слоя  $H$ . Выражая для ПС поверхность контакта  $F$  через  $H$ , как показано в начале раздела, получаем из (15.32):

$$\ln \frac{x^M - x_1}{x^M - x_2} = \frac{\beta p}{L} \frac{6(1 - \varepsilon)}{d} S_a H, \\ \frac{x^M - x_2}{x^M - x_1} = \exp \left[ - \frac{\beta p}{L} \frac{6(1 - \varepsilon)}{d} S_a H \right]. \quad (15.34)$$

В задачах *эксплуатации* известны  $H$ , а также  $S_a$  и ряд других характеристик процесса; требуется определить  $x_2$ ,  $U''$  и производительность по влаге  $W$ . Это удобно сделать, используя второе из выражений (15.34). По найденному  $x_2$  с помощью уравнения баланса (15.30) определяются конечная влажность материала  $U''$  и поток передаваемой влаги  $W$ . Расчет осложняется тем, что при первоначально неизвестной конечной влажности  $U''$  нельзя точно взять равновесное значение  $x^M$ , входящее в (15.34). Поэтому приходится прибегать к итерационной процедуре, задаваясь “в нулевом приближении” некоторым значением  $U''$  и добиваясь в ходе итерации приемлемой сходимости этой величины:



В тех случаях, когда равновесие при сушке является (или его можно принять) линейным, задача эксплуатации поддается аналитическому решению на основании методики и соотношений, приведенных в разд.10.9 для процессов класса 3(2-2)1 по КФ-классификации.

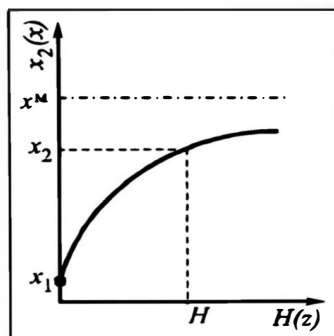
В типичной задаче *проектирования* обычно задана производительность по высушиваемому материалу  $G$  и его влажности — входная  $U'$  и выходная  $U''$ . По материальному балансу (15.30) определяется выходное влагосодержание сушильного агента  $x_2$  и далее (при других известных величинах) по первому из выражений (15.34) — искомая высота слоя  $H$ , обеспечивающая заданную глубину сушки (конечную влажность  $U''$ ). При этом рабочий поток сушильного агента  $L$  определяется из условий статики процесса, а при неизвестном на начальных стадиях расчета значении  $x_2$  — уточняется с помощью технико-экономического анализа.

Входящее в расчетные уравнения поперечное сечение аппарата  $S_a$  рассчитывается по уравнению расхода  $V = S_a w$ , где  $V = Lv_0$ . Здесь скорость сушильного (ожижающего) агента  $w$  выбирается из технологических соображений — обычно во избежание значительного уноса мелких частиц на уровне  $(3 - 7)w_0$ , где  $w_0$  — скорость начала псевдоожижения.

Уравнение (15.34) связывает влагосодержание *уходящего* СА  $x_2$  с *высотой слоя*  $H$ . Эта связь иллюстрируется на рис.15.43. Частицы в ПС невелики по размерам: чаще всего  $d$  изменяется долями миллиметра, реже — несколькими миллиметрами. Это означает, что выражение под знаком экспоненты  $\exp$  в (15.34) весьма велико (при не очень малых  $H$ ). Поэтому в пределах не-

Рис. 15.43. Связь влагосодержания сушильного агента, покидающего тонкий псевдоожженный слой, с его рабочей высотой

больших высот слоя с увеличением  $H$  разность  $x^M - x_2$  быстро уменьшается. Кривая  $x_2 = x_2(H)$ , показанная на рис. 15.43, характерна для тонкого псевдоожженного слоя. Заметим, что эта же кривая характеризует изменение *текущего* влагосодержания  $x$  по высоте слоя  $z$ .



### 15.8.3. Сушка в условиях потоковой задачи

Будем увеличивать высоту псевдоожженного слоя  $H$ , а с ней и поверхность контакта  $F$ . Очевидно, при достаточном возрастании  $F$  внешний массоперенос уже не будет лимитировать процесс сушки, так как станет большой пропускная способность  $\beta_r F$ . Тогда выходное влагосодержание  $x_2$  приблизится к  $x^M$  — это следует из уравнения (15.34): при  $H \rightarrow \infty$  (практически — при достаточно большой величине  $H$ )  $x^M - x_2 \rightarrow 0$ , т.е.  $x_2 \rightarrow x^M$ . Такая ситуация показана на рис. 15.44: если высота слоя  $H$  превышает некоторую величину  $h_a$  (ее называют *активным участком* псевдоожженного слоя), то без сколь угодно заметной погрешности можно *практически* считать, что  $x_2 \approx x^M$ . При этом допустимая погрешность устанавливается технологом, обычно ее выбирают на уровне 1—5%; иначе говоря, отношение разностей концентраций в левой части выражения (15.34) полагают равным 0,01—0,05. Это означает, что с точностью 95—99% массообмен в псевдоожженном слое на участке  $H = h_a$  можно считать *завершенным*. При увеличении  $H$  сверх  $h_a$  массообмен (сушка) может считаться законченным с еще большим основанием (меньшей погрешностью).

Расчеты по уравнению (15.34) показывают, что при указанных значениях концентрационного комплекса величины  $H = h_a$  получаются обычно на уровне нескольких миллиметров, для крупных частиц — порядка нескольких сантиметров. При  $H < h_a$

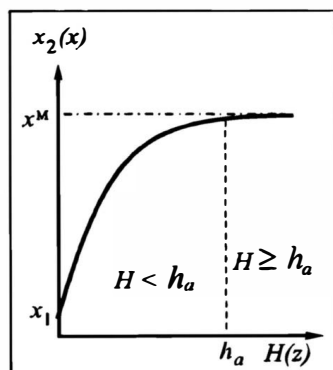


Рис. 15.44. К вырождению внешней задачи сушки в потоковую

псевдооживленный слой в смысле внешнего массообмена трактуется как *тонкий*, и тогда справедливы все положения и соотношения предыдущего раздела. Однако со столь тонкими псевдооживленными слоями работают только в исследовательских целях в лабораториях. На производстве используют ПС значительно большей высоты, так как *тонкий слой* в аппарате промышленных размеров *структурно неустойчив* из-за образования в слое “свищей”, в которые устремляется основная доля газа (см. разд.7.11.2, 14.3.2). Поэтому в промышленных аппаратах, как правило,  $H \gg h_a$ . А при  $H \geq h_a$  независимо от кинетических характеристик внешнего массопереноса  $x_2 \rightarrow x^M$ ; тогда можно утверждать, что внешняя задача сушки **выродилась в потоковую** — чаще по СА (т.е. по потоку  $L$ ), реже по ТМ (по потоку  $G$ ). В этих случаях для расчета процесса сушки достаточно уравнения материального баланса (15.30), дополненного условием равновесия в форме равновесного соотношения  $x^M = x^M(U)$  или графической зависимости типа показанной на рис.15.20,б. Иными словами:

$$L(x_2 - x_1) = G(U' - U''). \quad (15.35)$$



Задачи эксплуатации и проектирования при линейном описании равновесия (или при  $x^M = x^{\max} = \text{const}$ ) решаются аналитически, как это показано в разд. 10.8 и 10.9 для процессов класса 3(2-2)1. При произвольной форме кривой равновесия (именно этот случай чаще всего встречается при удалении связанной влаги) расчет ведется графоаналитически (рис. 15.45).

Для решения задачи *эксплуатации*, т.е. отыскания выходных концентраций  $x_2$  и  $U''$  при заданных входных  $x_1$  и  $U'$  и известных потоках  $L$  и  $G$ , перепишем выражение (15.35):

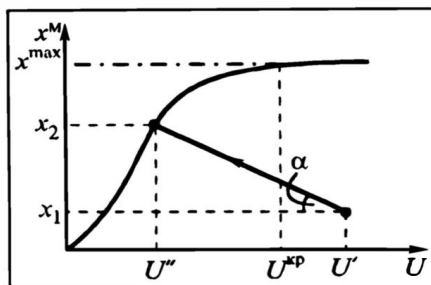
$$\frac{x_2 - x_1}{U' - U''} = \frac{G}{L}. \quad (15.35a)$$

Из точки  $(U', x_1)$  под углом  $\alpha$ , так что  $\text{tg}\alpha = G/L$ , проводим прямую. Точка ее пересечения с линией равновесия представляет собой точку выходных концентраций  $x_2$  и  $U''$ , поскольку удовлетворяются оба поставленных условия:

— уравнение (15.35), (15.35a) — это видно из графика, так как отношение  $(x_2 - x_1)/(U' - U'') = \text{tg}\alpha$ ;

— потоковый характер массопереноса, так как точка  $(U'', x_2)$  лежит на линии равновесия.

Рис.15.45. Решение задач эксплуатации и проектирования при сушке в псевдоожиженном слое в условиях потоковой задачи



Типичная задача *проектирования* (чаще всего заданы концентрации  $U'$  и  $U''$ ,  $x_1$ ) решается еще проще: при известном значении  $U''$  по равновесной диаграмме вначале определяется  $x^M = x_2$ ;

далее из материального баланса (15.30), (15.35) отыскивается неизвестный поток (обычно  $L$ , обеспечивающий заданную производительность по высушиваемому материалу  $G$ ).

При решении задач эксплуатации и проектирования в условиях потоковой задачи нет необходимости в определении кинетических характеристик внешнего массопереноса типа  $\beta$ ,  $F$  и др. (а также внутреннего массопереноса —  $D_m$  и др. — см. следующий раздел). Надо только быть уверенным, что процесс ведется при  $H \geq h_a$ , т.е. при достаточно высоких значениях поверхности контакта (строже: при достаточно высоких пропускных способностях внешнего массопереноса  $\beta \rho F \gg L, G$ ).

Сушка в условиях потоковой задачи может происходить при удалении как свободной, так и связанной влаги.

#### 15.8.4. Сушка в условиях внутренней задачи

##### *Постановка задачи*

Сушка в условиях внутренней задачи может протекать *только* при удалении связанной влаги. Зерна (частицы) материала в ПС очень невелики по размерам, поэтому протяженность пути диффундирующей влаги внутри зерна мала; можно было бы предположить, что рассматриваемая стадия — быстрая и не может стать лимитирующей. Однако для ряда ТМ коэффициент внутренней диффузии влаги  $D_m$  крайне низок (скажем, для воды в полимерных материалах он находится на уровне  $10^{-12}$  —  $10^{-13}$   $\text{м}^2/\text{с}$ ); поэтому внутренняя диффузия вполне может оказаться лимитирующей стадией несмотря на малые размеры частиц.

Процесс сушки в условиях внутренней задачи сначала рассмотрим *качественно*. Будем оперировать смешанной

концентрацией влаги в материале  $C \equiv U_{PT} \left( \frac{\text{кг Вл}}{\text{кг СМ}} \frac{\text{кг СМ}}{\text{м}^3} \right) =$

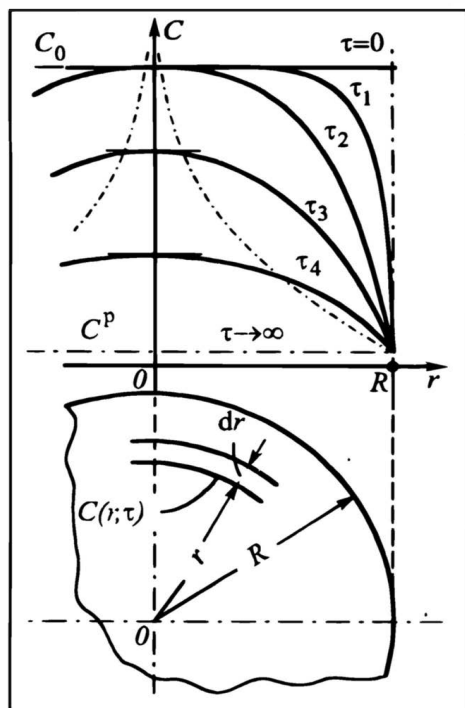


Рис. 15.46. К анализу симметричной сушки сферического зерна в условиях внутренней задачи

$= \kappa g \text{ Вл/м}^3$ ). Проследим за процессом в единичном зерне, приняв его в целях упрощения сферическим, а процесс сушки — симметричным (рис. 15.46). Пусть исходная влажность материала  $C_0$  постоянна по объему зерна, а равновесная (с потоком СА) составляет  $C^p$ . После внесения зерна в зону сушки на его поверхности мгновенно (в условиях внутренней задачи внешний массообмен подразумевается бесконечно интенсивным) устанавливается и в ходе всего процесса поддерживается равновесная концентрация  $C^p$ . Спустя небольшой промежуток времени  $\tau_1$  приповерхностные области зерна теряют влагу (глубинные — еще не затронуты сушкой). К моменту  $\tau_2$  незатронутыми остаются лишь центральные зоны, в остальных влажность заметно меньше. А к моменту  $\tau_3$  концентрация влаги меньше исходной уже во всем объеме зерна; в момент  $\tau_4$  обезвоживание зерна еще глубже: влажность понижена, она стала ближе к равновесной. Если сушка ведется долго (теоретически — бесконечно долго), то влажность во всем объеме зерна стремится к равновесной.

Задача анализа применительно к *единичному* зерну состоит в определении влажности в произвольной точке внутри зерна (на радиальной координате  $r$ ) в произвольный момент времени  $\tau$ :  $C = C(r, \tau)$ .

Задача анализа применительно к *псевдооживленному слою* заключается в учете *поведения единичного зерна в массе зерен*. Для ПС анализ облегчается тем, что зерна (частицы) в нем практически находятся в режиме идеального перемешивания, для которого распределение их по времени пребывания выражается относительно просто.

Представленная качественная картина должна быть интерпретирована *количественно*. В основе анализа лежит уравнение Фика (см. разд.1.5.3, 10.16.3). Для единичного сферического зерна радиусом  $R$  при симметричной сушке в случае постоянного коэффициента диффузии влаги в материале ( $D_m$ ) в отсутствие химических превращений (Источников и Стоков) оно записывается в сферических координатах:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_m \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); \quad 0 \leq r < R, \tau > 0. \quad (15.36)$$

Как показано в разд. 7.10 применительно к теплопереносу, для анализа и решения это уравнение более удобно в форме:

$$\frac{\partial(Cr)}{\partial \tau} = D_m \frac{\partial^2 (Cr)}{\partial r^2}. \quad (15.36a)$$

Коэффициент диффузии влаги в материале  $D_m$  нередко существенно зависит от ее концентрации в нем: при изменении  $C$  могут изменяться физическое состояние влаги в материале и характеристики ее диффузии. В этом случае  $D_m$  нельзя считать постоянным в ходе процесса сушки (по объему зерна — тоже). Тогда усложняется написание уравнения Фика — получаются выражения типа рассмотренных в разд. 1.6.3; даже при достаточно простых зависимостях  $D_m = D_m(C)$  решение такого *нелинейного уравнения Фика* возможно, как правило, только численными методами. Дополнительное затруднение — в установлении и математическом выражении зависимости  $D_m$  от  $C$ .

Уравнению (15.36a) должны сопутствовать три условия однозначности (поскольку в него входит первая производная по  $\tau$  и вторая — по  $r$ ):

— *начальное* условие (чтобы подчеркнуть, что речь идет о ситуации *до* начала процесса, иногда вместо  $\tau = 0$  пишут  $\tau = -0$ ): исходная концентрация влаги в объеме зерна (на любой радиальной координате  $r$ ) равна  $C_0$ , так что

$$\tau = -0; \quad C(r, \tau)_{\tau=0} \equiv C(r, 0) = C_0; \quad 0 \leq r \leq R; \quad (15.37)$$

— *граничное условие I рода* (оно отвечает внутренней задаче): в любой момент времени концентрация влаги на поверхности зерна есть равновесная концентрация, тогда

$$r = R; C(r, \tau)_{r=R} \equiv C(R, \tau) = C^p; \tau \geq 0; \quad (15.38)$$

— *условие симметрии сушки и ограниченности* изменения концентрации влаги (по существу это тоже граничное условие):

$$r = 0; \left. \frac{\partial C(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=0} \equiv \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial r} = 0; \tau \geq 0. \quad (15.39)$$

Справедливость последнего условия ясна из рис. 15.46: касательная к любой кривой изменения концентраций  $C(\tau)$ , проведенная в *центре* сферического зерна, горизонтальна, т.е. параллельна оси  $r$ ; иначе: тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс (производная) равен нулю. Это условие характерно для симметричной сушки, в противном случае экстремум пришелся бы на какую-нибудь точку с  $r \neq 0$ . Одновременно это условие запрещает безграничное (в том числе симметричное) возрастание концентрации в ходе процесса, например при асимптотическом приближении линий  $C(r)$  к вертикали  $r = 0$  (штриховые линии на рис. 15.46).

Зависимость  $C = C(r, \tau)$  целесообразно для большей общности представить в критериальной форме. Критерии подобия формируются методом масштабных преобразований (см. разд.1.8.2, 1.8.3); проведем их в упрощенном варианте, сопоставив величины в левой и правой частях уравнения Фика:

$$\frac{C}{\tau} \sim \frac{D_m C}{r^2}. \quad (д)$$

После сокращения на  $C$  и переноса всех оставшихся величин в одну часть равенства-сопоставления (д) получим безразмерный комплекс  $D_m \tau / r^2$ . Этот комплекс неудобен: он содержит сразу две независимые переменные —  $r$  и  $\tau$ . Поэтому его преобразуют:

$$\frac{D_m \tau}{r^2} = \frac{D_m \tau}{r^2} \frac{R^2}{R^2} = \frac{D_m \tau}{R^2} \frac{R^2}{r^2}. \quad (е)$$

Каждая из полученных безразмерных величин  $D_m \tau / R^2$  и  $r/R$  содержит по одной переменной. Комплекс  $D_m \tau / R^2 \equiv Fo_d \equiv Fi$  выражает соотношение количеств вещества (влаги), переносимого диффузией и аккумулированного зерном; его называют **диффузионным критерием Фурье** или **критерием Фика**; иногда его трактуют как безразмерное время. Симплекс  $r/R$  представля-

ет собой безразмерную координату; он может изменяться от 0 до 1. Таким образом, в результате решения уравнения Фика концентрация получается в виде функции от  $Fo_d$  и  $r/R$ . Очевидно, концентрацию также резонно представить в безразмерной форме. Анализ (см. для сравнения разд. 7.10.3) приводит к обобщенному **концентрационному комплексу**  $C^* \equiv (C - C^p)/(C_0 - C^p)$ , изменяющемуся от 1 в начале процесса сушки зерна (когда  $C = C_0$ ) до 0, если сушка ведется бесконечно долго (тогда  $C \rightarrow C^p$ ). Итак, решение уравнения Фика для симметричной сушки сферического зерна должно привести к зависимости в обобщенной форме:

$$C^* \equiv \frac{C(r, \tau) - C^p}{C_0 - C^p} = f(Fo_d, r/R). \quad (15.40)$$

Подчеркнем, что (15.40) подлежит конкретизации.

### *Решение задачи*

**Едиичное зерно.** Подход к получению конкретной формы зависимости типа (15.40) для сферы (зерна) в случае постоянного коэффициента диффузии  $D_m$  был продемонстрирован в разд. 7.10.3 применительно к переносу теплоты. Для переноса вещества (влаги) при сушке такая зависимость имеет вид\* бесконечного ряда:

$$C^* = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2 \sin\left(n\pi \frac{r}{R}\right)}{n\pi \frac{r}{R}} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d}, \quad (15.41)$$

где  $n$  — индекс суммирования.

Для наглядности выпишем первые члены рассматриваемого разложения:

$$C^* = \frac{2 \sin\left(\pi \frac{r}{R}\right)}{\pi \frac{r}{R}} e^{-\pi^2 Fo_d} -$$

---

\* Полный вывод такого рода выражений (он весьма громоздок и в учебник не включен), а также модификации подхода к расчету нестационарного массообмена при сушке твердых тел различной формы приведены в специальной литературе — см., например, [3, 5, 7, 8, 12, 17 — 20 и др.].

$$-\frac{2 \sin\left(2\pi \frac{r}{R}\right)}{2\pi \frac{r}{R}} e^{-2^2 \pi^2 Fo_d} + \frac{2 \sin\left(3\pi \frac{r}{R}\right)}{3\pi \frac{r}{R}} e^{-3^2 \pi^2 Fo_d} - \dots \quad (e)$$

Ряд (15.41) быстро сходится (при не очень малых значениях  $Fo_d$ ), так как от слагаемого к слагаемому быстро нарастает величина  $n^2$ , стоящая в экспоненте.

Технологов интересует не столько распределение концентрации влаги по радиусу  $r$  (объему зерна), сколько средняя влажность зерна: именно она входит в материальные балансы, определяет необходимые затраты теплоты на процесс сушки и вообще устанавливается с течением времени в высушенном зерне при его хранении с целью последующего использования.

Усреднение концентраций ведется по канве, представленной в разд. 7.10.3, 10.16.3. В сферическом зерне на текущей радиальной координате  $r$  выделяется (см. рис. 15.46) сферический слой бесконечно малой толщины  $dr$ . Количество влаги в этом шаровом слое объемом  $4\pi r^2 dr$  равно  $C(r, \tau) \cdot 4\pi r^2 dr$ , а в зерне в целом — интегралу от этой величины по объему зерна. С другой стороны, полное количество влаги в зерне выражается как произведение средней ее концентрации  $\bar{C}(\tau)$  на объем зерна  $4/3\pi R^3$ . Приравняв количества влаги в зерне, записанные различным образом, получаем:

$$\int_0^R C(r, \tau) \cdot 4\pi r^2 dr = \bar{C}(\tau) \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{и } \bar{C}(\tau) = \frac{3}{R^3} \int_0^R C(r, \tau) r^2 dr. \quad (15.42)$$

При этом средняя концентрация  $\bar{C}$  получается как функция времени; зависимость от  $r$  утрачивается при интегрировании по параметру  $r$  и подстановке пределов.

Усреднение концентрации влаги в зерне удобно проводить в безразмерных переменных, отыскивая не  $\bar{C}(\tau)$ , а комплекс  $\bar{C}^* \equiv \frac{\bar{C}(\tau) - C^p}{C_0 - C^p}$ . Это правомерно, поскольку  $\bar{C}$  и  $\bar{C}^*$  однозначно и линейно связаны между собой. Таким образом, в манере (15.42) имеем:

$$\bar{C}^* = \frac{3}{R^3} \int_0^R C^*(r, \tau) r^2 dr. \quad (15.42a)$$

Для выполнения операции интегрирования надо под интеграл в (15.42a) подставить значение  $C^*$  по (15.41):

$$\begin{aligned} \bar{C}^* &= \frac{3}{R^3} \int_0^R \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2 \sin\left(n\pi \frac{r}{R}\right)}{n\pi \frac{r}{R}} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} r^2 dr = \\ &= \frac{6}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} (-1)^{n+1} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} \int_0^R r \sin\left(n\pi \frac{r}{R}\right) dr. \end{aligned} \quad (ж)$$

Входящий в (ж) интеграл берется по частям. Обозначим  $u \equiv r$ ,  $dv \equiv \sin(ar)dr$ , где  $a \equiv n\pi/R$ ; тогда  $du = dr$ ,  $v = -\frac{1}{a} \cos(ar)$ . В целом:

$$\begin{aligned} \int_0^R u dv &= uv \Big|_0^R - \int_0^R v du = -\frac{r}{a} \cos(ar) \Big|_0^R - \int_0^R -\frac{1}{a} \cos(ar) dr = \frac{\sin(ar)}{a^2} \Big|_0^R - \frac{r \cos(ar)}{a} \Big|_0^R = \\ &= \left\{ \frac{\sin\left(n\pi \frac{R}{R}\right)}{n^2 \pi^2 / R^2} - \frac{\sin 0}{n^2 \pi^2 / R^2} \right\} - \left\{ \frac{R \cos n\pi \frac{R}{R}}{n\pi/R} - \frac{0 \cdot \cos(n\pi \cdot 0)}{n\pi/R} \right\} = -\frac{R^2}{n\pi} \cos(n\pi), \end{aligned} \quad (з)$$

поскольку  $\sin 0 = 0$ , при  $n$  — целом  $\sin(n\pi) = 0$ , а последнее слагаемое в фигурных скобках содержит множителем нуль.

Подставим значение интеграла (з) в выражение (ж), внося знак “минус” в  $(-1)^{n+1}$ ; получим в нем множитель  $(-1)^{n+2}$ . В целом:

$$\begin{aligned} \bar{C}^* &= \frac{6}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} (-1)^{n+2} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} \frac{R^2}{n\pi} \cos(n\pi) = \\ &= \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} (-1)^{n+2} \cos(n\pi). \end{aligned} \quad (и)$$

При  $n$  четном  $(-1)^{n+2} = 1$  и  $\cos(n\pi) = 1$ , так что фрагмент  $(-1)^{n+2} \cos(n\pi) = 1$ . При  $n$  нечетном  $(-1)^{n+2} = -1$  и  $\cos(n\pi) = -1$ , так что указанный фрагмент тоже равен 1. Поэтому окончательно

$$\bar{C}^* \equiv \frac{\bar{C}(\tau) - C^p}{C_0 - C^p} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d}; \quad (15.43)$$

такого рода выражение уже приводилось в учебнике при изложении *теплообмена с шаром* в условиях внутренней задачи (разд. 7.10.3).

Для наглядности выпишем несколько первых членов разложения (15.43):

$$\bar{C}^* = \frac{6}{\pi^2} \left( \frac{1}{1^2} e^{-\pi^2 Fo_d} + \frac{1}{2^2} e^{-2^2 \pi^2 Fo_d} + \frac{1}{3^2} e^{-3^2 \pi^2 Fo_d} + \dots \right). \quad (к)$$

Этот ряд при не очень малых значениях  $Fo_d$  быстро сходится, так как при увеличении номера члена ряда показатель степени быстро растет. Например, при  $Fo_d = 0,1$  второе слагаемое составляет от первого лишь 1,3%, а сумма всех последующих не превышает 0,005%. Поэтому при  $Fo_d \geq 0,1$  для технических расчетов вполне можно ограничиться первым членом разложения, т.е. вместо (15.43) записать:

$$\bar{C}^* = \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Fo_d}. \quad (15.43a)$$

При меньших значениях  $Fo_d$  второй и последующие члены ряда (15.43), (к) становятся соизмеримыми с первым, и для расчета приходится брать больше слагаемых: их число при определенном значении  $Fo_d < 0,1$  зависит от требуемой точности расчета. Значения  $\bar{C}^*$  в зависимости от  $Fo_d$  (или от  $Fo_d$ ) табулированы в специальной литературе\*.

**Псевдооживленный слой.** Разные зерна в непрерывно работающем ПС (т.е. с постоянным вводом и выводом твердого материала) имеют **различное время пребывания** в зоне сушки; поэтому и значения средней влажности  $\bar{C}(\tau)$  для них будут разными. Чтобы определить получающуюся *усредненную* влажность зерен *на выходе* из псевдооживленного слоя  $C_{пс}$ , необходимо учесть их *распределение по времени пребывания* — соответственно выражению (8.8), приведенному в разд. 8.3.2:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{рез} &\equiv \bar{C}_{пс} = \int_0^{\infty} \bar{C}(\tau) \varphi(\tau) d\tau \\ \text{и } \bar{C}_{пс}^* &\equiv \frac{\bar{C}_{пс} - C^p}{C_0 - C^p} = \int_0^{\infty} \bar{C}^*(\tau) \varphi(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (л)$$

Поскольку перемешивание зерен (частиц) в ПС чрезвычайно интенсивное, то в качестве плотности распределения используется формула (8.7) для систем идеального перемешивания:  $\varphi(\tau) = \frac{1}{\tau_{ср}} e^{-\tau/\tau_{ср}}$ ; здесь среднее время пребывания зерен

---

\* См., например, [8].

в зоне сушки  $\tau_{cp} = G_r/G$  (смысл  $G_r$  и  $G$  определен в разд. 15.8.1, он также ясен из рис. 15.41). Подставив во второе из выражений (л) значение  $\bar{C}^*$  по (15.43), имеем:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{пс}^* &= \int_0^{\infty} \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} \frac{1}{\tau_{cp}} e^{-\frac{\tau}{\tau_{cp}}} d\tau = \\ &= \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{\tau_{cp}} \int_0^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 Fo_d} e^{-\tau/\tau_{cp}} d\tau .\end{aligned}\quad (м)$$

Возьмем интеграл Int, содержащийся в (м), раскрыв запись  $Fo_d \equiv D_M \tau / R^2$  и изменив знак (и пределы интегрирования) в ходе преобразований:

$$\begin{aligned}Int &= \int_0^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 \frac{D_M \tau}{R^2}} e^{-\frac{\tau}{\tau_{cp}}} d\tau = \int_0^{\infty} e^{-\left(n^2 \pi^2 \frac{D_M}{R^2} + \frac{1}{\tau_{cp}}\right) \tau} d\tau = \\ &= \frac{1}{n^2 \pi^2 \frac{D_M}{R^2} + \frac{1}{\tau_{cp}}} e^{-\left(n^2 \pi^2 \frac{D_M}{R^2} + \frac{1}{\tau_{cp}}\right) \tau} \Bigg|_0^{\infty} = \frac{1}{n^2 \pi^2 \frac{D_M}{R^2} + \frac{1}{\tau_{cp}}} .\end{aligned}\quad (н)$$

Подставив теперь значение Int в (м) и внося множитель  $\tau_{cp}$  в знаменатель, получим:

$$\bar{C}_{пс}^* = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{n^2 \pi^2 \frac{D_M \tau_{cp}}{R^2} + 1} .\quad (о)$$

Обозначим  $D_M \tau_{cp} / R^2 \equiv Fo_{cp}$  и будем трактовать этот комплекс как усредненный диффузионный критерий Фурье (Фика), базирующийся на среднем времени пребывания зерен в рабочей зоне ( $\tau_{cp}$ ). Тогда окончательно:

$$\bar{C}_{пс}^* \equiv \frac{\bar{C}_{пс} - C^p}{C_0 - C^p} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 (n^2 \pi^2 Fo_{cp} + 1)} .\quad (15.44)$$

Это решение представляет собой медленно сходящийся ряд (даже при высоких значениях  $Fo_{cp}$ ): в самых благоприятных условиях второе слагаемое составляет более 6% от первого, а третье — более 1,2%. Здесь даже для технических

расчетов приходится брать несколько членов ряда (их число определяется необходимой точностью расчетов).

Формула (15.44) позволяет решать задачи эксплуатации и проектирования.

В задаче *эксплуатации* известны массовая производительность по высушиваемому материалу  $G$  и масса материала в слое  $G_T$ . Это позволяет рассчитать  $\tau_{ср} = G_T/G$  и найти величину  $Fo_{ср}$ . Далее по (15.44) определяют значение концентрационного комплекса  $\bar{C}_{пс}^*$  и для известных  $C_0$  и  $C^p$  — искомую концентрацию  $\bar{C}_{пс}$ . Затем по материальному балансу (15.30) при известных  $L$  и  $x_1$  рассчитывают выходное влагосодержание  $x_2$ . Трудный момент здесь — в неопределенности величины  $C^p$ , поскольку в начале расчета неизвестно  $x_2$  (концентрацию  $C^p$  обычно без существенной погрешности можно считать равновесной с  $x_2$ ). Это затруднение разрешается путем применения итерационной процедуры — до приемлемой сходимости равновесных величин  $C^p$ ,  $x_2$ .

В задачах *проектирования* заданы значения  $G$ ,  $C_0$  (или  $U'$ ) и  $\bar{C}_{пс}$  (или  $U''$ ); неизвестна масса твердого материала  $G_T$  в ПС, обеспечивающая получение заданного значения  $\bar{C}_{пс}$ . Сначала определяют концентрационный комплекс  $\bar{C}_{пс}^*$ , причем сложностей с концентрацией  $C^p$  нет, так как  $x_2$  (при известном потоке  $L$ ) отыскивается из материального баланса (15.30). Далее по (15.44) находят  $Fo_{ср}$ . Здесь возможны чисто технические затруднения, так как  $Fo_{ср}$  входит в несколько слагаемых в правой части. Эти затруднения разрешаются использованием ЭВМ или предварительным табулированием функции (15.44):  $\bar{C}_{пс}^* = f(Fo_{ср})$ ,  $Fo_{ср} = \varphi(\bar{C}_{пс}^*)$ . По найденному  $Fo_{ср}$  рассчитывают  $\tau_{ср}$  и при известной производительности  $G$  вычисляют искомое  $G_T = G \cdot \tau_{ср}$ . При меньших значениях  $G_T$  не удастся получить высушенный материал с обусловленной выходной влажностью  $\bar{C}_{пс}$  (или  $U''$ ) — влажность будет выше.

На практике удобно оперировать не массой  $G_T$ , а необходимой высотой псевдоожженного слоя  $H$ . Ее определяют на основе очевидного соотношения:

$$G_T = \rho_T(1 - \varepsilon)S_a H; \quad (п)$$

в качестве конечного результата принимают высоту ПС не менее рассчитанной по (п): при меньших  $H$  глубина сушки будет недостаточной.

Подход к определению сечения аппарата  $S_a$  изложен в разд. 15.8.2.

Проблемы разграничения задач массопереноса при сушке, существования той или иной лимитирующей стадии либо протекания процесса в условиях смешанной задачи, формирования разграничивающих критериев (типа диффузионного критерия Био и других) разрешаются на основе общих положений, изложенных в разд. 10.16.5.

## ЛИТЕРАТУРА к главе 15

1. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
2. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. М.: Химия, 1967. 664 с.
3. Гребер Г., Эрк С., Григуль У. Основы учения о теплообмене: Пер. с нем. / Под ред. А.А. Гухмана. М.: ИЛ, 1958. 568 с.
4. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с.
5. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сухомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1969. 440 с.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
7. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
9. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
10. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970. 430 с.
11. Михеев М.А. Основы теплопередачи. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1956. 392 с.
12. Муштаев В.И., Тимонин А.С., Лебедев В.Я. Конструирование и расчет аппаратов со взвешенным слоем. М.: Химия, 1991. 344 с.
13. Основные процессы и аппараты химической технологии. / Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 496 с.
14. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 574 с.
15. Перри Дж. Справочник инженера-химика: Пер. с англ. / Под ред. Н.М. Жаворонкова. Л.: Химия, 1969. 1144 с. (т. I, 640 с.; т. II, 504 с.).
16. Романков П.Г., Рашковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л.: Химия, 1979. 272 с.
17. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). Л.: Химия, 1990. 384 с.
18. Рудобахта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.

19. *Сажин Б.С., Сажин В.Б.* Научные основы техники сушки. М.: Наука, 1977. 448 с.
20. *Хоблер Т.* Теплопередача и теплообменники: Пер. с польск./ Под ред. П.Г.Романкова. Л.: Госхимиздат, 1961. 820 с.
21. *Циборовский Я.* Процессы химической технологии: Пер. с польск./ Под ред. П.Г.Романкова. Л.: Госхимиздат, 1958. 932 с.
22. *Членов В.А., Михайлов Н.В.* Виброкипящий слой. М.: Наука, 1972. 344 с.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

**Кристаллизация** представляет собой процесс образования кристаллической фазы из расплавов, растворов и газовой фазы. Этот процесс используется в химической, нефтехимической, коксохимической, металлургической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. С помощью кристаллизации решаются следующие задачи:

- получение твердых продуктов в виде блоков, гранул, чешуек и т.п.;
- разделение различных смесей на фракции, обогащенные тем или иным компонентом;
- выделение различных веществ из технических и природных растворов;
- глубокая очистка веществ от примесей;
- концентрирование разбавленных растворов путем вымораживания растворителя;
- выращивание монокристаллов;
- получение веществ с определенными физико-механическими свойствами;
- нанесение на поверхность твердых тел различных покрытий и др.\*

Кристаллизация отличается чрезвычайно большим количеством методов и приемов ее реализации, которые можно разделить на пять основных групп:

- кристаллизация из **расплава**;
- кристаллизация из **раствора**;
- кристаллизация из **паровой (газовой) фазы\*\***;
- кристаллизация в **твердом состоянии**;
- кристаллизация при **химическом взаимодействии веществ**.

Закономерности процесса кристаллизации зависят от целого ряда факторов, важнейшими из которых являются: состав исходного вещества (смеси, раствора), его физико-химические свойства, вид (характер) диаграммы равновесия фаз рассматри-

---

\* Более подробные сведения о практическом использовании процесса кристаллизации содержатся в [2—6, 10 —12, 14 — 16].

\*\* Процесс кристаллизации из газовой фазы обычно называют десублимацией или "твердофазной" конденсацией. Он рассмотрен в гл. 18.

ваемой системы, способ создания пересыщения, интенсивность подвода и отвода теплоты, интенсивность перемешивания.

Изложенные в настоящей главе сведения в значительной мере носят общий характер. Они имеют непосредственное отношение к описанным в гл. 17 и 18 процессам растворения, сублимации и десублимации веществ.

## 16.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Твердые тела по своей структуре могут быть **кристаллическими и аморфными**.

Кристаллы могут состоять из ионов, атомов, ионных радикалов, молекул и даже из живых организмов (вирусов). Так, кристаллы металлов и многих неорганических соединений (соли, щелочи) построены из атомов и ионов, а большинства органических веществ — из молекул. Кристаллы строятся по принципу наиболее плотной упаковки частиц, слои которых строго повторяются через определенные интервалы, — говорят, что кристаллическая фаза обладает как ближним, так и дальним порядком расположения элементарных частиц в твердом теле. При этом расположение их в пространственной решетке кристаллов специфично для каждого вещества. Отличительным признаком кристаллического состояния является наличие четко выраженной температуры плавления вещества.

Аморфные тела подобно жидкостям обладают лишь ближним порядком расположения частиц. Они характеризуются отсутствием четко выраженной точки плавления. При повышении температуры аморфные тела *постепенно* переходят в жидкое состояние благодаря возрастанию интенсивности колебаний атомов (молекул). К аморфным телам относится большое число высокомолекулярных соединений (пластические массы, смолы и др.), а также многие силикатные вещества (например, стекла).

Аморфные вещества, подобно газам и жидкостям, вследствие беспорядочного расположения молекул *изотропны*. Кристаллы же обычно *анизотропны*: их физические свойства не одинаковы в различных направлениях.

Существуют вещества, которые могут находиться в **жидкокристаллическом состоянии (жидкие кристаллы)**. В некотором интервале температур таким веществам одновременно присущи свойства как жидкостей (высокая текучесть), так и кристаллических тел (анизотропия). При определенной температуре они переходят в обычное жидкое состояние.

Температура, при которой происходит переход вещества из жидкого состояния в кристаллическое, называется **температу-**

рой кристаллизации. Температура обратного перехода — из твердого состояния в жидкое — называется **температурой плавления**. Часто эти температуры не совпадают друг с другом, что связано с особенностями кинетики образования твердой фазы.

Наиболее низкую температуру плавления имеют молекулярные кристаллы, для которых характерна весьма слабая связь между частицами, образующими кристаллическую решетку. Температура плавления таких веществ редко превышает 300 °С. Кристаллические вещества, построенные из ионов или атомов, имеют более высокие температуры плавления.

Температура кристаллизации индивидуальных веществ постоянна при определенном давлении. Эта температура зависит от природы жидкой и возникающей твердой фазы. Некоторые вещества могут образовывать несколько кристаллических фаз, имеющих различное строение решетки (явление **полиморфизма**), плавление которых может происходить при разных температурах. Так, сера моноклинной структуры плавится при 114 °С, а ромбической структуры — при 119 °С.

Внутренняя энергия жидкости выше, чем упорядоченного твердого тела, поэтому переход из одного состояния в другое сопровождается выделением или поглощением энергии. Теплота, выделяющаяся при переходе жидкости в твердое тело, т.е. **теплота кристаллизации**  $r_{кр}$ , равна и противоположна по знаку теплоте плавления  $r_{пл}$ .

Переход кристаллической фазы в жидкое состояние (плавление) связан со значительно меньшими изменениями в степени упорядоченности частиц, чем переход из жидкого состояния в газообразное. Поэтому теплота плавления значительно (в 4—7 раз) меньше теплоты испарения.

При температуре кристаллизации имеет место равенство энергий Гиббса\* жидкой  $G_{ж}$  и твердой  $G_{т}$  фаз:

$$G_{ж} = G_{т} . \quad (16.1)$$

В свою очередь величины  $G_{ж}$  и  $G_{т}$  можно представить в виде

$$G_{ж} = H_{ж} - TS_{ж} \text{ и } G_{т} = H_{т} - TS_{т} , \quad (16.2)$$

где  $H_{ж}$  и  $S_{ж}$ ,  $H_{т}$  и  $S_{т}$  — энтальпия и энтропия соответственно жидкой и твердой фаз.

При температуре кристаллизации  $T_{кр}$  разность энтальпий фаз представляет собой скрытую теплоту фазового перехода. При этом с учетом зависимостей (16.1) и (16.2) имеем:

$$r_{кр} = -r_{пл} = H_{ж} - H_{т} = T_{кр}(S_{ж} - S_{т}) = T_{кр}\Delta S_{кр} . \quad (16.3)$$

Мольное изменение энтропии при кристаллизации различных веществ не столь постоянно, как при парообразовании.

\* Изобарно-изотермический потенциал ("свободная" энергия).

Это не позволяет сформировать однозначное полуэмпирическое соотношение, аналогичное правилу Трутона, связывающему теплоту и температуру фазового перехода. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в порядке грубого приближения при кристаллизации можно принять: для элементарных веществ  $\Delta S_{кр} = 8 \div 12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , для неорганических соединений — 21—29, для органических — 38—46.

Зависимость температуры кристаллизации  $T_{кр}$  индивидуальных веществ от давления  $p$  можно описать уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dT_{кр}}{T_{кр}} = \frac{v_{ж} - v_{к}}{r_{кр}} dp, \quad (16.4)$$

где  $v_{к}$ ,  $v_{ж}$  — удельные объемы кристаллической и жидкой фаз.

Удельный объем жидкой фазы может быть больше или меньше удельного объема твердой фазы. Для большинства веществ  $v_{ж} > v_{к}$ , поэтому для них температура кристаллизации возрастает при увеличении давления. Аномальный случай  $v_{ж} < v_{к}$  наблюдается, например, у воды и висмута, для которых  $T_{кр}$  падает с ростом давления.

При постепенном охлаждении расплавов индивидуальных веществ температура  $t = t_{кр}$  в точке кристаллизации в идеале остается постоянной во времени — до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется (рис. 16.1, а). Дальнейший отвод теплоты вызывает, естественно, понижение температуры. Такое поведение расплава наблюдается в тех случаях, когда при температуре кристаллизации в нем сразу появляются центры кристаллизации или когда в расплав при  $t_{кр}$  вводят готовые центры кристаллизации (затравку).

Однако на практике ход температурной кривой часто отступает от идеального из-за переохлаждения жидкой фазы ниже точки кристаллизации на величину  $\Delta t$  (рис. 16.1, б). Если переохлаждение  $\Delta t$  невелико, то при появлении центров кристаллизации начнется процесс кристаллизации, и за счет выделяющейся теплоты температура вещества может повыситься до температуры кристаллизации  $t_{кр}$ . При сильном переохлаждении жидкой фазы выделившейся теплоты может оказаться недостаточно для повышения температуры до равновесного значения  $t_{кр}$  (рис. 16.1, в). Способность жидкой фазы к переохлаждению связана с зарождением и ростом кристаллов (эти вопросы рассматриваются ниже). При охлаждении расплавов аморфных веществ не происходит выделения теплоты фазового перехода, поэтому в данном случае температура системы монотонно изменяется во времени (рис. 16.1, г).

При плавлении твердых тел получают кривые, сходные с кривыми охлаждения. Однако существует и различие между

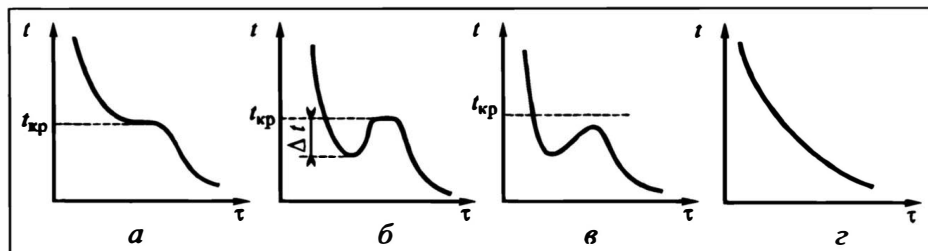


Рис. 16.1. Кривые охлаждения расплавов:

а — кристаллизация в отсутствие переохлаждения, б, в — кристаллизация при небольшом и значительном переохлаждениях, г — затвердевание аморфного вещества

процессами плавления и затвердевания: кристаллическую фазу практически нельзя перегреть. Плавление всегда начинается при достижении температуры плавления.

## 16.2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

При анализе диаграммы состояния  $k$ -компонентных систем широко используется приведенное в разд. 10.3.1 правило фаз Гиббса

$$\varphi = k - \phi + 2, \quad (10.1)$$

где  $\varphi$  — число степеней свободы,  $\phi$  — число фаз.

Это правило позволяет предсказать появление или исчезновение тех или иных фаз в данной системе при различных условиях; оно показывает также пути управления процессами фазовых превращений. Рассмотрим основные особенности фазовых превращений в системах с различным числом компонентов применительно к процессу кристаллизации.

### 16.2.1. Однокомпонентные системы

В общем случае для однокомпонентной системы ( $k = 1$ ) возможно сосуществование фаз: газообразной, жидкой, жидкокристаллической и одной или нескольких кристаллических модификаций.

В качестве независимых переменных для однокомпонентной системы выступают температура  $t$  и давление  $p$ . Согласно выражению (10.1) максимально возможное число одновременно сосуществующих фаз в однокомпонентной равновесной системе равно трем. При этом число степеней свободы  $\varphi = 0$  (система невариантна: значения параметров  $t$  и  $p$  жестко фиксированы). В этом случае изменение любой из независимых переменных ( $t$  или  $p$ ) приводит к исчезновению одной из фаз.

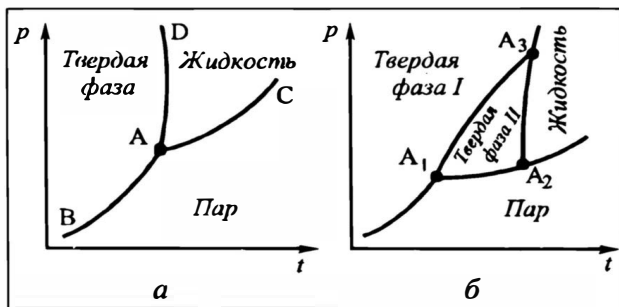


Рис. 16.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы при отсутствии (а) и при наличии (б) полиморфных модификаций

Если одновременно в равновесии находятся две различные фазы, то число степеней свободы  $\varphi = 1$ , и равновесие будет моновариантным. Это означает, что одну из независимых переменных ( $t$  или  $p$ ) можно изменять в определенных диапазонах при сосуществовании упомянутых фаз. В области существования одной фазы число степеней свободы  $\varphi = 2$ , и система будет бивариантна.

Равновесие однокомпонентной системы может быть представлено в виде диаграммы фазового состояния. При этом каждому состоянию системы на диаграмме соответствует точка, отвечающая определенным значениям температуры и давления.

Для однокомпонентных систем, имеющих только одну твердую фазу и не образующих жидкокристаллических фаз, на диаграмме состояния неинвариантному равновесию отвечает так называемая **тройная точка А** (рис. 16.2,а). В этой точке одновременно при фиксированных для каждого вещества значениях температуры и давления могут находиться в равновесии три фазы: газообразная, жидкая и твердая. *Моновариантным равновесиям* на диаграмме отвечают линии ВА, СА и DA. Линию ВА часто называют еще кривой возгонки (десублимации), линию СА — кривой испарения (конденсации), а линию DA — кривой плавления (кристаллизации). При этом наибольшими угловыми коэффициентами отличается кривая плавления (из-за очень малой сжимаемости жидкой и твердой фаз), а наименьшими — кривая испарения. Участки, заключенные между линиями моновариантных равновесий, представляют собой области *бивариантного равновесия*, где в определенных пределах можно изменять температуру и давление без исчезновения рассматриваемой фазы.

Если вещество в твердом состоянии претерпевает полиморфное превращение, то диаграмма состояния усложняется, так как каждой модификации твердого вещества соответствует собственная область. В данном случае появляются линии мо-

новариантных равновесий, разграничивающие различные модификации вещества, а также дополнительные тройные точки. Диаграмма состояния вещества, имеющего две полиморфные модификации, показана на рис. 16.2,б. С увеличением числа модификаций фазовые диаграммы еще более усложняются. Так, существованию шести полиморфных модификаций льда отвечают семь тройных точек на диаграмме состояния воды.

### 16.2.2. Бинарные системы

Диаграммы состояния бинарных систем изображают зависимость между тремя переменными: составом (концентрацией одного из компонентов смеси), давлением и температурой. Соответственно, эта зависимость может быть представлена в пространственной системе координат. Построение полных диаграмм состояния бинарных систем сопряжено с большими экспериментальными трудностями и пока осуществлено для немногих систем.

В процессе кристаллизации из расплавов и растворов обычно участвуют только жидкие и твердые фазы, т.е. мы имеем дело с *конденсированными системами*, удельные объемы которых мало зависят от давления. Поэтому изучение равновесия в таких системах часто проводят при постоянном давлении (чаще всего — при атмосферном). В результате получают функциональные зависимости между составом и температурой, которые можно графически изобразить на плоскости.

Если система состоит только из одной жидкой фазы, то при постоянном давлении она бивариантна и допускает произвольное изменение в определенном интервале независимых переменных — температуры и состава. При наличии двух фаз система будет моновариантной, и ее равновесное состояние изображается линией. Такие линии ограничивают области существования отдельных фаз. Точка пересечения двух линий соответствует одновременному существованию трех фаз. В этом случае система нонвариантна, и изменение любого параметра (температуры или состава) приводит к исчезновению одной из фаз.

Бинарные системы обладают большим разнообразием диаграмм фазового равновесия; наиболее часто встречающиеся из них показаны на рис. 16.3. Процесс кристаллизации бинарных смесей, как правило, происходит в *диапазоне температур*. Он начинается при достижении в системе температуры ликвидуса  $t_L$  (температуры начала кристаллизации), а заканчивается при температуре солидуса  $t_C$  (температуре полной кристаллизации). Геометрическое место точек, соответствующих температурам начала кристаллизации  $t_L$  смесей различного состава, называет-

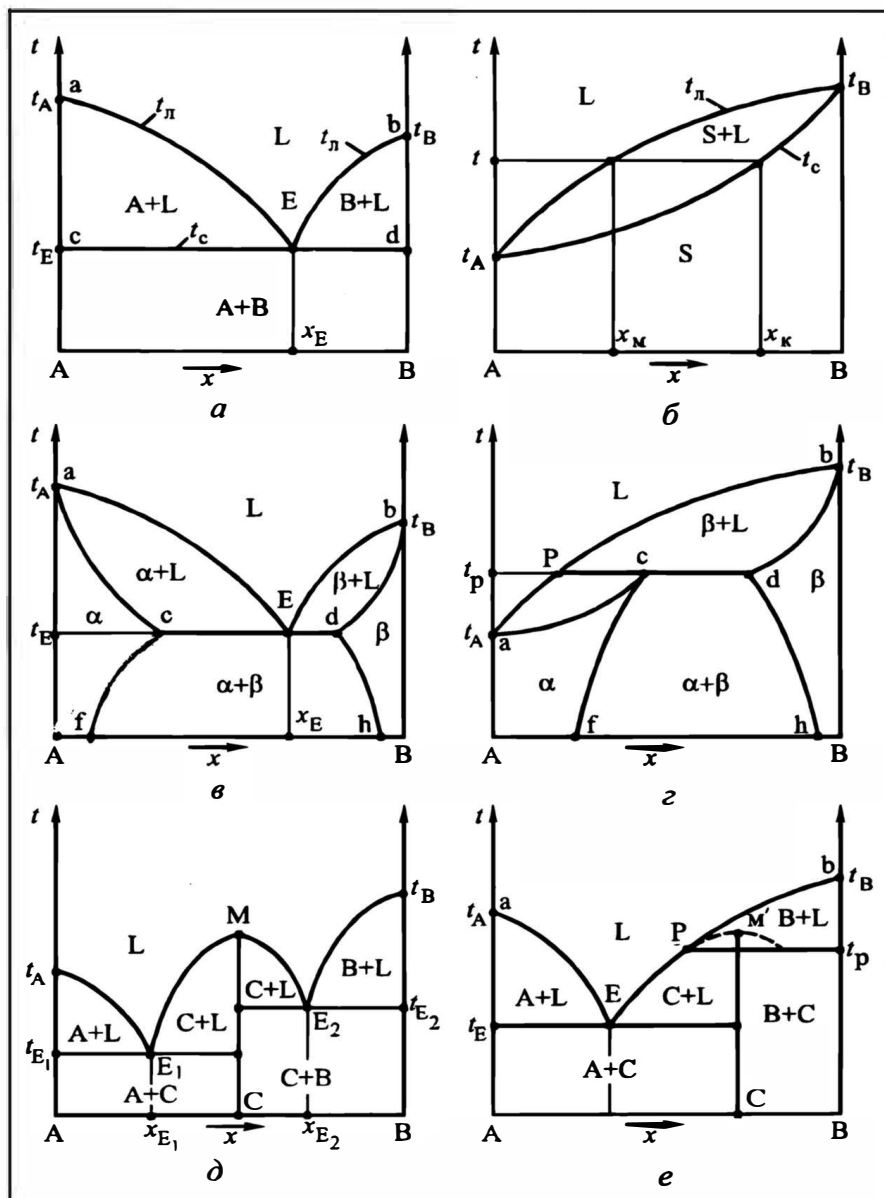


Рис. 16.3. Диаграммы фазового равновесия бинарных систем:

*a* — не образующей твердых растворов, *б* — с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии; *в*, *г* — с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (*в* — эвтектическая, *г* — перитектическая), *д* — с образованием конгруэнтно плавящегося соединения, *е* — с образованием inconгруэнтно плавящегося соединения

ся линией ликвидуса, а точек, соответствующих температурам  $t_c$ , — линией солидуса.

На рис. 16.3,а показана диаграмма равновесия фаз бинарной системы, не образующей твердых растворов. Данная диаграмма построена в координатах температура—состав (концентрация) смеси. Линии ликвидуса для данной смеси — кривые аЕ и бЕ. Линия солидуса здесь представляет собой прямую сд, проходящую через эвтектическую точку Е, в которой система находится в инвариантном состоянии. Участок линии ликвидуса аЕ по сути дела является линией насыщения системы компонентом А, а участок бЕ — линией насыщения компонентом В.

Выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии L. При охлаждении расплавов с концентрацией  $x < x_E$  ниже линии ликвидуса начинается образование кристаллов компонента А, масса которых растет с понижением температуры. При этом состав жидкой фазы (маточника) изменяется по линии ликвидуса аЕ до эвтектической точки Е, соответствующей температуре кристаллизации эвтектики  $t_E = t_c$ . При охлаждении расплавов с концентрацией  $x > x_E$  первоначально образуются кристаллы чистого компонента В, и состав жидкой фазы изменяется по линии бЕ. Ниже температуры  $t_E$  система полностью переходит в кристаллическое состояние с образованием механической смеси кристаллов компонентов А и В. При  $x = x_E$  система кристаллизуется при постоянной температуре  $t_E = t_c$ .

Для описания линии ликвидуса рассматриваемых систем часто используют уравнение Шредера, полученное для идеальных растворов:

$$\ln x = b - a/T, \quad (16.5)$$

где  $x$  — мольная равновесная концентрация компонента А в жидкой фазе при температуре  $t$ ;  $b = r_{пл,А}/RT_A$ ;  $a = r_{пл,А}/R$ ;  $T = 273 + t$ ;  $r_{пл,А}$  — мольная теплота плавления компонента А;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_A = 273 + t_A$ ;  $t_A$  — температура плавления компонента, в фазовом поле которого происходит кристаллизация.

Для систем, отличающихся от идеальных, линию ликвидуса описывают различными эмпирическими зависимостями.

Весьма часто встречаются системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии, т.е. образующие непрерывный ряд твердых растворов. Температурам начала кристаллизации таких систем на диаграмме фазового равновесия (рис. 16.3,б) соответствует кривая ликвидуса  $t_L = f(x)$ , а температурам полной кристаллизации — линия солидуса  $t_c = f(x)$ . Выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии L, ниже линии солидуса — в твердом состоянии S. В области, заключенной между кривыми ликвидуса и солидуса, система гетерогенна: она состоит из твердой и жидкой фаз,

причем состав равновесных фаз  $x_K$  и  $x_M$  зависит от температуры  $t$ .

Для описания фазового равновесия систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, близких к идеальным, можно использовать теоретическое уравнение Ван-Лаара\*.

Функциональную связь между концентрациями кристаллической  $x_K$  и жидкой  $x_M$  фаз для рассматриваемых систем можно также установить с помощью равновесного коэффициента распределения  $m$ :

$$m = \frac{x_K(1 - x_M)}{x_M(1 - x_K)}. \quad (16.6)$$

Для разбавленных систем ( $x_M, x_K \ll 1$ ) зависимость (16.6) упрощается:

$$m = x_K/x_M. \quad (16.7)$$

Системы с *ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии* бывают двух типов: эвтектического и перитектического.

Для систем *эвтектического типа* (рис. 16.3,а) точка неинвариантного состояния Е находится ниже температур кристаллизации чистых компонентов  $t_A$  и  $t_B$ . Как и для других диаграмм, выше линии ликвидуса аЕb располагается область жидкой фазы. Ниже линии солидуса асЕdb система находится в твердом состоянии. Область асfA соответствует ограниченному твердым растворам  $\alpha$ , образованным на базе компонента А, а область bdhВ — ограниченными растворам  $\beta$  на базе компонента В. В области асЕ система состоит из двух фаз: твердой  $\alpha$ , состав которой с понижением температуры изменяется по кривой ас, и жидкой, состав которой изменяется по отрезку линии ликвидуса аЕ. В области bdЕ система состоит из жидкой фазы и кристаллов твердого раствора  $\beta$ , а в области fcdh система представляет собой смесь кристаллов твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ . Бинодальные кривые fc и dh на диаграмме показывают изменение взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при различных температурах.

На диаграмме *перитектического типа* (рис. 16.3,б) точка неинвариантного равновесия Р находится между температурами кристаллизации чистых компонентов. Области асfА и bdhВ соответствуют твердым растворам  $\alpha$  и  $\beta$ . В области аРс из жидкой фазы выделяются кристаллы твердого раствора  $\alpha$ , а в области bРd — кристаллы твердого раствора  $\beta$ .

При охлаждении бинарных систем нередко наблюдается кристаллизация с *образованием химических соединений*, устойчивых лишь в твердом состоянии. Состав последних соответствует формуле  $A_nB_m$ , где  $n$  и  $m$  — целые числа. Примером таких

---

\* См. [1].

соединений являются кристаллогидраты солей. Данные системы подразделяются на два вида: с *конгруэнтно плавящимися соединениями* — они устойчивы вплоть до температуры их плавления (рис. 16.3,д); с *инконгруэнтно плавящимися соединениями* — они разлагаются ниже точки их плавления (рис. 16.3,е).

Конгруэнтно плавящиеся соединения могут рассматриваться как индивидуальные компоненты. При образовании такого соединения С диаграмма равновесия фаз как бы распадается на две сопряженные диаграммы, из которых одна характеризует равновесие в системе компонент А—соединение С, а вторая — равновесие в системе компонент В—соединение С. При этом точка М соответствует температуре плавления соединения С.

Инконгруэнтно плавящееся соединение при температуре  $t_p$  распадается на жидкую фазу Р и твердую фазу, представляющую собой кристаллы одного из компонентов смеси.

Для разделения и очистки веществ часто применяют процесс **кристаллизации из раствора**. Сущность его заключается в том, что для понижения температуры кристаллизации или для повышения эффективности разделения к исходной смеси (или к очищаемому веществу) добавляют низкоплавкий компонент (*растворитель*). С термодинамической точки зрения процесс кристаллизации из раствора не отличается от процесса кристаллизации из расплавов. Любой расплав, содержащий более одного компонента, независимо от температуры его кристаллизации, представляет собой раствор. Поэтому существующие разграничения процессов кристаллизации из расплава и раствора являются условными.

При организации процесса кристаллизации с применением растворителей, а также при анализе его результатов используют так называемые "кривые растворимости", которые описывают функциональную зависимость растворимости вещества в том или ином растворителе от температуры (см. гл.17). Подчеркнем, что кривые растворимости представляют собой частный случай диаграмм фазового равновесия; они являются участками кривых ликвидуса.

### 16.2.3. Тройные системы

В общем случае фазовое равновесие трехкомпонентных систем определяется четырьмя независимыми переменными: температурой, давлением и концентрациями любых двух компонентов. Поэтому графическое представление равновесия в таких системах требует изображения в "четырёхмерном пространстве" и может быть реализовано с использованием специальных графических методов. Для практических целей обычно используют более простые *изобарические* диаграммы фазового равновесия

тройных систем: они представляют собой трехгранную призму, основанием которой служит треугольник составов, а по ординате отложены значения температуры. Рассмотрим некоторые из таких диаграмм.

Изобарическая диаграмма равновесия системы, *не образующей твердых растворов*, показана на рис. 16.4,а. Точки а, б и с соответствуют температурам плавления индивидуальных компонентов. На боковых гранях призмы нанесены линии ликвидуса  $aE_1b$ ,  $bE_2c$  и  $cE_3a$  бинарных систем соответственно АВ, ВС и АС с точками бинарных эвтектик  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ . При добавлении третьего компонента к бинарным смесям температура начала кристаллизации понижается, поэтому наряду с двойными эвтектическими точками в тройной системе существует еще одна — тройная эвтектическая точка Е. Совокупность точек начала кристаллизации тройных смесей образует *поверхности ликвидуса*. При этом поверхность  $aE_1EE_3$  соответствует первичному выделению (насыщению) компонента А; поверхность  $bE_1EE_2$  — выделению В; поверхность  $cE_2EE_3$  — выделению С. При взаимном пересечении этих поверхностей образуются линии вторичных выделений  $E_1E$ ,  $E_2E$  и  $E_3E$ . Линия  $E_1E$  показывает изменение положения точек двойных эвтектик А + В под влиянием компонента С; линия  $E_2E$  — точек двойных эвтектик В + С под влиянием компонента А; линия  $E_3E$  — эвтектик А + С под влиянием компонента В. Эти три линии пересекаются в точке тройной эвтектики Е — самой низкой точки поверхности ликвидуса. В точке Е поверхность ликвидуса системы касается поверхности солидуса, представляющей собой горизонтальную плоскость  $A'B'C'$ .

Тройной расплав, изображаемый некоторой точкой G, при охлаждении будет оставаться жидким, пока его температура не снизится до точки ликвидуса  $t_L$ . После этого начнется первичная кристаллизация компонента А, так как фигуративная точка\* расплава G в рассматриваемом случае находится над поверхностью ликвидуса именно этого компонента. Выделение твердой фазы (кристаллов компонента А) вызывает, естественно, изменение состава жидкой фазы. Так, при охлаждении смеси до температуры  $t_1$  состав жидкой фазы будет соответствовать точке М, лежащей на поверхности ликвидуса компонента А.

При охлаждении смеси G от  $t_L$  до  $t_2$  состав маточника будет изменяться по линии  $G_LK$ . После достижения кривой вторичных выделений  $E_1E$  (точка К) совместно будут выделяться кристаллы компонентов А и В. При этом состав маточников будет изменяться по линии КЕ.

---

\* Точка, характеризующая параметры системы (температуру и ее состав).

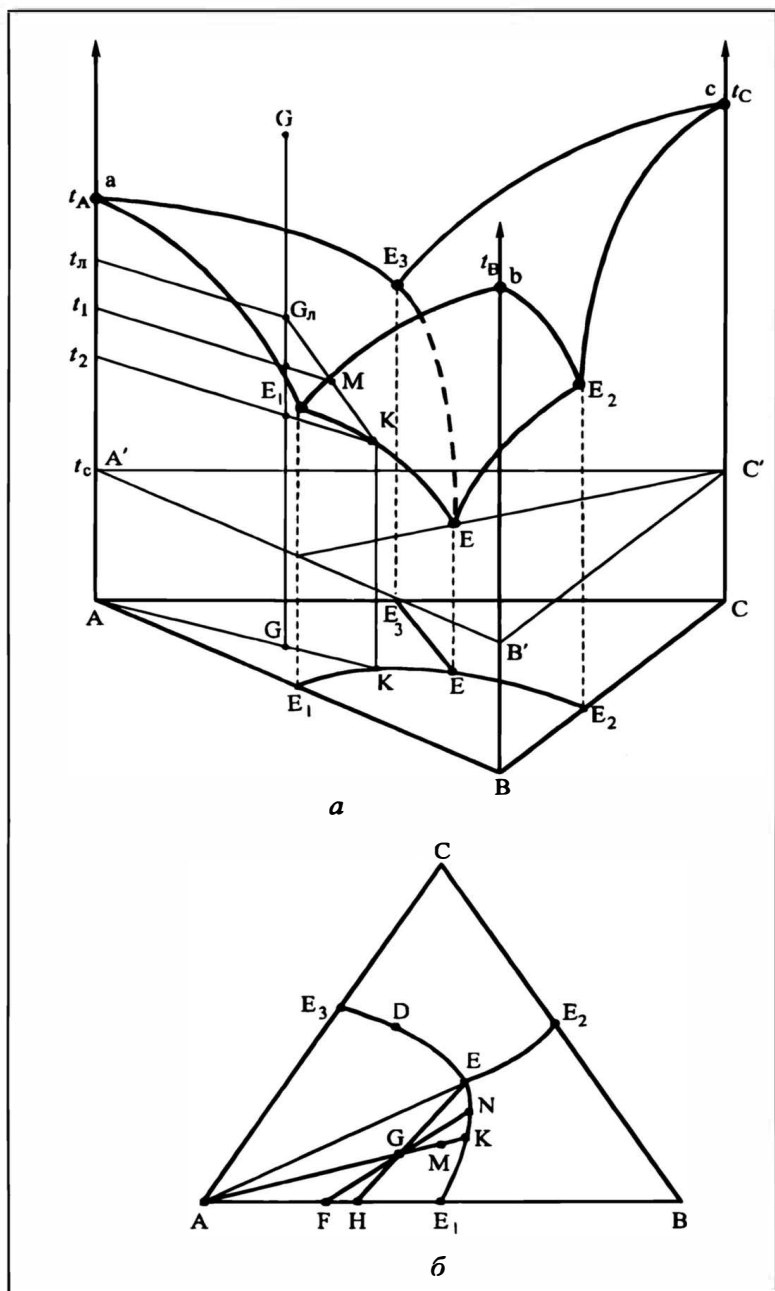


Рис.16.4. Пространственная (а) и плоская (б) диаграммы фазового равновесия тройной системы, не образующей твердых растворов

Для определения состава и массы фаз в процессе охлаждения удобно использовать плоскую диаграмму тройной системы, представляющую собой проекцию точек пространственной диаграммы на ее основание (рис. 16.4,б). На этой диаграмме исходная смесь показана точкой G. В процессе первичной кристаллизации точка, соответствующая составу жидкой фазы, перемещается по прямой AG по направлению к точке K, поскольку в системе идет образование кристаллов компонента A. Если при некоторой температуре фигуративная точка жидкости займет положение M, то по “правилу рычага” отношение массы выделившихся кристаллов компонента A к массе жидкой фазы выразится отношением отрезков MG и GA. Отношение же количеств выделившегося твердого вещества в конце первичной кристаллизации и оставшейся жидкости выразится отношением отрезков GK и GA.

При вторичной кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по кривой KE, а состав твердой фазы — по прямой AN. Для промежуточного состояния системы, в котором состав жидкой фазы будет соответствовать точке N, отношение количества твердой фазы к количеству жидкости равно отношению отрезков GN и GF. Отношение же количеств твердой и жидкой фаз при завершении вторичной кристаллизации, когда в системе будет достигнута температура кристаллизации тройной эвтектики, выразится отношением отрезков GE и GN.

Таким образом, для рассматриваемого расплава характерны три стадии кристаллизации: первичная (одного компонента), вторичная (двух компонентов) и затвердевание тройной эвтектики.

Если фигуративная точка исходного расплава лежит на вертикали, проходящей через кривую вторичных выделений (например, точка D на рис. 16.4,б), то при охлаждении расплава до этой кривой сразу начнется вторичная кристаллизация (в данном случае компонентов A и C). Если же проекция точки исходной смеси находится на прямой, соединяющей точку тройной эвтектики с какой-либо вершиной треугольника, то после первичной сразу наступает кристаллизация тройной эвтектики. Наконец, если исходный расплав соответствует составу тройной эвтектики, то отсутствуют процессы первичной и вторичной кристаллизации и сразу кристаллизуется смесь состава E.

Для анализа фазовых превращений в тройных системах часто используют изотермические сечения пространственной диаграммы плоскостями, параллельными ее основанию. На рис. 16.5 показаны несколько таких сечений пространственной диаграммы (см. рис. 16.4,а).

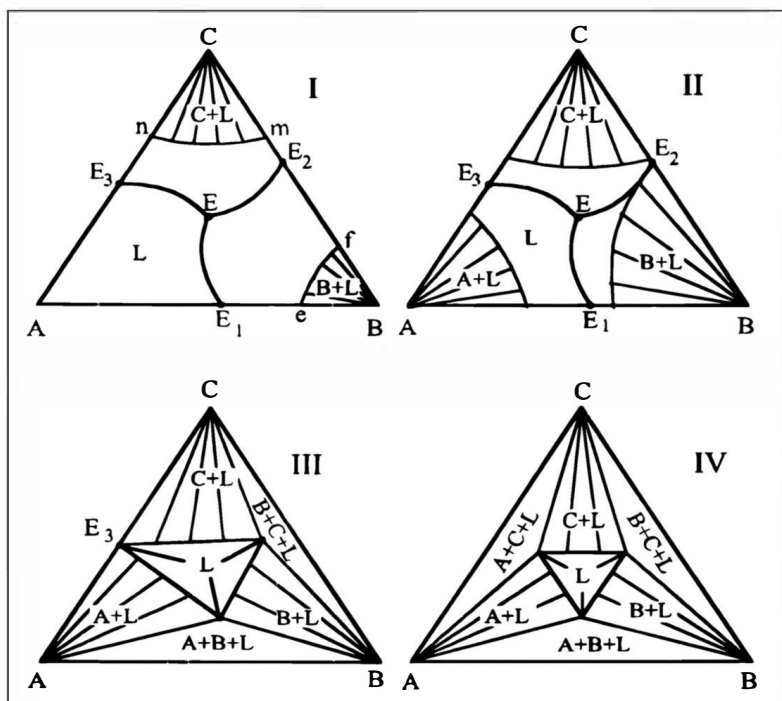


Рис. 16.5. Изотермические сечения диаграммы фазового равновесия тройной системы, не образующей твердых растворов

Сечение I отвечает температуре несколько ниже точек плавления компонентов B и C, но выше точки плавления компонента A. Здесь имеются три области, из которых одна соответствует однофазному (гомогенному) состоянию L, а две другие — гетерогенным областям равновесия первично выделившихся кристаллов B и C и жидкой фазы. Линии nm и ef являются изотермами, а прямые, соединяющие вершины треугольника с точками на изотермах, — конодами.

Сечение II проведено на уровне температуры кристаллизации двойной эвтектики  $E_2$ , здесь видна одна жидкая гомогенная область L и три гетерогенные области. Сечение III, отвечающее температуре двойной эвтектики  $E_3$ , содержит еще две гетерогенные области трехфазного равновесия  $L+A+B$  и  $L+B+C$ . Наконец, сечение IV соответствует температуре ниже точки существования двойных эвтектик. Здесь имеются уже три трехфазные области, три двухфазные и одна однофазная.

Рассекая диаграмму рядом параллельных плоскостей, проходящих через определенные температурные интервалы, и ортогонально проецируя получаемые изотермы на основание диаг-

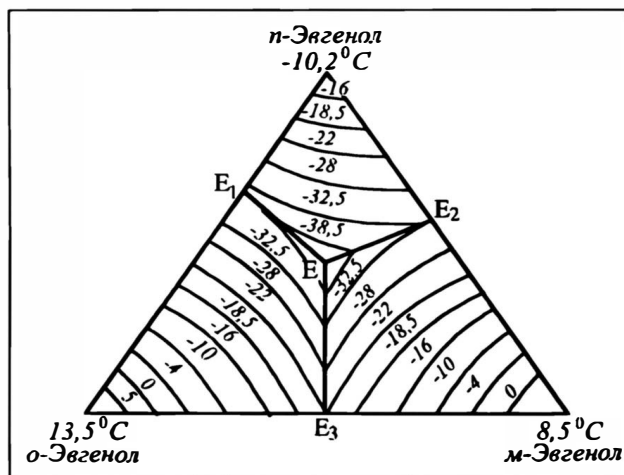


Рис. 16.6. Плоская диаграмма фазового равновесия тройной системы (изомеров эвгенола);  $t_E = -60,5^\circ\text{C}$

раммы, получают плоскую диаграмму равновесия фаз с семейством изотерм (рис. 16.6). Подобные диаграммы дают наглядное представление о характере поверхности ликвидуса и позволяют провести графические построения процесса кристаллизации тройных смесей при различных температурах.

При анализе превращений в тройных системах используют также различные вертикальные (политермические) сечения диаграммы равновесия фаз\*.

На рис. 16.7,а показана пространственная диаграмма фазового равновесия тройной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. На гранях диаграммы нанесены кривые равновесия бинарных систем, через которые проходят поверхности ликвидуса и солидуса тройной системы. Эти поверхности пересекаются в точках, отвечающих температурам плавления индивидуальных компонентов.

В точках, лежащих выше поверхности ликвидуса, все расплавы находятся в жидком состоянии, а в точках ниже поверхности солидуса система состоит из кристаллов твердого раствора. Между поверхностями ликвидуса и солидуса (рис. 16.7,б) система находится в гетерогенном состоянии и состоит из жидкой фазы  $L_1$  и кристаллов твердого раствора  $\alpha$ . Превращения, происходящие при переходе тройной системы в твердое состояние, протекают подобно превращениям в бинарных системах, кристаллизующихся с образованием непрерывного ряда

\* См. [1, 5].

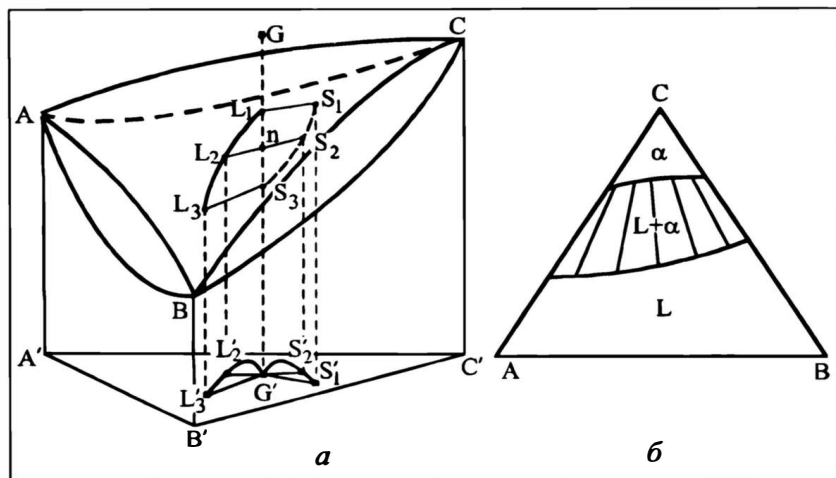


Рис. 16.7. Пространственная диаграмма фазового равновесия тройной системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов (а), и ее изотермическое сечение (б)

твердых растворов. Разница между кристаллизацией бинарных и тройных расплавов заключается в характере изменения состава фаз. В первом случае это изменение протекает по линиям ликвидуса и солидуса, расположенным в одной плоскости, а во втором — по пространственным поверхностям ликвидуса и солидуса.

Кристаллизация охлаждаемого тройного расплава исходного состава  $G$  начинается по достижении точки  $L_1$ , лежащей на поверхности ликвидуса. При этом состав первых образующихся кристаллов твердого раствора соответствует точке  $S_1$  на поверхности солидуса при той же температуре. При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы изменяется по кривой  $L_1L_3$  на поверхности ликвидуса, а состав кристаллов твердого раствора — по кривой  $S_1S_3$  на поверхности солидуса. Процесс кристаллизации заканчивается в точке  $S_3$ .

Проекции линий  $L_1L_3$  и  $S_1S_3$  на основание диаграммы позволяют определить соотношение количеств твердой и жидкой фаз в процессе кристаллизации. Так, при промежуточной температуре, соответствующей точке  $n$ , отношение масс выделившихся кристаллов и жидкой фазы равно отношению отрезков  $L_2'G'$  и  $S_2'G'$ .

Для анализа фазовых превращений рассматриваемой системы также используют политермические и изотермические разрезы диаграммы равновесия. На рис. 16.7,б показано одно из изотермических сечений диаграммы горизонтальной плоскостью, проходящей ниже температуры плавления компонента

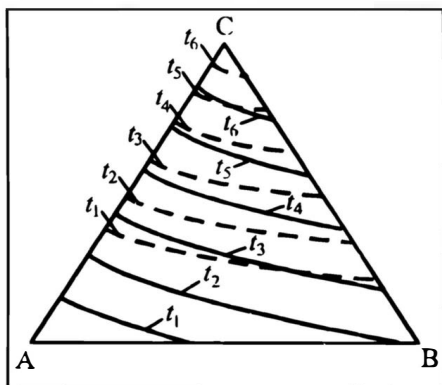


Рис. 16.8. Плоская диаграмма фазового равновесия тройной системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов:

сплошные линии — изотермы ликвидуса, штриховые линии — изотермы солидуса

С. На этом сечении имеется три области: жидкой фазы  $L$ , твердого раствора  $\alpha$  и гетерогенной смеси жидкой и твердой фаз. В гетерогенной области обычно проводятся коноды, соединяющие составы равновесных фаз.

Выполнив ряд последовательных сечений и спроецировав их на основание диаграммы, можно получить плоскую диаграмму с семейством изотерм, позволяющих судить о характере поверхностей ликвидуса и солидуса рассматриваемой системы (рис. 16.8).

Более подробные сведения о диаграммах различных бинарных, тройных и четверных систем содержатся в специальной литературе.

## 16.3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Выделяют три основные стадии процесса кристаллизации: создание пересыщения исходной системы, зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов.

### 16.3.1. Создание пересыщения

Для того чтобы начался процесс кристаллизации, в системе необходимо создать определенное пересыщение.

Для однокомпонентных систем пересыщения можно достичь путем изменения давления или температуры. Так как температура кристаллизации веществ слабо зависит от давления, то для таких систем пересыщение обычно создается путем охлаждения расплавов.

Для бинарных и многокомпонентных систем пересыщение можно создать следующими способами:

— охлаждением смеси через теплообменные поверхности или в результате ее непосредственного контакта с различными хладоагентами;

\* См. [1, 6, 13].

- *частичным испарением* легколетучего компонента смеси (чаще всего — растворителя);
- *изменением давления* в системе;
- *изменением взаимной растворимости* компонентов путем введения дополнительного (“высаливающего”) компонента;
- *добавлением* к разделяемой смеси *химических реагентов*, образующих с одним или несколькими компонентами смеси химическое соединение, выпадающее в виде кристаллического осадка.

### 16.3.2. Зарождение кристаллов

Интенсивность зарождения кристаллов характеризуют **скоростью их зарождения**, под которой понимают количество центров кристаллизации (зародышей), возникающих в единице объема за единицу времени. Различают гомогенное и гетерогенное зарождение. **Гомогенное зарождение** происходит при отсутствии в расплаве (растворе) посторонних твердых примесей (частиц), на которых могли бы образоваться кристаллы. Процесс зарождения в данном случае определяется флуктуациями свободной энергии системы (энергии Гиббса). **Гетерогенное зарождение** происходит на твердых поверхностях, а также на взвешенных в расплаве мельчайших инородных частицах.

Направление фазового превращения в системе определяет, как уже отмечалось выше, изменением свободной энергии системы. Из двух фазовых состояний устойчивым является то, которое обладает меньшей свободной энергией. Поэтому кристаллизация происходит в случаях, когда переход вещества из жидкого состояния в кристаллическое сопровождается уменьшением свободной энергии.

При температуре  $T$  выше точки плавления (кристаллизации) вещества  $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$  удельная свободная энергия жидкой фазы ниже, чем кристаллической, а при  $T < T_{\text{пл}}$  наблюдается обратная картина (рис. 16.9). Поэтому при температурах  $T > T_{\text{пл}}$  более устойчива жидкая фаза, а при  $T < T_{\text{пл}}$  — кристаллическая. При  $T = T_{\text{пл}}$  свободные энергии кристаллической и жидкой фаз равны между собой, так что в устойчивом состоянии могут находиться обе фазы.

Процесс кристаллизации происходит при температурах ниже точки плавления, т.е. при наличии некоторого переохлаждения

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T. \quad (\text{a})$$

Движущей силой процесса кристаллизации при температуре  $T$  является разность удельных\* свободных энергий жидкой  $G_{\text{ж}}$  и кристаллической  $G_{\text{т}}$  фаз:

$$\Delta G = G_{\text{ж}} - G_{\text{т}}. \quad (\text{б})$$

\* Приходящихся на единицу массы вещества.

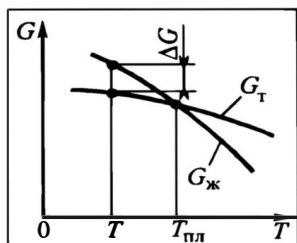


Рис.16.9. Изменение свободной энергии жидкой  $G_{\text{ж}}$  и кристаллической  $G_{\text{т}}$  фаз с температурой

Образование в системе кристаллического зародыша объемом  $V_3$  сопровождается выделением свободной энергии

$$\Delta G_V = (G_{\text{ж}} - G_{\text{т}})V_3\rho_{\text{к}}, \quad (\text{в})$$

где  $\rho_{\text{к}}$  — плотность кристаллической фазы.

Если образующийся зародыш имеет сферическую форму с радиусом  $r$ , то

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3(G_{\text{ж}} - G_{\text{т}})\rho_{\text{к}}. \quad (\text{г})$$

С учетом зависимостей (16.2) и (16.3) разность удельных свободных энергий фаз можно представить как

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{ж}} - G_{\text{т}} = (H_{\text{ж}} - H_{\text{т}}) - (S_{\text{ж}} - S_{\text{т}})T = \\ &= r_{\text{кр}} - \frac{T}{T_{\text{кр}}} r_{\text{кр}} = r_{\text{кр}} \frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}}}. \end{aligned} \quad (\text{д})$$

Так как  $T_{\text{кр}} = T_{\text{пл}}$ , а  $r_{\text{кр}} = -r_{\text{пл}}$ , то выражение (д) можно представить также в виде

$$\Delta G = -r_{\text{пл}} \frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} = -r_{\text{пл}} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}}, \quad (\text{ж})$$

причем  $\Delta T \equiv T_{\text{пл}} - T$  есть величина переохлаждения расплава относительно точки его плавления.

Подставляя зависимость (ж) в формулу (г), получим значение энергии, выделившейся при образовании зародыша радиусом  $r$ :

$$\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3\rho_{\text{к}}r_{\text{пл}} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}}. \quad (\text{з})$$

При возникновении зародыша часть энергии  $\Delta G_F$  затрачивается на образование поверхности раздела фаз. Для сферического зародыша эти затраты энергии составляют

$$\Delta G_F = 4\pi r^2\sigma_{\text{п}}, \quad (\text{и})$$

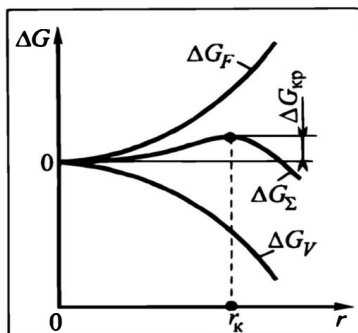
где  $\sigma_{\text{п}}$  — удельная поверхностная свободная энергия (поверхностное натяжение на границе кристаллическая фаза — расплав).

Общее изменение свободной энергии при образовании кристаллического зародыша выразится соотношением

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F = -\frac{4}{3}\pi r^3\rho_{\text{к}}r_{\text{пл}} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}} + 4\pi r^2\sigma_{\text{п}}. \quad (\text{к})$$

Рис. 16.10. Зависимость свободной энергии  $\Delta G$  от радиуса зародыша  $r$

Зависимость величин  $\Delta G_V$ ,  $\Delta G_F$  и  $\Delta G_\Sigma$  от радиуса зародыша приведена на рис. 16.10. Анализ уравнения (к) показывает, что при некотором критическом значении радиуса зародыша  $r_k$  величина  $\Delta G_\Sigma$  проходит через максимум. Дифференцируя (к) и приравнявая производную нулю, получим



$$-4\pi r^2 \rho_k r_{пл} \frac{\Delta T}{T_{пл}} + 8\pi r \sigma_\pi = 0 ,$$

откуда следует выражение для оценки значения критического радиуса зародыша:

$$r = r_k = \frac{2\sigma_\pi T_{пл}}{\rho_k r_{пл} \Delta T} . \quad (16.8)$$

Любой зародыш с радиусом более  $r_k$  является центром кристаллизации, способным к росту, так как по мере его роста происходит понижение свободной энергии системы  $\Delta G_\Sigma$ . При  $r < r_k$  зародыш неустойчив, поскольку при его росте  $\Delta G_\Sigma$  увеличивается.

Анализ выражения (16.8) показывает, что с возрастанием переохлаждения  $\Delta T$  величина  $r_k$  уменьшается, что повышает вероятность образования центров кристаллизации. При  $T \rightarrow T_{пл}$  величина  $r_k \rightarrow \infty$ , поэтому при малых переохлаждениях зарождения кристаллов практически не происходит.

Для образования зародыша радиусом  $r_k$  при данном переохлаждении  $\Delta T$  необходимо преодолеть энергетический барьер  $\Delta G_{кр}$  (см. рис. 16.10), равный

$$\begin{aligned} \Delta G_{кр} &= -\frac{4}{3} \pi r_k^3 \rho_k r_{пл} \frac{\Delta T}{T_{пл}} + 4\pi r_k^2 \sigma_\pi = \\ &= 4\pi r_k^2 \left( -\frac{1}{3} r_{пл} \rho_k \frac{\Delta T}{T_{пл}} r_k + \sigma_\pi \right) . \end{aligned} \quad (л)$$

Подставляя в это выражение значение  $r_k$  из (16.8), получим:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi \sigma_\pi^3 T_{пл}^2}{3\rho_k^2 r_{пл}^2 (\Delta T)^2} . \quad (16.9)$$

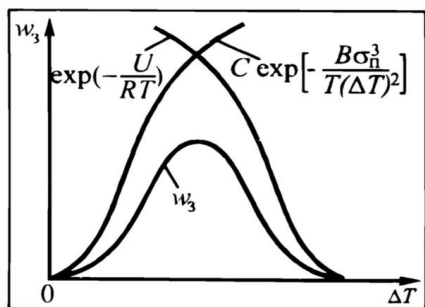


Рис. 16.11. Зависимость скорости зарождения кристаллов  $w_3$  от переохлаждения  $\Delta T$

Процесс возникновения кристаллических зародышей является флуктуационным и подчиняется общим закономерностям статистической физики, согласно которым вероятность образования центра кристаллизации равна

$$W = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right) = C_0 \exp\left[-\frac{B\sigma_{\text{н}}^3}{T(\Delta T)^2}\right], \quad (\text{м})$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $B = 16\pi T_{\text{пл}}^2 / (3k\rho_{\text{к}}^2 r_{\text{пл}}^2)$ ;  $C_0$  — некоторая константа.

Скорость зарождения кристаллов  $w_3$  определяется, с одной стороны, вероятностью процесса зарождения, а с другой стороны, — подвижностью молекул. Согласно молекулярно-кинетической теории\*

$$w_3 = C \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \exp\left[-\frac{B\sigma_{\text{н}}^3}{T(\Delta T)^2}\right], \quad (16.10)$$

где  $U$  — энергия активации молекул.

Из выражения (16.10) следует, что с увеличением переохлаждения  $\Delta T$  вероятность зарождения кристаллов возрастает (рис. 16.11). Но при увеличении  $\Delta T$  одновременно снижается температура системы  $T$ , что приводит к уменьшению интенсивности движения молекул [понижение величины  $\exp(-U/RT)$ ]. В результате конкуренции этих эффектов скорость зарождения  $w_3$  с ростом  $\Delta T$  проходит через максимум, что часто согласуется с опытными данными.

При гетерогенном зарождении процесс в значительной мере ускоряется, так как наличие в расплаве твердых частиц способствует образованию на их поверхности кристаллической фазы, снижая величину энергетического барьера, связанного с возникновением центров кристаллизации. Последний в условиях гетерогенного зарождения ( $\Delta G'_{\text{кр}}$ ) можно выразить через барьер  $\Delta G_{\text{кр}}$  гомогенного зарождения:

$$\Delta G'_{\text{кр}} = \varphi \Delta G_{\text{кр}}, \quad (\text{н})$$

где  $\varphi \leq 1$  — коэффициент, зависящий от физических свойств расплава и твердого тела.

\* Подробнее анализ процесса зарождения кристаллов см. в [9, 17].

Значение коэффициента  $\phi$  определяется сродством свойств твердого тела (подложки) и возникающей кристаллической фазы. Установлено, что  $\phi$  сильно зависит от угла смачивания расплавом поверхности твердого тела  $\theta$ . При  $\theta = 0$  коэффициент  $\phi \rightarrow 0$ , а при  $\theta = 180^\circ$   $\phi \rightarrow 1$ . В последнем случае подложка практически не влияет на скорость зарождения кристаллов.

На процесс зарождения кристаллов оказывает воздействие большое число внешних факторов: вибрация, перемешивание, ультразвуковые колебания, электрические и магнитные поля, радиация и др.\* Как правило, действие этих факторов повышает скорость зарождения.

В случае кристаллизации бинарных и многокомпонентных систем скорость зарождения зависит также от состава смеси. При этом в качестве движущей силы процесса зарождения часто используют разность концентраций.

### 16.3.3. Рост кристаллов

Предложено несколько теорий роста кристаллов; рассмотрим некоторые из них.

*Теория поверхностного натяжения*, предложенная Гиббсом, постулирует, что кристалл при своем росте стремится к форме, соответствующей минимуму поверхностной энергии при данном объеме. По этой теории скорости роста отдельных граней пропорциональны свободным энергиям этих граней. В то же время удельные свободные энергии пропорциональны длинам нормалей к граням из центра кристалла. Так как эти длины обычно неодинаковы, то разные грани кристалла должны расти с различной скоростью. Теория поверхностного натяжения позволяет объяснить форму кристаллов, однако она не раскрывает механизма их роста.

*Диффузионная теория роста* представляет кристаллизацию как массообменный процесс. Обозначим:  $m$  — масса кристаллов;  $\tau$  — время;  $f$  — поверхность раздела фаз;  $\beta_m$  — коэффициент массообмена;  $x$  — концентрация кристаллизующегося компонента в основном объеме фазы;  $x_p$  — равновесная концентрация. Тогда скорость образования кристаллической фазы можно выразить как

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta_m f (x - x_p). \quad (16.11)$$

Использование коэффициента массоотдачи  $\beta_m$  предполагает, что на границе раздела фаз (фронте кристаллизации) имеется пограничная пленка толщиной  $\delta_D$ , через которую перенос ве-

---

\* Подробнее о влиянии этих факторов см. [5, 9, 11, 18].

щества происходит за счет молекулярной диффузии, интенсивность которой определяется коэффициентом диффузии  $D$ . В этом случае уравнение (16.11) можно представить в виде

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta_D} f(x - x_p) . \quad (16.12)$$

Однако с этих позиций процесс кристаллизации плохо объясним, если принять, что его скорость определяется одной лишь диффузией. Элементарные частицы (атомы, молекулы и т.д.), подходящие к поверхности растущего кристалла, должны еще определенным образом ориентироваться, чтобы присоединиться к растущей грани. Скорость такого процесса построения грани для многих веществ может определять скорость роста кристаллов в целом. В связи с этим в более поздних вариантах диффузионной теории рост кристаллов представляется в виде двух последовательных стадий: *диффузии* молекул к поверхности раздела фаз и "поверхностной реакции" *встраивания* элементарных частиц в кристаллическую решетку. При этом стадия диффузионного переноса описывается, как обычно, уравнением

$$dm/d\tau = \beta_D f(x - x_p) , \quad (o)$$

а стадия построения грани — уравнением

$$dm/d\tau = \beta_n f(x_n - x_p) , \quad (п)$$

где  $x_n$  — концентрация кристаллизующегося компонента в пограничной пленке;  $\beta_D$  — коэффициент массопередачи диффузией;  $\beta_n$  — константа скорости поверхностной реакции.

Чтобы освободиться от трудно определяемой величины  $x_n$ , вводится понятие об общем (эффективном) коэффициенте массопередачи (см. разд. 10.6.1):

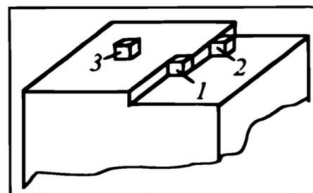
$$\beta_m = \frac{1}{1/\beta_D + 1/\beta_n} . \quad (p)$$

При  $\beta_n \gg \beta_D$  процесс кристаллизации контролируется диффузией в жидкой фазе, а при  $\beta_n \ll \beta_D$  — поверхностной реакцией.

Экспериментально установлено, что величина  $\beta_m$  может изменяться от грани к грани кристалла. Поэтому при расчете процесса кристаллизации обычно используют средние значения  $\beta_m$ .

Заметим, что диффузионная теория роста кристаллов применима лишь к бинарным или многокомпонентным системам. Кроме того, она не объясняет существования различных форм роста кристаллов.

Рис. 16.12. Схема роста грани кристалла



**Молекулярно-кинетическая теория роста** кристаллов в настоящее время является наиболее разработанной. Согласно этой теории, рост кристаллов рассматривается как последовательное образование слоев элементарных частиц на гранях растущего кристалла. При росте кристаллов выделяется поверхностная энергия, количество которой зависит от условий присоединения элементарных частиц (атомов, молекул или "двумерных" зародышей) к грани.

Возможны три варианта присоединения элементарных частиц к растущему кристаллу: 1) в торец ряда; 2) образование нового ряда; 3) на поверхности грани (рис. 16.12). Наибольшее количество энергии выделяется в варианте 1, а наименьшее — в варианте 3. Как уже отмечалось выше (в разд. 16.3.2), при росте кристалла преимущество имеет вариант, соответствующий выделению наибольшего количества энергии. Исходя из этого вероятным представляется следующий механизм роста. Первоначально на гладкой грани оседает отдельная элементарная частица, а затем идет построение рядов. При этом каждый новый ряд образуется в основном лишь после построения предыдущего. После застройки всей грани слоем элементарных частиц процесс повторяется.

Согласно молекулярно-кинетической теории,<sup>\*</sup> линейная скорость роста кристаллов описывается уравнением

$$v_{\text{л}} = A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H\sigma_1^2}{T\Delta T}\right), \quad (16.13)$$

где  $A$  и  $H$  — постоянные величины;  $\sigma_1$  — поверхностное натяжение на гранях двумерных зародышей.

Как следует из уравнения (16.13), зависимость линейной скорости роста кристаллов  $v_{\text{л}}$  от переохлаждения  $\Delta T$ , как и  $w_3 = f(\Delta T)$ , имеет экстремум.

Представление об идеальном строении кристаллов, лежащее в основе молекулярно-кинетической теории роста, не всегда подтверждается. Реальные кристаллы часто имеют различные дефекты (нарушения, дислокации), которые могут повлиять на механизм роста. Как правило, кристаллы с дефектами способны расти при значительно меньших переохлаждениях с образованием спиральных фронтов роста на поверхности кристаллов.

<sup>\*</sup> Более подробно особенности молекулярно-кинетической теории рассмотрены в [9].

Такой процесс описывается так называемой *дислокационной теорией роста*\*.

На скорость роста кристаллов сильное влияние оказывают физико-химические свойства вещества, его состав, наличие примесей, а также различные физико-механические воздействия.

#### 16.3.4. Переход расплава индивидуальных веществ в твердое состояние

Кристаллизация (отверждение) расплавов обычно производится путем их охлаждения через теплопередающие стенки или же в результате их непосредственного контакта с потоком охлаждающего агента. При этом кристаллизация является типичным нестационарным процессом, скорость которого в общем случае зависит как от интенсивности теплопереноса в системе, так и от скоростей зарождения  $w_3$  и роста  $v_d$  кристаллов. Для различных веществ соотношение этих факторов проявляется по-разному.

При отверждении расплавов веществ с *высокими* скоростями  $w_3$  и  $v_d$  (почти все металлы и большая часть низкомолекулярных органических веществ) лимитирующей стадией процесса обычно является интенсивность отвода теплоты от растущих кристаллов к охлаждающему агенту. Для таких веществ процесс протекает следующим образом. Первоначально на охлаждаемой стенке, где достигается наибольшее переохлаждение расплава, происходит зарождение центров кристаллизации, образующих при своем росте приповерхностный кристаллический слой. С течением времени **фронт кристаллизации** (граница раздела кристаллической и жидкой фаз) постепенно перемещается в глубь расплава (рис. 16.13) со скоростью, обусловленной интенсивностью отвода теплоты от границы раздела фаз. При этом температура на фронте кристаллизации  $t_s$  ниже равновесной температуры кристаллизации вещества  $t_{кр}$  на величину переохлаждения  $\Delta t_s = t_{кр} - t_s$ .

Величина переохлаждения  $\Delta t_s$ , с одной стороны, зависит от интенсивности отвода теплоты от границы раздела фаз, а с другой — от скоростей  $w_3$  и  $v_d$ . Для веществ с большими значениями  $w_3$  и  $v_d$  величина  $\Delta t_s$  близка к нулю. Здесь процесс кристаллизации полностью определяется интенсивностью нестационарного теплоотвода от границы раздела к охлаждающему агенту, имеющему температуру  $t_c$ . При этом реализуются две возможности *теплопереноса в расплаве* — путем теплопроводности либо конвекцией.

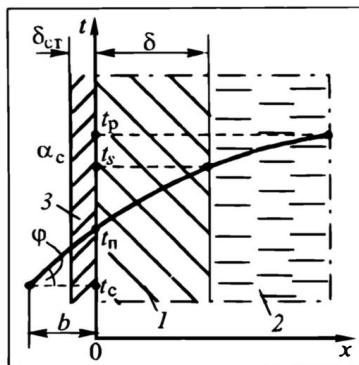
Рассмотрим процесс кристаллизации полуограниченного массива перегретого расплава вещества с высокими скоростями  $v_d$  и  $w_3$ , примыкающего к плоской охлаждаемой стенке, для

---

\* Подробнее см. [5, 9].

Рис. 16. 13. Кристаллизация расплава на плоской стенке при высоких скоростях зарождения и роста кристаллов:

1 — кристаллический слой, 2 — расплав, 3 — стенка



случая, когда перенос теплоты в расплаве происходит *за счет теплопроводности*. Пусть за время  $\tau$  на стенке толщиной  $\delta_{сг}$ , изготовленной из материала с теплопроводностью  $\lambda_{сг}$ , образуется кристаллический слой толщиной  $\delta$ . Интенсивность внешнего охлаждения характеризуется коэффициентом теплоотдачи  $\alpha_c$ . Кристаллическая фаза имеет плотность  $\rho_k$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda_k$  и коэффициент температуропроводности  $a_k$ , а жидкая фаза (расплав) — соответственно  $\rho_j$ ,  $\lambda_j$  и  $a_j$ . В этом случае распределение температуры в кристаллической  $t_1(x)$  и жидкой  $t_2(x)$  фазах по нормальной к стенке координате  $x$  описывается уравнениями Фурье—Кирхгофа (см. разд.1.5.2) для однонаправленного потока:

для твердой фазы

$$\frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_k \frac{\partial^2 t_1(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; 0 < x < \delta); \quad (с)$$

для жидкой фазы

$$\frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial \tau} = a_j \frac{\partial^2 t_2(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; \delta < x < \infty). \quad (т)$$

Исходный расплав перегрет относительно температуры кристаллизации: его температура  $t_p > t_{кр}$ .

Начальные условия рассматриваемой задачи имеют вид:

$$\text{при } \tau = 0 \quad t_2(x, 0) = t_p, \quad \delta = 0. \quad (т)$$

Граничные условия:

$$\text{при } x = 0 \quad t_1(x, \tau) = t_n; \quad (у)$$

$$\text{при } x = \delta \quad t_1(\delta, \tau) = t_2(\delta, \tau) = t_{кр}; \quad (ф)$$

$$\text{при } x = \infty \quad t_2(\infty, \tau) = t_p, \quad \frac{\partial t_2(\infty, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (х)$$

где  $t_n$  — температура кристаллической фазы на охлаждаемой стенке.

Наряду с этим на перемещающейся границе раздела фаз должно выполняться граничное условие IV рода с сосредото-

ченным (на этой границе) источником теплоты фазового превращения (граничное условие Стефана):

$$\lambda_k \frac{\partial t_1(\delta, \tau)}{\partial x} = \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial t_2(\delta, \tau)}{\partial x} + r_{\text{кр}} \rho_k \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (\text{ц})$$

Решение уравнений (с) и (т) с учетом краевых условий (т)—(х) дает распределение температуры в кристаллической и жидкой фазах\*:

$$\frac{t_1(x, \tau) - t_c}{t_{\text{кр}} - t_c} = \frac{b + \sqrt{\pi a_k \tau} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{a_k \tau}}}{b + \sqrt{\pi a_k \tau} \operatorname{erf} \frac{\delta}{2\sqrt{a_k \tau}}}; \quad (16.14)$$

$$\frac{t_p - t_2(x, \tau)}{t_p - t_{\text{кр}}} = \frac{\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{a_{\text{ж}} \tau}}}{\operatorname{erfc} \frac{\delta}{2\sqrt{a_{\text{ж}} \tau}}}, \quad (16.15)$$

где  $b = \lambda(1/\alpha_c + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}})$  — коэффициент, характеризующий термическое сопротивление со стороны охлаждающего агента  $1/\alpha_c$  и охлаждающей стенки  $\delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}}$ .

Символом  $\operatorname{erf}$  обозначается интеграл ошибок (вероятностей):

$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-u^2} du$ , причем  $\operatorname{erf}(0) = 0$  и  $\operatorname{erf}(\infty) = 1$ . Символ  $\operatorname{erfc}$  означает дополнение интеграла ошибок до 1:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_z^\infty e^{-u^2} du.$$

В этих выражениях  $z$  — аргумент, стоящий под знаком функций  $\operatorname{erf}$  и  $\operatorname{erfc}$ . Значения  $\operatorname{erf}$  и  $\operatorname{erfc}$  табулированы\*\*.

Дифференцируя зависимости (16.14) и (16.15) при  $x = \delta$  и подставляя полученные производные в уравнение (ц), найдем скорость перемещения фронта кристаллизации, т.е. скорость изменения толщины кристаллического слоя:

$$r_{\text{кр}} \rho_k \frac{d\delta}{d\tau} = \frac{\lambda_k (t_{\text{кр}} - t_c) \exp\left(-\frac{\delta^2}{4a_k \tau}\right)}{b + \sqrt{\pi a_k \tau} \operatorname{erf} \frac{\delta}{2\sqrt{a_k \tau}}} -$$

\* Подробнее решение данной задачи см. [5].

\*\* См. [20].

$$- \frac{\lambda_{\text{ж}}(t_{\text{р}} - t_{\text{кр}}) \exp\left(-\frac{\delta^2}{4a_{\text{ж}}\tau}\right)}{\sqrt{\pi a_{\text{ж}}\tau} \operatorname{erfc} \frac{\delta}{2\sqrt{a_{\text{ж}}\tau}}} . \quad (16.16)$$

Дифференциальное уравнение (16.16) позволяет определить скорость кристаллизации при достаточно общей постановке рассматриваемой задачи. Это уравнение относительно функции  $\delta = f(\tau)$  решают численными методами. При определенных допущениях из уравнения (16.16) можно получить ряд более простых частных зависимостей\*. Так, если теплообмен охлаждаемого образца с окружающей средой осуществляется в граничных условиях I рода, когда  $\alpha_{\text{с}} \rightarrow \infty$ ,  $\lambda_{\text{ст}}/\delta_{\text{ст}} \rightarrow \infty$  и  $t_{\text{п}} = \text{const}$ , то уравнение (16.16) приобретает вид

$$\delta = \beta \sqrt{\tau} , \quad (16.17)$$

где  $\beta$  — корень трансцендентного уравнения

$$\frac{r_{\text{кр}} \rho_{\text{к}}}{2} \beta = \frac{\lambda_{\text{к}}(t_{\text{кр}} - t_{\text{с}}) \exp\left(-\frac{\beta^2}{4a_{\text{к}}}\right)}{\sqrt{\pi a_{\text{к}}} \operatorname{erf} \frac{\beta}{2\sqrt{a_{\text{к}}}}} - \frac{\lambda_{\text{ж}}(t_{\text{р}} - t_{\text{кр}}) \exp\left(-\frac{\beta^2}{4a_{\text{ж}}}\right)}{\sqrt{\pi a_{\text{ж}}} \operatorname{erfc} \frac{\beta}{2\sqrt{a_{\text{ж}}}}} .$$

Если перенос теплоты в расплаве происходит *за счет конвекции*, что обычно имеет место при охлаждении интенсивно перемешиваемого расплава, то на перемещающемся фронте кристаллизации реализуются граничные условия III рода, которые с учетом теплоты фазового превращения имеют вид

$$r_{\text{кр}} \rho_{\text{к}} \frac{d\delta}{d\tau} = \lambda_{\text{к}} \frac{\partial t_1(\delta, \tau)}{\partial x} - \alpha_{\text{р}}(t_{\text{р}} - t_{\text{кр}}), \quad (\text{ч})$$

где  $\alpha_{\text{р}}$  — коэффициент теплоотдачи от расплава к границе раздела фаз.

В этом случае при решении уравнения (с) с учетом условий (т)—(х) и (ч) для скорости кристаллизации в общем случае получается выражение

$$r_{\text{кр}} \rho_{\text{к}} \frac{d\delta}{d\tau} = \frac{\lambda_{\text{к}}(t_{\text{кр}} - t_{\text{с}}) \exp\left(-\frac{\delta^2}{4a_{\text{к}}\tau}\right)}{b + \sqrt{\pi a_{\text{к}}\tau} \operatorname{erf} \frac{\delta}{2\sqrt{a_{\text{к}}\tau}}} - \alpha_{\text{р}}(t_{\text{р}} - t_{\text{кр}}) . \quad (16.18)$$

---

\*Такие зависимости приведены в [5].

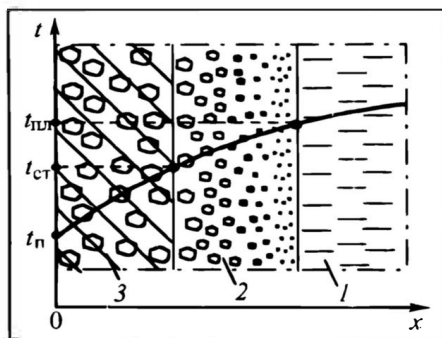


Рис. 16.14. Отверждение расплава с низкими скоростями  $w_3$  и  $v_d$ :

1 — расплав, 2 — переходная зона. 3 — отвержденное вещество

Из уравнения (16.18) тоже может быть получен ряд частных зависимостей.

Пусть теперь интенсивность охлаждения расплава достаточно велика, а скорости зарождения  $w_3$  и роста  $v_d$  относительно малы. Тогда расплав при охлаждении за

конечное время закристаллизуется лишь частично; оставшаяся часть вещества будет находиться в аморфном состоянии. Это характерно для веществ, у которых при переохлаждении происходит значительное повышение вязкости расплава. Примером таких веществ являются кристаллизующиеся полимеры (полиэтилен, полиамид и др.). В этом случае при охлаждении образуется так называемая "переходная" зона (рис. 16.14), в которой происходит зарождение и рост кристаллических образований. Однако вследствие увеличения вязкости расплава скорость массообмена в системе снижается. В результате рост кристаллических образований постепенно замедляется, а при определенной температуре  $t_{ст}$  (температуре стеклования) — вообще прекращается.

При отверждении расплавов таких веществ в формах при достаточно интенсивном охлаждении обычно получают продукты (изделия) с неоднородной структурой. Дело в том, что в центре формы скорость охлаждения вещества ниже (процесс охлаждения идет более медленно), чем в периферийных слоях. Поэтому полнота превращения расплава в кристаллическую фазу, характеризующая степень кристалличности, в центре образца, как правило, выше, чем в наружных слоях. При понижении интенсивности внешнего охлаждения средняя степень кристалличности обычно возрастает, так как увеличивается продолжительность пребывания вещества в температурном интервале, благоприятном для образования и роста кристаллов. Это явление, в частности, имеет место при переработке кристаллизующихся полимеров и целого ряда органических веществ, имеющих высокую вязкость расплава.

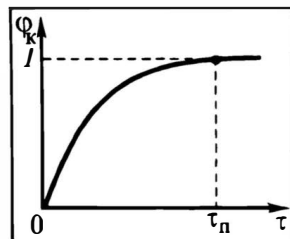
Для полной кристаллизации вещества с низкими скоростями  $w_3$  и  $v_d$  охлаждение следует производить медленно или же производить его в квазизотермическом режиме, когда процесс кристаллизации происходит при практически постоянном переохлаждении расплава.

Изменение степени кристалличности вещества  $\phi_k = V_k/V_0$  (где  $V_k$  и  $V_0$  — объемы кристаллической фазы и исходного расплава) во времени  $\tau$  описывается уравнением

$$\phi_k = \frac{V_k}{V_0} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} \pi w_3 v_d^3 \tau^4\right). \quad (16.19)$$

\* Подробнее см. [5].

Рис. 16.15. Переход вещества в кристаллическое состояние в квазиизотермическом режиме ( $\tau_n$  — время полной кристаллизации)



Дифференцируя уравнение (16.19), можно определить скорость превращения (объемной кристаллизации):

$$\frac{dV_k}{d\tau} = \frac{4}{3} \pi w_3 v_L^3 \tau^3 V_0 \exp\left(-\frac{1}{3} \pi w_3 v_L^3 \tau^4\right). \quad (16.20)$$

Анализ зависимости (16.19) показывает, что степень фазового превращения  $\phi_k$  монотонно увеличивается во времени от 0 при  $\tau \rightarrow 0$  до 1 при  $\tau \rightarrow \infty$  (рис. 16.15). Решая уравнение (16.19) относительно  $\tau$ , получим зависимость для расчета продолжительности выдержки, обеспечивающей заданную степень перехода вещества в кристаллическое состояние

$$\tau = \sqrt[4]{\frac{3 \ln \frac{1}{1 - \phi_k}}{\pi w_3 v_L^3}}. \quad (16.21)$$

Существует целый ряд веществ (стекло, полистирол, различные смолы), обладающих столь низкими скоростями зарождения и роста кристаллов, что при их охлаждении с конечной интенсивностью кристаллическая фаза вообще не образуется. Охлаждение таких веществ сопровождается постепенным повышением вязкости — вплоть до их превращения в затвердевшие аморфные тела. Для расчета процесса отверждения таких веществ можно использовать обычные уравнения нестационарной теплопроводности без источников теплоты.

### 16.3.5. Кристаллизация бинарных и многокомпонентных смесей

Как указывалось в разд. 16.2.2, при охлаждении бинарных и многокомпонентных расплавов (растворов) переход из жидкого состояния в кристаллическое обычно происходит в определенном диапазоне температур. Процесс кристаллизации начинается по достижении температуры ликвидуса  $t_L$  и заканчивается при температуре солидуса  $t_C$ . Исключение составляют лишь расплавы эвтектического состава, для которых  $t_L = t_C$ .

В зависимости от интенсивности внешнего охлаждения возможны два варианта процесса — с высокой и низкой интенсивностью охлаждения.

При *высокой интенсивности отвода теплоты* в объеме вещества имеет место значительный градиент температуры. В

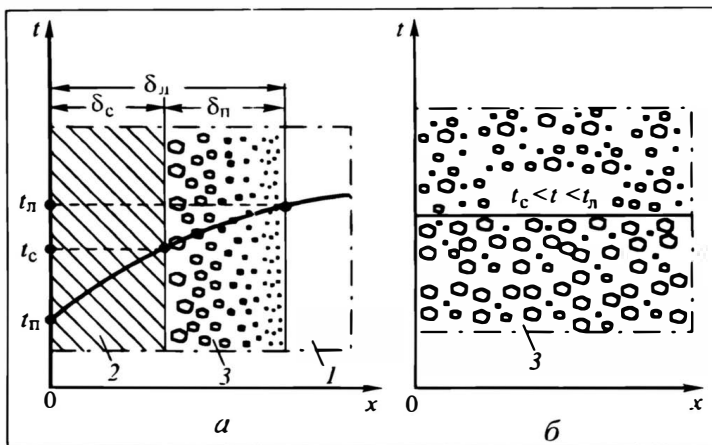


Рис. 16.16. Кристаллизация бинарных расплавов при высокой (а) и низкой (б) интенсивности внешнего охлаждения:

1 — расплав, 2 — кристаллический слой, 3 — переходная область

этом случае в системе можно выделить три характерные области: 1) расплав, 2) полностью затвердевшее вещество и 3) переходная область (рис. 16.16,а). При этом на границе переходной области и расплава при  $t = t_l$  начинается процесс кристаллизации, а на границе переходной области и кристаллического слоя при  $t = t_c$  этот процесс заканчивается. Ширина переходной области  $\delta_p$  зависит от вида диаграммы состояния системы, состава смеси, ее теплофизических свойств, а также от интенсивности внешнего охлаждения. С понижением последней протяженность переходной области растет. При увеличении продолжительности процесса границы начала  $\delta_l$  и конца  $\delta_c$  кристаллизации постепенно перемещаются вглубь расплава. Такой процесс часто называют **направленной кристаллизацией**.

При **малой интенсивности охлаждения** смеси температура во всем ее объеме изменяется примерно одинаково. Здесь происходит так называемая **массовая кристаллизация** (рис. 16.16,б). В этом случае кристаллы возникают и растут во всем объеме охлаждаемой смеси; можно сказать, что переходная область занимает весь объем смеси (рабочей зоны аппарата). Такой вид кристаллизации особенно часто наблюдается при охлаждении различных растворов. Аналогичная картина наблюдается при кристаллизации перемешиваемых смесей.

### 16.3.6. Форма кристаллов

Форма отдельных кристаллов, а также структура кристаллической фазы зависят от целого ряда факторов: физико-химических и теплофизических свойств вещества, метода соз-

дания пересыщения, интенсивности охлаждения, состава вещества, природы растворителя, наличия примесей и т.д. Различают равновесную и реальную форму роста кристаллов\*.

**Форма равновесных кристаллов** определяется строением кристаллической решетки, а также силами связи между ее элементарными частицами (ионами, атомами, молекулами и т.д.). Кристаллы равновесной формы имеют грани с наименьшей поверхностной энергией и, как правило, отличаются относительной простотой. Находясь сколь угодно долго в маточной среде при равновесной температуре, такие кристаллы не изменяют своей формы.

**Форма реальных кристаллов** обычно изменяется во времени и сильно зависит от внешних факторов. Чем медленнее растут кристаллы, тем ближе они к своей равновесной форме. При малых переохлаждениях кристаллы растут, как правило, сохраняя правильную форму, соответствующую их внутреннему строению. При увеличении переохлаждения скорость роста разных граней может повышаться не в одинаковой мере. Поэтому изменению пересыщения часто сопутствует изменение формы кристаллов; могут исчезать одни грани и появляться другие. При больших пересыщениях кристаллы часто приобретают форму *дендритов*, *скелетов*, *сферолитов*, *спиральных* и других несовершенных образований. Известно, что быстрое охлаждение расплавов и растворов обычно приводит к образованию игольчатых кристаллов: такая форма способствует лучшему отводу теплоты от фронта кристаллизации во внешнюю среду.

Под воздействием внешних факторов в кристаллах нередко возникают различные дефекты структуры, что отражается на их форме и физико-механических свойствах.

Форма и размеры кристаллов сильно зависят от условий охлаждения расплавов и растворов. При охлаждении перемешиваемых растворов, как уже отмечалось выше, происходит массовая кристаллизация, сопровождающаяся образованием отдельных кристаллов в маточной среде. Так как центры кристаллизации обычно возникают в разные моменты времени и, соответственно, продолжительность их роста различна, то получаемый кристаллический продукт, как правило, имеет полидисперсный состав.

При охлаждении неперемешиваемых расплавов в системе практически всегда наблюдаются градиенты температуры. В этом случае кристаллическая фаза образуется в виде сплошного или пористого слоя, который обычно состоит из кристаллов различных размеров и формы.

---

\* Подробнее см. [11, 19].

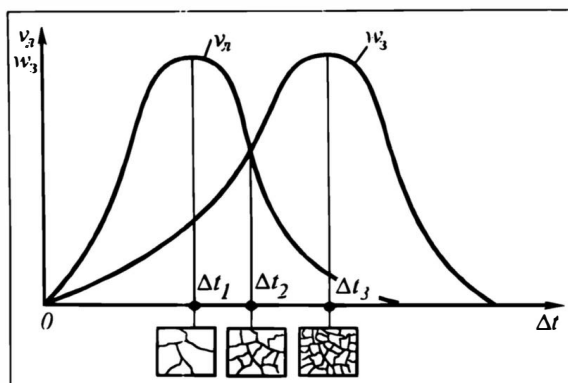


Рис. 16.17. Влияние переохлаждения расплава на структуру кристаллической фазы

При отверждении расплавов часто возникает задача получения отвержденных продуктов (гранул, чешуек, блоков, отливок и т.д.), имеющих определенную кристаллическую структуру. Последняя, как и форма кристаллов, зависит от теплофизических свойств вещества, интенсивности внешнего охлаждения, размеров отливки, наличия примесей и ряда других факторов. Определяющее влияние на структуру получаемого продукта оказывает соотношение скоростей зарождения  $w_з$  и роста  $v_д$  кристаллов. Рассмотрим влияние этих скоростей на структуру продукта для случая квазиизотермической кристаллизации (рис. 16.17).

Обычно положения максимумов на кривых зависимостей  $w_з$  и  $v_д$  от переохлаждения  $\Delta t$  не совпадают. При кристаллизации с небольшим переохлаждением  $\Delta t_1$  скорость зарождения  $w_з$  мала, а линейная скорость роста  $v_д$  достаточно велика. В силу этого при кристаллизации возникает ограниченное количество зародышей, быстрый рост которых приводит к образованию крупнокристаллической структуры. При  $\Delta t_2$  скорость  $w_з$  возрастает, а  $v_д$  снижается, поэтому средний размер кристаллов уменьшается. При больших переохлаждениях  $\Delta t_3$  возникает значительное число медленно растущих кристаллов, благодаря чему образуется мелкокристаллическая структура.

В случае реальной кристаллизации расплавов в формах величина переохлаждения расплава изменяется по сечению формы, что, естественно, отражается на структуре отвержденного продукта. Обычно на поверхности отливок, где имеются значительные  $\Delta t$ , вещество состоит из мелких кристаллов, а в центре (малые  $\Delta t$ ) образуются более крупные кристаллы.

## 16.4. ОТВЕРЖДЕНИЕ РАСПЛАВОВ

Отверждение расплавов является одним из весьма распространенных видов процесса кристаллизации. С ним мы встречаемся при получении минеральных удобрений, нафталина, дифенила, парафина, серы, гидроксида натрия, пищевого льда, а также при переработке полимерных материалов, металлов и многих других продуктов химической, пищевой, коксохимической, нефтехимической и других отраслей промышленности. При отверждении расплавов получают продукты в виде отливок, блоков, пластинок, чешуек, гранул и т.п.

Отверждению подвергаются расплавы как индивидуальных веществ, так и многокомпонентных смесей. В последнем случае при отверждении расплава возможно неравномерное распределение компонентов по объему отвержденного продукта. Это обстоятельство может оказывать заметное влияние на структурные, механические, физические и другие свойства получаемых продуктов.

### 16.4.1. Отверждение в формах

При отверждении расплавов в формах продукты получают в виде отдельных блоков той или иной конфигурации.

В простейшем случае форма представляет собой **конический сосуд**, охлаждение которого производится путем *естественного* теплообмена с окружающей средой (рис. 16.18,а) или подачи *хладоагента* в охлаждающую рубашку (рис. 16.18,б). Такие формы часто используют для получения продуктов в виде крупных блоков. Например, при получении блочного льда применяются формы объемом до 500 л. При этом в промышленных ледогенераторах одновременно охлаждается до 1000 таких форм. Продолжительность процесса зависит от объема формы и нередко достигает 10—20 ч.

При получении продуктов в виде плит (пластин) используются различные формы, состоящие из отдельных **охлаждаемых пластин** (рис. 16.18,в). Перед заливкой расплава в пространство между пластинами последние стягиваются с помощью гидравлического или винтового механизма. После отверждения комплект охлаждающих элементов разъединяют и продукт удаляют из форм. Толщина плит обычно составляет 40—100 мм, продолжительность процесса отверждения — 1—4 ч.

Весьма производительными аппаратами для отверждения расплавов являются **трубчатые охладители** (рис. 16.18,г), напоминающие по своей конструкции обычные кожухотрубные теплообменники. Расплав заливают в трубное пространство, а охлаждающий агент подают в межтрубное. После отверждения

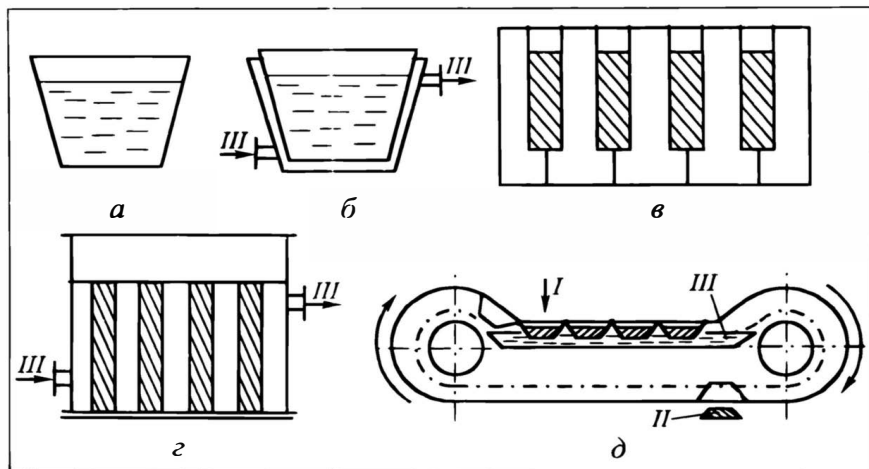


Рис. 16.18. Отверждение расплавов в формах:

*а, б* — отдельные формы. *в* — разъемные формы, *г* — грубчатый кристаллизатор, *д* — охлаждающий конвейер;

*I* — исходный расплав, *II* — отвержденный продукт, *III* — хладагент

открывают нижнюю крышку, и продукт удаляется из трубок. В ряде случаев для облегчения этой операции производят частичное подплавление отвержденных стержней путем подачи в межтрубное пространство нагретого теплоносителя. Иногда под трубчаткой размещается дробилка для измельчения полученного продукта. В некоторых конструкциях удаление отвержденного продукта производится при повороте трубчатки вокруг горизонтальной оси на  $180^\circ$ . Продолжительность процесса отверждения в трубчатых аппаратах составляет около 1 ч.

В многотоннажных производствах применяют **разливочные конвейеры**, состоящие из удлиненных металлических форм (рис. 16.18, *д*). Заливка расплава производится с помощью дозирующего устройства, охлаждение расплава происходит при движении форм в ванне с холодной (проточной) водой. Отвержденный продукт удаляется при опрокидывании форм на нижней ветви конвейера.

Процесс отверждения расплавов в формах можно разделить на две стадии. На первой происходит кристаллизация, на второй — доохлаждение кристаллической фазы до заданной температуры.

Расчет стадии кристаллизации производят с использованием теоретических зависимостей, полученных при рассмотрении процесса кристаллизации расплавов на охлаждаемых поверхностях соответствующей формы. Для расчета стадии доохлаждения используют уравнения нестационарной теплопроводности.

\* Методика таких расчетов приведена в [5]. Подходы к расчету изложены в гл. 6 и 7.

### 16.4.2. Отверждение в тонком слое

Отверждение расплавов в тонком слое позволяет получать продукты в виде тонких пластинок (плиток), чешуек и полусфер. Для осуществления такого процесса используются ленточные, барабанные и дисковые кристаллизаторы.

**Ленточные кристаллизаторы** (рис. 16.19,а) обеспечивают охлаждение расплавов в тонком слое на медленно движущейся металлической ленте. При этом охлаждение может производиться несколькими способами: путем орошения хладагентом (обычно водой) нижней поверхности ленты; за счет естественного теплообмена с окружающей средой или обдува продукта газообразным хладагентом; непосредственным орошением продукта холодной водой или погружением ленты с продуктом в ванну с проточной водой. Последние два способа применимы, конечно, для водонерастворимых веществ (например, для серы, эпоксидных смол, пека и др.). Полученный отвержденный продукт удаляется с ленты при ее изгибе на приводном барабане. Толщина слоя расплава на ленте составляет 1—10 мм. Скорость движения ленты 0,1—0,3 м/с. Длина охлаждаемой части ленты зависит от толщины отверждаемого слоя и скорости ее движения; обычно она составляет от 4 до 30 м. Иногда расплав подают на ленту через специальные дозирующие устройства в виде узких полосок или капель. В последнем случае при отверждении получается продукт в виде полусферических гранул.

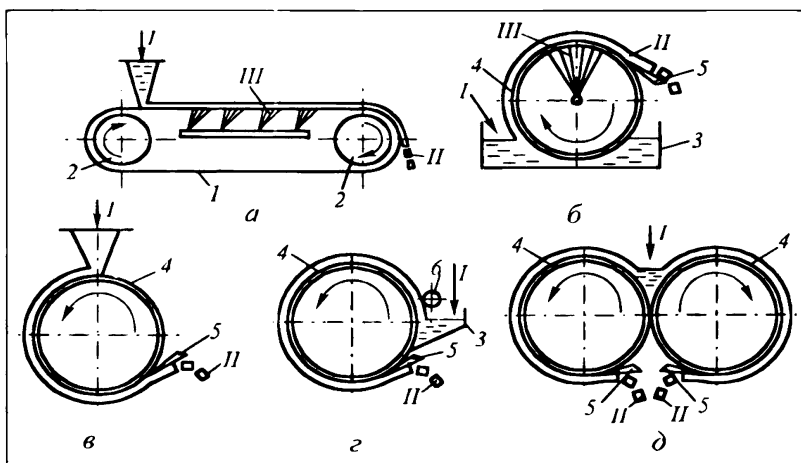


Рис. 16.19. Схемы аппаратов для отверждения расплавов в тонком слое:

а — ленточный кристаллизатор; б, в, г — барабанные кристаллизаторы с нижним, верхним и боковым питанием соответственно; д — кристаллизатор с двумя барабанами;

1 — лента, 2 — приводные барабаны, 3 — ванна для расплава, 4 — охлаждаемый барабан, 5 — нож, 6 — калибрующий ролик;

I — исходный расплав, II — отвержденный продукт. III — хладагент

**Барабанные кристаллизаторы** отличаются разнообразием конструкций. На рис. 16.19,б показана схема барабанного кристаллизатора с *нижним питанием*. Исходный расплав 1 подается непрерывно в ванну 3 кристаллизатора. При вращении барабана 4 на его поверхности в результате охлаждения образуется кристаллический слой, который непрерывно снимается неподвижным ножом 5. Охлаждение барабана производится путем орошения его внутренней полости холодной водой или испаряющимся хладагентом (например, жидким аммиаком).

В барабанных кристаллизаторах с *верхним питанием* (рис. 16.19,в) ванна отсутствует, а расплав подается из питающего бункера непосредственно на поверхность вращающихся барабанов. При этом толщина слоя регулируется с помощью специальной подвижной планки.

При *боковом питании* расплав подается в поливной лоток 3, откуда он захватывается поверхностью вращающегося барабана (рис. 16.19,г). Толщина захватываемого слоя обычно регулируется специальным калибрующим роликом 6.

В кристаллизаторах с *двумя охлаждающими барабанами* (рис. 16.19,д) расплав подается в пространство между барабанами, вращающимися в противоположные стороны.

Барабанные кристаллизаторы являются высокопроизводительными аппаратами. Их диаметр достигает 2 м, длина — до 4 м. Толщина чешуек отвержденного продукта обычно составляет 0,5—3 мм. Скорость вращения барабанов находится в пределах 0,01—0,15 об/с; для аппаратов с боковым и верхним питанием она иногда достигает 0,5 об/с.

**Дисковые кристаллизаторы** бывают вертикального и горизонтального типов. В таких аппаратах отверждение расплава производят на поверхностях вращающихся, охлаждаемых изнутри дисков. Отвержденный продукт снимается неподвижными ножами. По сравнению с ленточными и барабанными аппаратами они используются реже из-за более сложной конструкции.

Более подробно конструкции ленточных и барабанных кристаллизаторов описаны в специальной литературе\*; там же приведены и методики их расчета.

## 16.5. ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Фракционную кристаллизацию используют с целью разделения различных смесей на фракции, обогащенные тем или иным компонентом, для концентрирования разбавленных растворов путем частичного вымораживания растворителя, а также для глубокой очистки веществ от примесей. Данный процесс

---

\* См., например, [5].

характеризуется относительно низкими энергетическими затратами и достаточно высокими коэффициентами разделения.

Фракционная кристаллизация отличается от других массообменных процессов большим разнообразием технологических методов, из которых основными являются:

- массовая кристаллизация с отводом теплоты через охлаждаемые поверхности;
- массовая кристаллизация при непосредственном контакте с хладагентами;
- кристаллизация при частичном упаривании растворителя;
- кристаллизация на охлаждаемых поверхностях;
- противоточная кристаллизация;
- направленная кристаллизация;
- фракционное плавление;
- зонная плавка;
- экстрактивная кристаллизация;
- аддуктивная кристаллизация;
- селективная кристаллизация.

Большая часть этих методов может осуществляться в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах.

#### **16.5.1. Основные особенности фракционной кристаллизации**

Большинство методов фракционной кристаллизации реализуется в две последовательные стадии: образования кристаллической суспензии и отделения (сепарации) кристаллической фазы от маточника.

В случае *массовой кристаллизации* обычно создают по возможности равномерное пересыщение во всем объеме смеси. Такой процесс чаще всего осуществляют в аппаратах с механическим перемешиванием смеси при достаточно медленном ее охлаждении. При этом твердая фаза выделяется в виде отдельных кристаллов, средний размер которых зависит от свойств вещества и режимов процесса кристаллизации.

Эффективность разделения смесей и очистки веществ от примесей в процессе фракционной кристаллизации сильно зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации полученной суспензии. В реальных условиях количество остающейся маточной жидкости может составлять от 2 до 50% массы кристаллической фракции. Для сепарации кристаллических суспензий используют процессы осаждения, фильтрования и центрифугирования, а также прессования.

**Осаждение** (сгущение) суспензий обычно осуществляется в самом кристаллизаторе в термостатированных условиях. Чаще

---

\* Подробнее см. [6].

всего этот процесс предшествует фильтрованию. Как правило, при отстаивании в твердой фазе остается много маточника, что значительно снижает эффективность разделения процесса в целом. При малой разности плотностей фаз, высокой вязкости маточника и малых размерах кристаллов осаждение становится медленным, а потому малоэффективным процессом.

Значительно чаще для разделения суспензий применяют **фильтрование и центрифугирование**. Заметим, что при использовании фильтров захват маточника кристаллической фазой обычно составляет 10—20%. Использование фильтрующих центрифуг позволяет сократить остаточное содержание маточника в кристаллическом продукте до 2—5%.

Процесс **прессования** сводится к уплотнению кристаллов и механическому вытеснению маточника при давлениях 10—60 МПа. Для этого применяют поршневые и шнековые устройства. При прессовании кристаллическая фаза обычно превращается в плотную массу (брикет), остаточное содержание маточника в которой составляет от 1 до 3%.

Выход и состав кристаллического продукта зависит не только от полноты удаления маточника из кристаллизата, но и от температуры его сепарации.

Если в ходе сепарации температура смеси понижается, то выход кристаллической фракции возрастает в результате дополнительной кристаллизации маточника. Такой эффект обычно характерен для сепарации *высокоплавких* смесей, когда процесс сопровождается потерями теплоты в окружающую среду. При фракционировании *низкоплавких* смесей наблюдается обратная картина: в результате притока теплоты из окружающей среды часть твердой фазы может подплавляться. При этом понижается выход кристаллического продукта; одновременно в нем, как правило, возрастает содержание высокоплавкого компонента.

Механизмы захвата маточника кристаллической фазой могут быть разными. При фильтрации суспензий образуется пористый кристаллический слой, в котором маточник может удерживаться за счет капиллярных сил. Маточник может также удерживаться на поверхности кристаллов адсорбционными силами в виде тонкого слоя, удаления которого при фильтрации практически не происходит. Основным способом удаления остаточного маточника из кристаллического слоя является его промывка различными растворителями или расплавом уже очищенного вещества.

В процессе роста кристаллы часто срастаются между собой, образуя так называемые "кристаллические агрегаты". Внутри этих агрегатов могут находиться замкнутые полости, заполненные маточником. К тому же реальные кристаллы нередко со-

держат трещины и поры, в которых также может удерживаться маточник. Для удаления маточника из агрегатов их подвергают механическому разрушению либо частичному подплавлению или растворению.

Промывку кристаллической фазы можно проводить непосредственно на поверхности фильтра. Иногда ее осуществляют путем репульсации (механического смешивания) кристаллической фракции с растворителем или же в специальных промывных колоннах, работающих в противоточном режиме.

В случае *направленной кристаллизации* структура образующегося слоя кристаллов в значительной мере определяется скоростью перемещения фронта кристаллизации, интенсивностью перемешивания жидкой фазы, исходным составом.

Направленный рост кристаллов наблюдается при фракционной кристаллизации на охлаждаемых поверхностях, зонной плавке, а также при кристаллизации в тонких слоях, контактирующих со стекающей жидкой пленкой расплава.

При направленном перемещении фронта кристаллизации, как и при массовой кристаллизации, происходит межфазное перераспределение компонентов, зависящее от величины *коэффициента распределения компонентов между жидкой и твердой фазами*. Различают равновесный  $m$  и эффективный  $m_{эф}$  коэффициенты распределения.

Значение  $m = x_k/x_m$ , где  $x_k$  и  $x_m$  — равновесные концентрации рассматриваемого компонента в кристаллической и жидкой фазах. Величину  $m$  можно определить по диаграмме фазового равновесия, а также используя зависимости (16.6) и (16.7). Однако равновесное распределение компонентов между фазами возможно лишь при бесконечно малой скорости кристаллизации. В реальных условиях равновесие устанавливается не успевает, и процесс направленной кристаллизации протекает с более низкой эффективностью.

Под эффективным коэффициентом распределения  $m_{эф}$  обычно подразумевают отношение реальных концентраций рассматриваемого компонента в кристаллической ( $x_S$ ) и жидкой ( $x_L$ ) фазах:

$$m_{эф} = x_S/x_L. \quad (16.22)$$

Коэффициент  $m_{эф}$  зависит от скорости кристаллизации, интенсивности перемешивания жидкой фазы, формы границы раздела фаз и ряда других факторов. Значение  $m_{эф}$  чаще всего определяется опытным путем. Однако имеются попытки теоретического подхода к его расчету\*.

Для оценки степени приближения реального процесса к равновесному используют также *коэффициент эффек-*

---

\* См. [3, 6, 8].

тивности разделения:

$$E = \frac{x_S - x_L}{x_K - x_M} \quad (16.23)$$

Для оценки полноты отделения кристаллической фазы от маточника применяют коэффициент захвата  $A$  маточника кристаллизатором. Если обозначить массу захватываемого маточника  $M'$ , а массу кристаллической фазы  $K$ , то

$$A \equiv \frac{M'}{K} = \frac{x_K - x_S}{x_S - x_M} \quad (16.24)$$

Если принять, что состав отделенной жидкой фазы  $x_L = x_M$ , то между коэффициентами  $E$  и  $A$  существует следующая очевидная связь:

$$A = (1 - E)/E \quad (16.25)$$

Фракционная кристаллизация может быть реализована в виде однократного, последовательного и многоступенчатого процессов. Рассмотрим такие процессы применительно к разделению бинарных смесей.

При однократном фракционировании (см. рис. 16.20,а) исходную смесь  $F$  с концентрацией  $x_F$  высокоплавкого компонента  $A$  на стадии кристаллизации  $Kp$  охлаждают до температуры фракционирования  $t_{\phi}$ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса  $t_L$  и солидуса  $t_c$  смеси (рис. 16.20,б, в). Полученную при этом суспензию, состоящую из кристаллической  $K$  и жидкой  $M$  фаз, направляют на стадию сепарации  $\Phi$ . В результате получают кристаллическую фракцию  $S$  с концентрацией  $x_S$  и жидкую фракцию  $L$  с концентрацией  $x_L$ .

В условиях равновесной кристаллизации составы кристаллической  $x_K$  и жидкой  $x_M$  фаз можно определить по диаграмме фазового равновесия (рис. 16.20,б). Составы же  $x_S$  и  $x_L$  зависят от степени приближения реального процесса кристаллизации к равновесному и от условий сепарации суспензии. При сепарации суспензии в изотермических условиях концентрация  $x_L$  обычно близка к равновесному составу жидкой фазы  $x_M$ . Величина же  $x_S$ , как правило, заметно отличается от  $x_K$  из-за захвата маточника кристаллизатором.

Для стадии кристаллизации справедливы следующие уравнения материальных балансов для массовых потоков фаз и компонента  $A$ :

$$F = K + M; \quad (16.26)$$

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M \quad (16.27)$$

Решая совместно уравнения (16.26) и (16.27), получим вы-

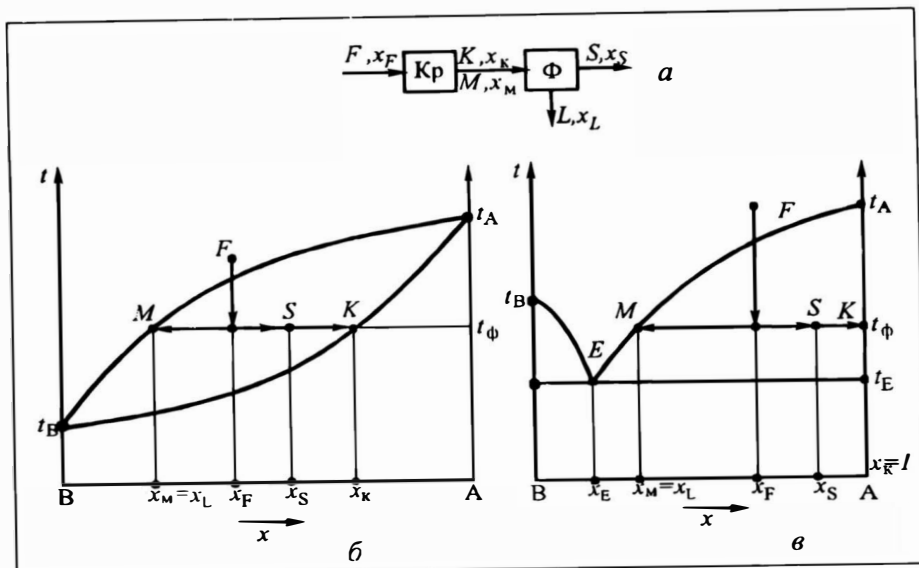


Рис. 16.20. Однократная фракционная кристаллизация бинарных смесей:  
 а — принципиальная схема, б — разделение смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов, в — разделение смеси, не образующей твердых растворов

ражения для выхода кристаллической и жидкой фаз:

$$\varphi_K \equiv \frac{K}{F} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M}; \quad (16.28)$$

$$\varphi_M \equiv \frac{M}{F} = 1 - \varphi_K = \frac{x_K - x_F}{x_K - x_M}. \quad (16.29)$$

Для смесей, не образующих твердых растворов (см. рис. 16.20, в), при  $x_F > x_E$  получают кристаллы чистого компонента А. При этом  $x_K = 1$ , и уравнение (16.28) примет вид:

$$\varphi_K = \frac{x_F - x_M}{1 - x_M}. \quad (16.30)$$

Из уравнений материального баланса всего процесса в целом аналогичным образом находим выходы конечных продуктов разделения:

$$\varphi_S \equiv \frac{S}{F} = \frac{x_F - x_L}{x_S - x_L}; \quad \varphi_L \equiv \frac{L}{F} = \frac{x_S - x_F}{x_S - x_L}. \quad (16.31)$$

Если принять, что  $x_L \approx x_M$ , то с учетом коэффициента эффективности разделения  $E$  уравнение для выхода кристаллического продукта будет иметь вид:

$$\varphi_S = \frac{x_F - x_M}{E(x_K - x_M)}. \quad (16.32)$$

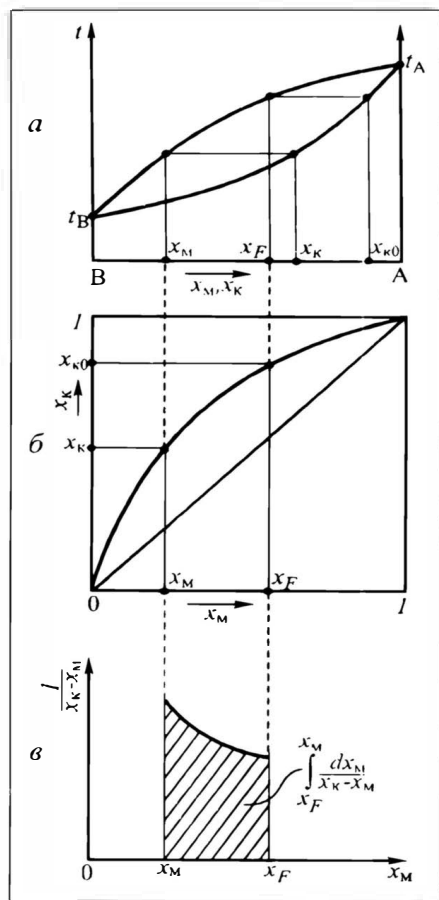


Рис. 16.21. К расчету процесса последовательной фракционной кристаллизации бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов (равновесный процесс)

При **последовательной** (постепенной) **кристаллизации** образующаяся кристаллическая фаза тут же выводится из кристаллизатора (или она находится в таком состоянии, что практически не участвует в дальнейшем массообмене). Такой вид фракционирования реализуется при кристаллизации на охлаждаемых поверхностях, а также при направленной кристаллизации.

В ходе отбора кристаллической фазы  $K$  количество маточника  $M$ , остающееся в кристаллизаторе, и содержание в нем высокоплавкого компонента  $x_M$  постепенно уменьшаются. Соответственно снижается и концентрация отбираемой кристаллической фазы  $x_K$  (рис. 16.21, а, б). В результате такого разделения получается один маточник состава  $x_M$  и набор

кристаллических фракций, концентрации которых изменяются от начальной  $x_{K0}$  до конечной  $x_K$ .

При последовательной кристаллизации, протекающей в условиях равновесия фаз, соотношения между количествами исходной смеси  $F$ , отобранного кристаллического продукта  $K$  и маточника  $M$ , а также их концентрациями, как и при однократном процессе, выражаются уравнениями (16.26) и (16.27). Так как отбираемая кристаллическая фаза имеет *переменный* состав, то при расчете выхода продуктов разделения в уравнение (16.27) следует подставлять *среднюю* концентрацию кристаллической фазы. Поэтому в данном случае балансовых уравнений (16.26) и (16.27) недостаточно для решения задачи; необходима какая-то дополнительная зависимость, связывающая изменения концентраций фаз в процессе разделения. В

качестве такой зависимости можно использовать дифференциальное уравнение материального баланса по одному из компонентов смеси, аналогичное используемому в расчете простой постепенной дистилляции (см. разд. 12.3.2):

$$-x_K dK = d(Mx_M), \quad (a)$$

или

$$x_K dK + M dx_M + x_M dM = 0. \quad (б)$$

Учитывая, что  $dK = -dM$ , из (б) имеем:

$$(x_K - x_M) dM = M dx_M. \quad (в)$$

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (в) в пределах от  $F$  до текущего значения  $M$  и от  $x_F$  до текущего  $x_M$ , находим:

$$\ln \frac{M}{F} = \int_{x_F}^{x_M} \frac{dx_M}{x_K - x_M}. \quad (16.33)$$

В конце процесса  $M$  и  $x_M$  принимают свои конечные значения.

В общем случае уравнение (16.33) решается численными методами или путем графического интегрирования на основе диаграммы равновесия фаз (рис. 16.21, б, в). Если известна функциональная зависимость между концентрациями  $x_K$  и  $x_M$ , то уравнение (16.33) иногда удается решить аналитически.

Так, если линии ликвидуса и солидуса близки к прямым (обычно без существенной погрешности это можно принять для концевых областей диаграммы равновесия фаз), то связь между концентрациями  $x_K$  и  $x_M$  может быть описана с использованием равновесного коэффициента распределения  $m$ . В частности, для смесей, обогащенных высокоплавким компонентом, можно использовать зависимость

$$x_K = 1 - m(1 - x_M). \quad (16.34)$$

Решая уравнение (16.33) с учетом (16.34), получим зависимость, описывающую изменение концентраций жидкой фазы в процессе разделения:

$$x_M = 1 - (1 - x_F) \left( \frac{M}{F} \right)^{m-1}. \quad (16.35)$$

Зная величину  $x_M$  из (16.34), можно определить значение  $x_K$ .

Многоступенчатая фракционная кристаллизация рассмотрена ниже (см. разд. 16.6.1).

Процесс обычной фракционной кристаллизации (без использования растворителей) оказывается невозможным или экономически невыгодным в следующих случаях:

— при разделении высокоплавких веществ, когда требуется

поддерживать высокие температуры в кристаллизаторах и во вспомогательном оборудовании;

- при разделении вязких смесей, когда обычная кристаллизация сопровождается значительным переохлаждением и протекает при низких скоростях теплообмена;

- если исходная смесь содержит большое количество смолистых веществ, затрудняющих процесс разделения, и др.

Для предотвращения подобных затруднений можно рекомендовать фракционную кристаллизацию с использованием **низкоплавких растворителей**. Однако в этом случае возникает необходимость в ряде дополнительных операций: растворения смеси, отгонки растворителя от продуктов разделения, регенерации растворителя.

При фракционировании неорганических веществ в качестве растворителя чаще всего используют воду, а при разделении органических смесей — спирты, кетоны, эфиры, хлорорганические соединения, циклические углеводороды, низкокипящие продукты перегонки нефти и др.

К растворителям предъявляют следующие требования:

- достаточно высокая растворимость очищаемого вещества;
- существенное изменение растворимости вещества с изменением температуры;
- обеспечение проведения процесса в умеренном температурном интервале;
- нетоксичность и химическая инертность по отношению к разделяемой смеси;
- слабое коррозионное воздействие на оборудование.

### **16.5.2. Массовая кристаллизация с отводом теплоты через охлаждаемые поверхности**

Для осуществления данного процесса применяют аппараты разнообразных конструкций\* с охлаждающими рубашками или различными погружными теплообменными элементами (змеевиками, трубчатками, дисками и т.п.). Охлаждающими агентами служат жидкости, сохраняющие неизменным свое агрегатное состояние (вода, рассолы, органические вещества с низкой температурой плавления и др.), а также испаряющиеся жидкости (аммиак, фреоны, пропан, этан и др.). Последние обычно используют при фракционировании низкоплавких смесей.

Наиболее простыми аппаратами для проведения рассматриваемого процесса являются **емкостные кристаллизаторы** с охлаждающей рубашкой (рис. 16.22,а), в которых кристаллизующая смесь перемешивается рамными, якорными, лопаст-

---

\* Подробнее описание этих конструкций см. [2, 5, 6, 10, 11, 14].

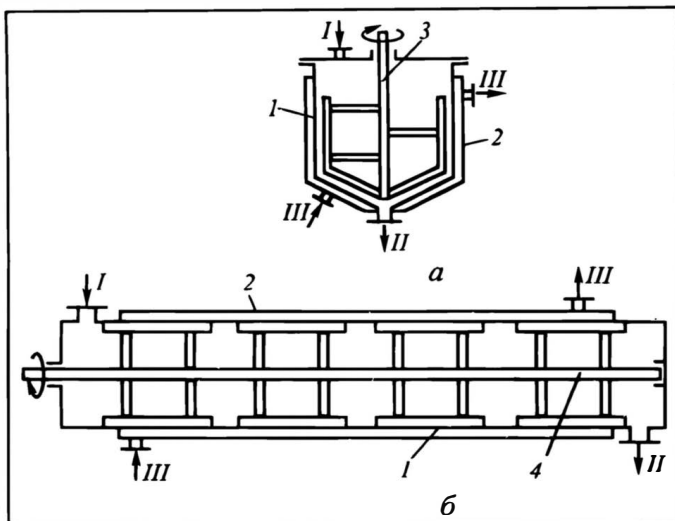


Рис. 16.22. Схемы кристаллизаторов с внешним охлаждением:  
*а* — с охлаждающей рубашкой, *б* — трубчатого типа;  
 1 — корпус, 2 — рубашка, 3 — мешалка, 4 — шнек со скребками;  
 I — исходная смесь, II — суспензия, III — охлаждающий агент

ными или пропеллерными мешалками. Перемешивание поддерживает растущие кристаллы во взвешенном состоянии и интенсифицирует процессы тепломассообмена. Объем таких аппаратов может достигать нескольких кубических метров. Чаще всего емкостные кристаллизаторы работают периодически. Режим охлаждения устанавливают с учетом особенностей кристаллизации конкретных смесей, в большинстве случаев плавно понижая температуру в аппарате по определенной программе. В случае кристаллизации смесей, склонных к переохлаждению, при достижении насыщения в смесь вводят затравочные кристаллы.

Недостатком емкостных кристаллизаторов является небольшая поверхность теплообмена. Для ее увеличения внутри аппаратов часто размещают дополнительные охлаждающие элементы: змеевики, трубки, а также различные вращающиеся элементы (барабаны, диски и др.).

Получаемую кристаллическую суспензию II (см. рис. 16.22, *а*) выгружают через нижний спускной штуцер. Во избежание забивки спускные штуцера обычно подогревают паром или горячей водой.

Для непрерывной кристаллизации часто используют горизонтальные **трубчатые аппараты** (рис. 16.22, *б*) с наружной охлаждающей рубашкой, снабженные шнеком или валом со скребками. Исходная смесь I непрерывно подается с одного

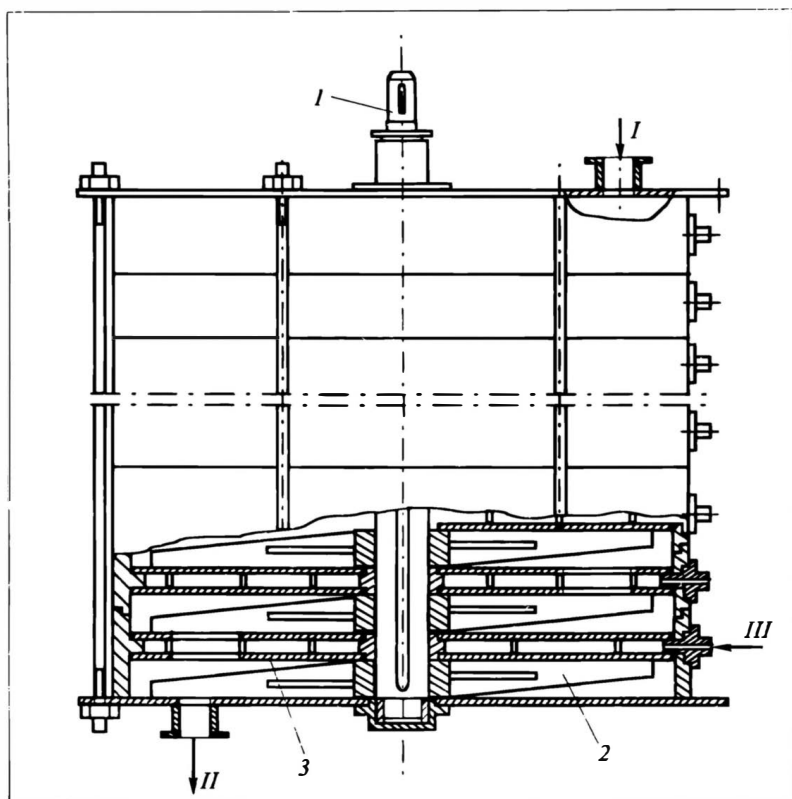


Рис. 16.23. Схема дискового кристаллизатора:

1 — вал, 2 — скребок, 3 — диски;

I — исходная смесь, II — суспензия, III — хладагент

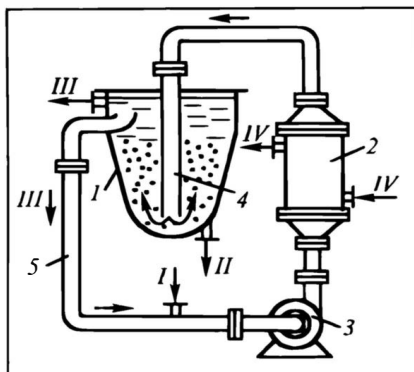
конца кристаллизатора, а суспензия II выводится с противоположного конца. Содержание твердой фазы в суспензии обычно не превышает 40%. Длина трубчатых кристаллизаторов нередко достигает 30—40 м, причем их разбивают на отдельные соединенные последовательно секции длиной по 6—8 м. Секции, охваченные общей рубашкой охлаждения, могут располагаться друг над другом или по углам шестиугольника. Скребки (лопасти шнека) предотвращают образование кристаллов на теплопередающей поверхности, а также интенсифицируют процессы теплообмена.

К аппаратам непрерывного действия относятся также **дисковые кристаллизаторы** вертикального и горизонтального типов. Вертикальные кристаллизаторы (рис. 16.23) состоят из пустотелых дисков, в которых по кольцевым каналам движется хладагент. Диски собраны в пакет, стягиваемый болтами, и имеют

Рис. 16.24. Схема кристаллизатора с циркуляцией осветленного маточника:

1 — кристаллорастворитель, 2 — теплообменник, 3 — насос, 4 — центральная труба, 5 — циркуляционный контур;

I — исходный раствор, II — сгущенная суспензия, III — осветленный маточник, IV — холодагент



отверстия для перетока кристаллизующей смеси. Каждый диск снабжен двумя штуцерами — для подвода и отвода холодагента. Через центральное отверстие в дисках проходит вал, на котором закреплены скребки для очистки охлаждающих поверхностей и для перемешивания кристаллизата.

Исходная смесь I поступает в междисковое пространство через верхний питающий штуцер, проходит через все междисковые пространства и выгружается в виде суспензии II через нижний штуцер. Холодагент III обычно направляют противотоком к охлаждаемой смеси.

Для кристаллизации неорганических солей из водных растворов используют циркуляционные кристаллизаторы. Кристаллизатор с циркуляцией осветленного маточника (рис. 16.24) включает кристаллорастворитель 1, теплообменник 2 и циркулирующий насос 3. Исходный раствор I смешивается с циркулирующим маточником и подается в теплообменник, где смесь охлаждается на 1—2 °С ниже точки насыщения. Далее пересыщенный раствор поступает по центральной трубе 4 в нижнюю часть кристаллорастворителя. Образующиеся кристаллы взвешены в восходящем потоке маточника. Пройдя через псевдоожиженный слой кристаллов, маточник осветляется и по циркуляционному контуру 5 возвращается в теплообменник 2.

В кристаллорастворителе происходит частичная классификация кристаллов по размерам. Сгущенная суспензия II отводится через штуцер в донной части аппарата, а часть осветленного маточника III отбирается через штуцер в верхней части кристаллорастворителя. Для обеспечения циркуляции маточника используют осевые или центробежные насосы.

При охлаждении циркулирующего маточника возможна инкрустация внутренних поверхностей теплообменника. С целью удаления осевших кристаллов теплообменник периодически промывают или пропаривают.

Для непрерывной кристаллизации растворов часто используют барабанные кристаллизаторы с внешней охлаждающей рубашкой, конструкция которых напоминает вращающиеся барабанные сушилки (см. разд.15.1.1).

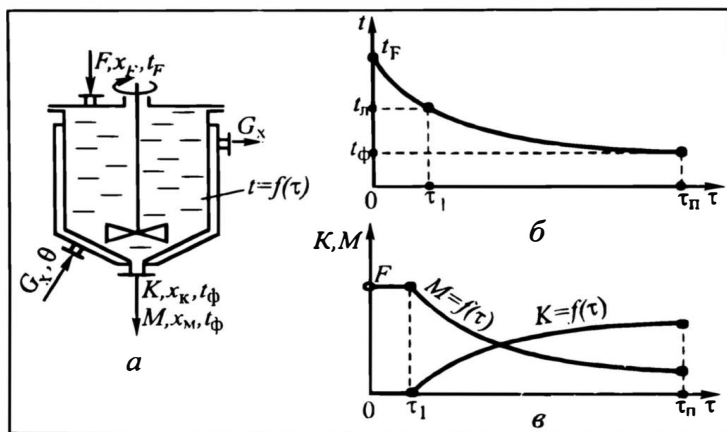


Рис. 16.25. Периодическая массовая кристаллизация в емкостном аппарате:  
 а — схема процесса, б — изменение во времени температуры смеси, в — изменение во времени массы кристаллической  $K$  и жидкой  $M$  фаз

Методики расчета процесса массовой кристаллизации в аппаратах с внешним охлаждением определяются режимом работы, способом охлаждения, свойствами кристаллизующегося вещества, а также структурой потоков, зависящей от конструкции аппарата. Все это пока затрудняет создание единого подхода к расчетам аппаратов различной конструкции. В литературе приводится ряд моделей, описывающих рассматриваемый процесс кристаллизации при различных постановках задачи\*.

Рассмотрим в качестве примера **периодический процесс фракционной кристаллизации бинарной смеси в аппарате идеального перемешивания** для случая, когда лимитирующей стадией процесса является отвод тепла от кристаллизующейся смеси к охлаждающему агенту (рис. 16.25, а). Примем, что температура охлаждающего агента  $\theta$  в процессе охлаждения остается неизменной (это справедливо, например, при использовании испаряющихся хладагентов). В общем случае охлаждения перегретого исходного расплава  $t_F > t_\Pi$  кристаллизация состоит из двух последовательных стадий (рис. 16.25, б, в): *охлаждения* исходной смеси  $F$  от температуры  $t_F$  до ее насыщения (температуры ликвидуса  $t_\Pi$ ) и *кристаллизации* при понижении температуры от  $t_\Pi$  до конечной температуры фракционирования  $t_\Phi$ .

На *стадии простого охлаждения* от смеси отводится следующее количество теплоты:

$$Q_1 = Fc_F(t_F - t_\Pi), \quad (16.36)$$

где  $c_F$  — теплоемкость исходной смеси.

\* Подробнее о моделях массовой кристаллизации см. [6, 8, 11, 14, 16].

С целью определения продолжительности данной стадии  $\tau_1$  запишем уравнение теплового баланса для контура, совпадающего с объемом жидкой смеси, и элементарного промежутка времени  $d\tau$ , за который температура смеси снижается на величину  $dt$ . При этом от смеси отводится элементарное количество теплоты  $Fc_F dt$  — это накопление теплоты. Прихода теплоты нет, а Уход ее через поверхность теплообмена кристаллизатора составляет  $k_1 f(t - \theta) d\tau$ , где  $k_1$  — коэффициент теплопередачи на стадии простого охлаждения.

Тепловой баланс в отсутствие Источников и Стоков теплоты запишется

$$0 - k_1(t - \theta)f d\tau = Fc_F dt. \quad (г)$$

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (г) в пределах от  $t_F$  до  $t_\lambda$  и от 0 до  $\tau_1$ , получаем

$$-\int_{t_F}^{t_\lambda} \frac{dt}{t - \theta} = \frac{k_1 f}{Fc_F} \int_0^{\tau_1} d\tau,$$

откуда

$$\tau_1 = \frac{Fc_F}{k_1 f} \ln \frac{t_F - \theta}{t_\lambda - \theta}. \quad (16.37)$$

На *стадии кристаллизации* образуются кристаллическая фаза  $K$  с теплоемкостью  $c_K$  и маточник  $M$  с теплоемкостью  $c_M$ . При этом от кристаллизующейся смеси отводится количество теплоты  $Q_2$ , для определения которого составим тепловой баланс данной стадии для всей смеси:

$$Fc_F t_\lambda - Kc_K t_\phi - Mc_M t_\phi - Q_2 + Kr_{kp} = 0,$$

откуда

$$Q_2 = Fc_F t_\lambda + K(r_{kp} - c_K t_\phi) - Mc_M t_\phi. \quad (16.38)$$

С целью определения продолжительности стадии кристаллизации  $\tau_2 = \tau_\pi - \tau_1$ , где  $\tau_\pi$  — общая продолжительность процесса, запишем уравнение теплового баланса для бесконечно малого отрезка времени  $d\tau$ :

$$-c_K d(Kt) - c_M d(Mt) - dQ + r_{kp} dK = 0. \quad (д)$$

Отсюда, раскрывая  $d(Kt)$  и  $d(Mt)$ , получаем:

$$dQ = r_{kp} dK - Kc_K dt - c_K t dK - Mc_M dt - c_M t dM. \quad (е)$$

С учетом того, что  $dK = -dM$ , уравнение (е) примет вид:

$$dQ = r_{kp} dK - Kc_K dt - Mc_M dt - (c_K - c_M) t dK. \quad (ж)$$

Если теплоемкости кристаллической и жидкой фаз близки, то уравнение (ж) можно упростить:

$$dQ = r_{kp} dK - Kc_K dt - Mc_M dt. \quad (з)$$

С другой стороны, количество отводимого тепла за время  $dt$  можно представить как

$$dQ = k_2 f(t - \theta) dt, \quad (\text{и})$$

где  $k_2$  — коэффициент теплопередачи от кристаллизующейся смеси к хладагенту.

Рассматривая совместно уравнения (з) и (и), получаем:

$$k_2 f(t - \theta) d\tau = r_{\text{кр}} dK - K c_K dt - M c_M dt. \quad (\text{к})$$

В уравнение (к) входят переменные  $K$ ,  $M$ ,  $t$  и  $\tau$ , поэтому для решения задачи необходимы дополнительные уравнения связи. В качестве таковых можно использовать уравнения материального баланса (16.26) — (16.29), связывающие величины  $K$  и  $M$  с текущими концентрациями фаз  $x_K$  и  $x_M$ . Если принять, что лимитирующей стадией процесса является скорость отвода теплоты от кристаллизующейся смеси, то связь между концентрациями  $x_K$  и  $x_M$  и температурой  $t$  можно установить из условий фазового равновесия.

В общем случае рассматриваемую задачу можно решить численными методами.

В частном случае, когда линии солидуса и ликвидуса близки к прямым (этот случай часто реализуется в области малых концентраций), связь между концентрациями  $x_K$  и  $x_M$  может быть выражена соотношением (16.34), а линия ликвидуса описана уравнением

$$x_M = 1 - (t_A - t)/N, \quad (\text{л})$$

где  $t_A$  — температура кристаллизации высокоплавкого компонента смеси;  $N$  — постоянный коэффициент, численно равный тангенсу угла наклона линии ликвидуса к оси абсцисс.

Рассматривая совместно уравнения (16.28), (16.29), (16.34) и (л), имеем:

$$K = \frac{F}{1-m} \left[ 1 - \frac{(1-x_F)N}{t_A - t} \right]; \quad (\text{м})$$

$$M = \frac{F}{1-m} \left[ \frac{(1-x_F)N}{t_A - t} - m \right]. \quad (\text{н})$$

Продифференцируем уравнение (м):

$$dK = - \frac{FN(1-x_F)}{(1-m)(t_A - t)^2} dt. \quad (\text{о})$$

Подставляя в уравнение (к) найденные значения  $K$ ,  $M$  и  $dK$  и интегрируя его в пределах от 0 до  $\tau_K$  и от  $t_L$  до  $t_\Phi$  при допущении, что теплоемкости фаз остаются в процессе разделения постоянными, получим выражение, описывающее изменение температуры  $t_\Phi$  в процессе кристаллизации для рассматриваемого частного случая:

$$\begin{aligned} \tau_K = & \frac{F(c_K - mc_M)}{k_2 f(1-m)} \ln \frac{t_F - \theta}{t_\Phi - \theta} + \frac{r_{\text{кр}} FN(1-x_F)(t_L - t_\Phi)}{k_2 f(1-m)(t_A - \theta)(t_A - t_\Phi)(t_A - t_L)} + \\ & + \frac{FN(1-x_F)[(c_K - c_M)(t_A - \theta) - r_{\text{кр}}]}{k_2 f(1-m)(t_A - \theta)^2} \ln \frac{(t_\Phi - \theta)(t_A - t_L)}{(t_A - t_\Phi)(t_L - \theta)}. \end{aligned} \quad (16.39)$$

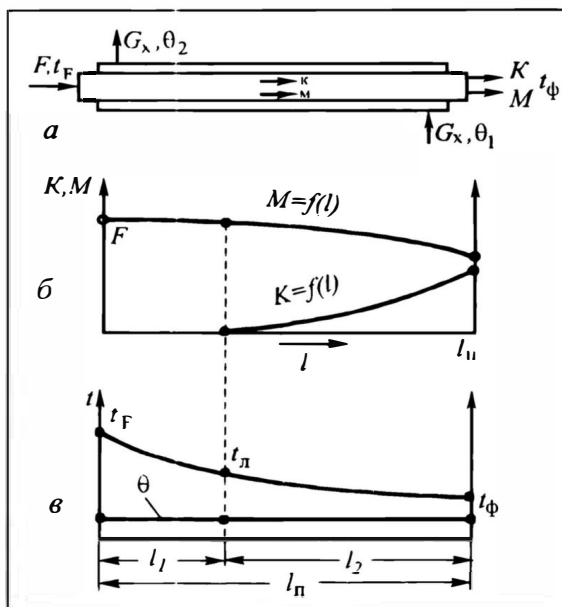


Рис. 16.26. Массовая кристаллизация в аппарате идеального вытеснения:  
 а — схема потоков, б — изменение потоков фаз, в — изменение температур  $t$  и  $\theta$  по длине аппарата

Рассмотрим теперь при тех же допущениях **непрерывный процесс фракционной кристаллизации в кристаллизаторах идеального вытеснения** (к ним можно отнести аппараты шнекового и скребкового типа — рис. 16.26). В таком кристаллизаторе с одного конца аппарата непрерывно подается исходная смесь, а с другого выводится образующаяся суспензия. По длине аппарата диаметром  $D$  можно выделить участки:  $l_1$  — простого охлаждения смеси до ее насыщения и  $l_2$  — охлаждения, сопровождающегося кристаллизацией смеси. Общая длина аппарата составляет

$$l_{\text{п}} = l_1 + l_2. \quad (\text{п})$$

На **участке простого охлаждения** температура исходной смеси изменяется от  $t_F$  до температуры ликвидуса  $t_{\text{л}}$ . Для элементарного отрезка  $dl$  при простом охлаждении справедливо уравнение теплового баланса

$$0 - k_1 \pi D (t - \theta) dl = F c_F dt. \quad (\text{р})$$

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (р) в пределах от  $t_F$  до  $t_{\text{л}}$  и от 0 до  $l_1$  при  $\theta = \text{const}$ , имеем:

$$-\int_{t_F}^{t_{\text{л}}} \frac{dt}{t - \theta} = \frac{\pi k_1 D}{F c_F} \int_0^{l_1} dl.$$

Отсюда получаем выражение для расчета длины участка простого охлаждения:

$$l_1 = \frac{Fc_F}{\pi k_1 D} \ln \frac{t_F - \theta}{t_L - \theta}. \quad (16.40)$$

Количество отводимой на этом участке теплоты  $Q_1$  можно рассчитать по уравнению (16.36).

На *участке кристаллизации* температура смеси изменяется от  $t_L$  до  $t_\Phi$ . При этом тепловой баланс для элементарного участка длиной  $dl$  (с принятыми ранее допущениями) описывается уравнением (3). С другой стороны, количество теплоты, отводимой на данном участке, равно

$$dQ = k_2 \pi D (t - \theta) dl. \quad (c)$$

При совместном рассмотрении уравнений (3) и (c) имеем:

$$k_2 \pi D (t - \theta) dl = r_{кр} dK - K c_K dt - M c_M dt. \quad (т)$$

Подставляя в (т) значения  $K$ ,  $M$  и  $dK$  из уравнений (м), (н) и (о) и интегрируя полученное выражение в пределах от 0 до  $l_2$  и от  $t_L$  до  $t_\Phi$ , найдем выражение для расчета длины участка кристаллизации:

$$l_2 = \frac{F(c_K - m c_M)}{\pi k_2 D (1 - m)} \ln \frac{t_L - \theta}{t_\Phi - \theta} + \frac{Fr_{кр} N(1 - x_F)(t_L - t_\Phi)}{\pi k_2 D (1 - m)(t_A - \theta)(t_A - t_\Phi)(t_A - t_L)} + \\ + \frac{FN(1 - x_F) \left[ (c_K - c_M)(t_A - \theta) - r_{кр} \right]}{\pi k_2 D (1 - m)(t_A - \theta)^2} \ln \frac{(t_\Phi - \theta)(t_A - t_L)}{(t_A - t_\Phi)(t_L - \theta)}. \quad (16.41)$$

Количество отводимой теплоты  $Q_2$  на участке  $l_2$  можно рассчитать по уравнению (16.38).

### 16.5.3. Массовая кристаллизация при непосредственном контакте с хладагентом

Этот метод отличается высокой интенсивностью теплообмена, обусловленной развитой межфазной поверхностью и интенсивным перемешиванием фаз, возможностью проведения процесса при незначительной разности температур между кристаллизующей смесью и хладагентом (порядка 0,5—2 °C), а также отсутствием в кристаллизаторах теплообменных поверхностей, что исключает их инкрустацию и существенно упрощает конструкцию аппаратов. Появляется возможность изготовления аппаратов из материалов с низкой теплопроводностью (полимеры, стекло, керамика и т.д.). Рассматриваемому процессу присущи и недостатки: возможность загрязнения

продуктов разделения хладоагентом; появление дополнительной операции отделения отработанного хладоагента от продуктов разделения.

В качестве хладоагентов используют охлажденные жидкости и газы, сжиженные газы, переходящие при контакте с кристаллизующейся смесью в газообразное состояние, а также твердые вещества, плавящиеся в процессе контактной кристаллизации. Хладоагенты должны быть химически инертны к разделяемой смеси и полностью нерастворимы в ней.

При контактной кристаллизации *органических* веществ в качестве жидкого хладоагента обычно используют воду или водные растворы различных неорганических солей. При кристаллизации *неорганических* веществ применяют различные органические жидкости. В качестве газообразных хладоагентов используют воздух или инертные газы, в качестве испаряющихся хладоагентов — бутан, бутилен, бутан-бутиленовые смеси, метилхлорид, а также различные фреоны.

В зависимости от соотношения потоков разделяемой смеси и хладоагента, их физико-химических свойств и рабочих условий процесса кристаллизация может происходить в дисперсной или сплошной фазе.

При *кристаллизации в дисперсной фазе* исходная смесь диспергируется в виде капель в потоке сплошной фазы хладоагента. Такой процесс чаще применяют при кристаллизации органических веществ из расплавов.

*Кристаллизация в сплошной фазе* осуществляется путем диспергирования хладоагента в кристаллизующейся смеси. Такой процесс обычно применяют при кристаллизации неорганических солей из водных растворов и при концентрировании водных растворов методом вымораживания.

Контактная кристаллизация может осуществляться как в периодическом, так и в непрерывном режимах\*.

*Периодический процесс* чаще всего проводят в емкостных аппаратах. При этом исходную смесь заливают в аппарат в несколько перегретом состоянии. Далее при непрерывном перемешивании в аппарат постепенно вводят хладоагент до достижения заданной температуры фракционирования. После некоторой выдержки полученная гетерогенная смесь подается на разделение. Кристаллическая фаза отделяется методом фильтрации, а хладоагент от маточника — методом отстаивания (декантации). Хладоагенты обычно подают через распределительные коллекторы или через сопла.

*Непрерывный процесс* контактной кристаллизации имеет более разнообразное аппаратное оформление.

---

\* Более подробно данный процесс и его аппаратное оформление представлены в [2, 5, 6].

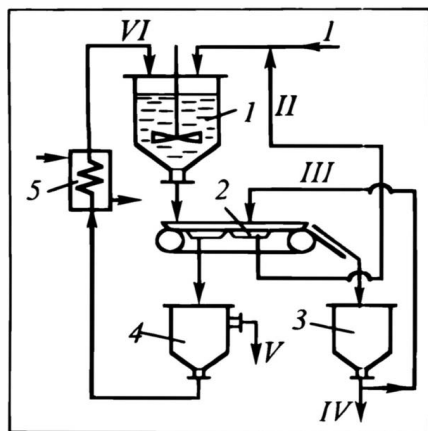


Рис. 16.27. Схема непрерывной контактной кристаллизации с использованием жидкого хладагента:

1 — кристаллизатор, 2 — фильтр, 3 — сборник кристаллического продукта, 4 — отстойник, 5 — теплообменник;

I — исходный расплав, II — жидкая фракция после промывки, III — расплав на промывку, IV — готовый продукт, V — маточная жидкость, VI — хладагент

Одна из схем установки с использованием непрерывного **емкостного кристаллизатора** показана на рис. 16.27. Здесь исходную смесь I и хладагент VI непрерывно подают в кристаллизатор 1, откуда также непрерывно выгружается получаемая суспензия. После фильтрации кристаллы промывают и выгружают в сборник 3, где их

расплавляют. Часть расплава выводят в виде готового высокоплавкого продукта, оставшуюся часть используют для промывки кристаллов. В промывной жидкости (фракция II) обычно содержится значительное количество высокоплавкого компонента, поэтому ее присоединяют к исходной смеси. После расслоения фильтрата маточную жидкость отводят в качестве низкоплавкого продукта, а хладагент охлаждают в теплообменнике 5 и снова подают в кристаллизатор.

Для непрерывной контактной кристаллизации применяют также **аппараты колонного типа** с противотоком хладагента и кристаллизующейся смеси. По конструкции такие кристаллизаторы напоминают жидкостные экстракторы.

На рис. 16.28 показан **роторный колонный кристаллизатор**, в котором кристаллизация происходит в *дисперсной фазе*. При этом кристаллизующаяся смесь имеет более низкую плотность, чем хладагент. Аппарат снабжен валом 2, на котором размещены лопастные мешалки 3. Для снижения продольного перемешивания фаз аппарат по высоте секционирован кольцевыми перегородками 4. Внизу кристаллизатора расположены секции эмульгирования 8 и отстаивания 9 отработанного хладагента, а сверху — сборник 6 кристаллической суспензии.

Исходная смесь I поступает в нижнюю часть аппарата и в диспергированном виде поднимается вверх. Хладагент II подается в одну из верхних секций и движется противотоком к кристаллизующейся смеси. В верхней секции, где отсутствует перемешивание, кристаллическая суспензия отделяется от хладагента и поступает в сборник 6, откуда направляется на фильтрацию.

На рис. 16.29 показана одна из конструкций **распылительного колонного кристаллизатора**, в котором процесс кристаллизации происходит в *сплошной фазе*. Исходный раствор I подается в аппарат через коллектор 4, расположенный в верхней части секции контактирования, а хладагент II, более легкий, нежели кристаллический раствор, — через коллектор 5 в нижней части секции. Проходя через сопла 6, хладагент диспергируется и в виде капель поднимается противотоком к опускающейся кристаллизующейся смеси. В секции сгущения 2 происходит осветление маточника. Сгущенную суспензию III отводят через нижний штуцер, снабженный пульсирующим клапаном, а осветленный маточник IV — из верхней части секции сгущения. Капли отработанного хладагента собираются в секции отстаивания 3, где они коалесцируют и сплошным потоком V выводятся из аппарата.

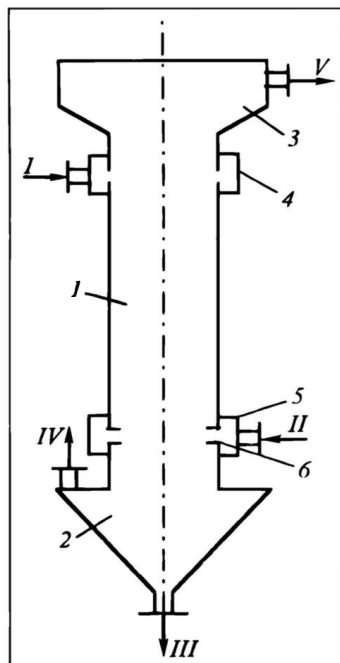
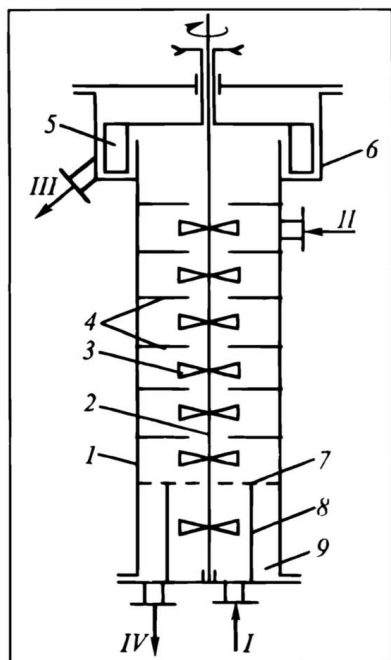


Рис. 16.28. Схема колонного кристаллизатора роторного типа:

1 — корпус аппарата, 2 — вал, 3 — мешалка, 4 — секционирующие перегородки, 5 — скребковая мешалка, 6 — приемник суспензии, 7 — перфорированная перегородка, 8 — секция эмульгирования, 9 — секции отстаивания;

I — исходная смесь, II — исходный хладагент, III — кристаллическая суспензия, IV — отработанный хладагент

Рис. 16.29. Схема распылительного кристаллизатора:

1 — секция противоточного контактирования, 2 — секция сгущения суспензии, 3 — секция отстаивания хладагента, 4 и 5 — коллекторы ввода исходной смеси и хладагента соответственно, 6 — сопла;

I — исходная смесь, II — исходный хладагент, III — сгущенная суспензия, IV — осветленный маточник. V — отработанный хладагент

К достоинствам колонных кристаллизаторов следует отнести отсутствие необходимости в специальном оборудовании для отделения хладагента от кристаллизующейся смеси.

Этим также отличается процесс контактной кристаллизации с использованием *испаряющихся хладагентов*. Здесь образующиеся при испарении (кипении) хладагента пары обычно собираются в верхней части кристаллизатора, откуда они отводятся, сжимаются компрессором, охлаждаются и после их конденсации снова возвращаются в кристаллизатор.

Определим выход кристаллической фазы для случая, когда охлаждение производится *жидким хладагентом* (не меняющим агрегатное состояние). В аппарат подается исходная смесь  $F$  (с

теплоемкостью  $c_F$ ) при температуре  $t_F$ , при охлаждении которой до температуры  $t_\Phi$  образуются кристаллическая фаза  $K$  с теплоемкостью  $c_K$  и маточник  $M$  с теплоемкостью  $c_M$ . Хладагент  $G_X$  имеет теплоемкость  $c_X$ . В процессе кристаллизации его температура изменяется от  $\theta_1$  до  $\theta_2$ . При этом в результате интенсивного межфазного теплообмена в аппаратах полного перемешивания конечная температура смеси  $t_\Phi$  становится практически равной  $\theta_2$ .

Тепловой баланс для всего процесса (контур — весь аппарат) имеет вид:

$$Fc_F t_F + G_X c_X \theta_1 - K c_K t_\Phi - M c_M t_\Phi - G_X c_X \theta_2 + r_{кр} K = 0. \quad (\text{y})$$

Отсюда при  $\theta_2 = t_\Phi$  и  $M = F - K$  получим зависимость для расчета массового потока образующейся кристаллической фазы (задача эксплуатации):

$$K = \frac{G_X c_X (t_\Phi - \theta_1) - F(c_F t_F - c_M t_\Phi)}{r_{кр} - (c_K - c_M) t_\Phi}. \quad (16.42)$$

Задаваясь величиной  $K$ , из (16.42) легко определить необходимый расход хладагента  $G_X$  на процесс кристаллизации (одна из задач проектирования).

При использовании *испаряющегося хладагента* конечная температура смеси  $t_\Phi$  практически будет равна температуре кипения хладагента  $\theta_{кип}$ . При этом тепловой баланс для всего процесса имеет вид:

$$Fc_F t_F + G_X c_X \theta_1 - K c_K t_\Phi - M c_M t_\Phi - G_X h_X + r_{кр} K = 0. \quad (\text{ф})$$

Учитывая, что  $M = F - K$ ,  $\theta_{кип} = t_\Phi$ , а энтальпия паров хладагента  $h_X = r_X + c_X \theta_{кип}$  (где  $r_X$  — его скрытая теплота парообразования), из уравнения (ф) найдем необходимый расход хладагента (проектная задача):

$$G_X = \frac{K[r_{кр} - (c_K - c_M) t_\Phi] + F(c_F t_F - c_M t_\Phi)}{r_X + c_X (t_\Phi - \theta_1)}. \quad (16.43)$$

При кристаллизации из раствора с использованием *газообразных хладагентов* может происходить частичное испарение растворителя. При этом целесообразно использовать относительные энтальпии исходного  $I_1$  и отработанного  $I_2$  хладагента, рассчитанные на 1 кг абсолютно сухой его части (см. гл. 15). В этом случае расход хладагента можно определить по выражению

$$G_X = \frac{K[r_{кр} - (c_K - c_M) t_\Phi] + F(c_F t_F - c_M t_\Phi)}{I_2 - I_1}. \quad (16.44)$$

Заметим, что значения  $I_1$  и  $I_2$  определяются температурой и влагосодержанием  $x$  хладагента и могут быть определены по диаграмме  $I-x$  (см. гл. 15), построенной для используемого хладагента.

#### 16.5.4. Кристаллизация с частичной отгонкой растворителя

Этот метод кристаллизации широко используется для выделения растворенных веществ из различных водных растворов. Его проводят в двух вариантах.

По первому варианту пересыщение создается за счет частичного удаления растворителя (воды) при упаривании раствора *с подводом тепла* из внешней среды. Такой процесс часто называют **изотермической кристаллизацией** (или **выпарной кристаллизацией**), поскольку выпаривание насыщенного раствора происходит при практически постоянной температуре кипения.

По второму варианту процесс кристаллизации осуществляют без подвода тепла, производя адиабатическое испарение части растворителя путем понижения давления, т.е. за счет самоиспарения (см. разд. 9.3). При этом на испарение растворителя расходуется физическое тепло самого раствора, что приводит к его охлаждению до температуры кипения раствора при остаточном давлении. В этом случае пересыщение достигается как вследствие повышения концентрации раствора, так и за счет понижения температуры. Количество испаряющегося растворителя составляет 8—10% от общей массы раствора. Такой процесс называют **вакуум-выпарной кристаллизацией** (или **вакуумной кристаллизацией**).

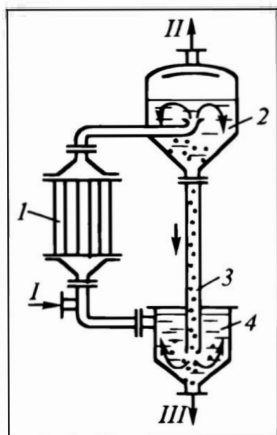
Кристаллизацию с частичной отгонкой растворителя выгодно применять для веществ, растворимость которых мало зависит от температуры.

По своей конструкции\* выпарные кристаллизаторы напоминают обычные выпарные аппараты (см. гл. 9), дополненные узлом вывода кристаллической суспензии. Выпарные кристаллизаторы могут иметь внутреннюю или выносную греющую камеру.

Одна из конструкций **выпарного кристаллизатора с выносной греющей камерой** показана на рис. 16.30. Циркулирующий раствор нагревается в греющей камере *1* до температуры кипения. Образующаяся парожидкостная смесь поступает в сепаратор *2*, где происходит отделение вторичных паров *II* от раствора, благодаря чему достигается его пересыщение. Из сепаратора растущие кристаллы вместе с маточным раствором направляются в секцию отделения кристаллов *4*, откуда сгущенная сус-

---

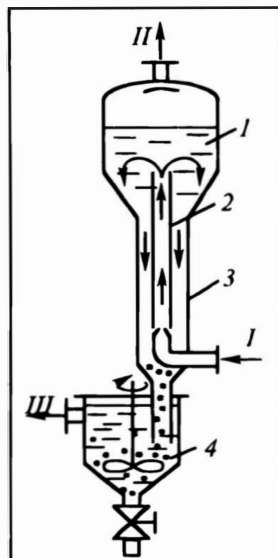
\* Подробнее конструкции выпарных кристаллизаторов описаны в [2, 10, 11, 14, 16].



*Рис. 16.30.* Выпарной кристаллизатор с выносной греющей камерой:

1 — греющая камера, 2 — сепаратор, 3 — циркуляционная труба, 4 — отделитель кристаллов;

I — исходный раствор, II — вторичный пар, III — кристаллизат



*Рис. 16.31.* Вакуум-кристаллизатор с естественной циркуляцией раствора:

1 — сепаратор, 2 — циркуляционная труба, 3 — барометрическая труба, 4 — гидрозатор;

I — исходный раствор, II — вторичный пар, III — кристаллизат

пензия (кристаллизат III) выводится на стадию фильтрации, а осветленный маточник направляется в греющую камеру.

Для предотвращения инкрустации теплообменных поверхностей скорость движения раствора в греющей камере должна быть достаточно велика (не менее 2 м/с). Для обеспечения таких скоростей используют принудительную циркуляцию раствора с помощью осевых или центробежных насосов (на рисунке насос не показан).

Недостатком выпарных кристаллизаторов являются относительно большие затраты энергии на проведение процесса. Более экономичны вакуум-выпарные кристаллизаторы. Они могут быть периодического и непрерывного действия, с естественной и принудительной циркуляцией раствора.

Одна из конструкций вакуум-кристаллизатора с естественным контуром циркуляции показана на рис. 16.31. Исходный раствор I подается в нижнюю часть циркуляционной трубы 2 и вместе с циркулирующим раствором поднимается вверх, где в результате понижения гидростатического давления вскипает. Образующиеся при этом вторичные пары II выводятся из сепаратора 1 и подаются на конденсацию. Пересыщенный раствор движется вниз по кольцевой барометрической трубе 3. В процессе циркуляционного движения раствора в нем происходит

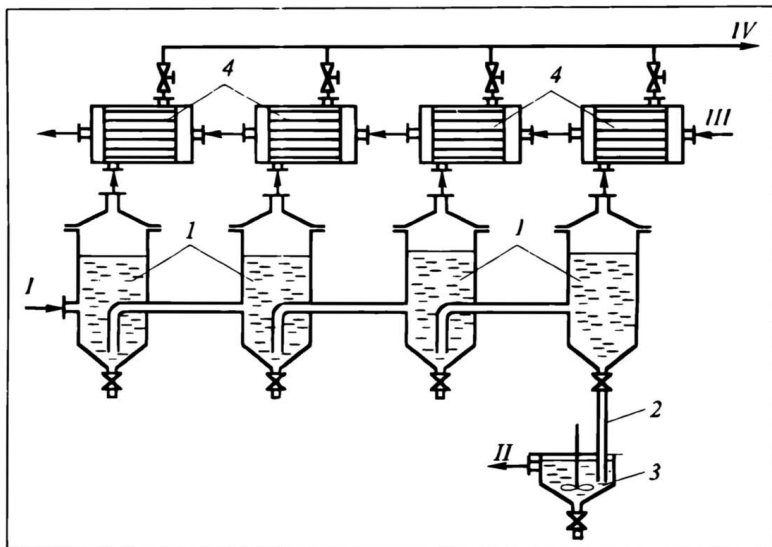


Рис. 16.32. Схема многокорпусной вакуум-кристаллизационной установки:  
 1 — кристаллизаторы (корпуса). 2 — барометрическая труба, 3 — гидравлический затвор.  
 4 — конденсаторы;  
 I — исходный раствор, II — кристаллизат, III — охлаждающая вода, IV — конденсат

образование и рост кристаллов. Из барометрической трубы кристаллы с частью маточника выводятся в гидрозатвор 4 и далее (поток III) — на фильтр. Для поддержания вакуума используются обычные вакуум-насосы или пароструйные инжекторы.

Вакуум-кристаллизаторы имеют большую производительность. К их достоинствам можно отнести также равномерное пересыщение раствора во всем рабочем объеме. Это резко снижает вероятность инкрустации внутренних поверхностей аппарата. Аппарат может быть сделан из любых конструкционных материалов.

В многотоннажных производствах используются **многокорпусные вакуум-кристаллизационные установки** с числом корпусов от 3 до 24 (рис. 16.32). При этом давление в корпусах постепенно понижается от первого корпуса к последнему. В верхней части каждого корпуса установлены поверхностные конденсаторы. Нагретый исходный раствор I подается в первый корпус, где он вскипает и за счет самоиспарения охлаждается до температуры, соответствующей остаточному давлению в этом корпусе. Образующаяся при этом суспензия самотеком (за счет разности давлений в корпусах) перетекает во второй корпус, где вновь частично упаривается, и так далее. Образовавшийся кристаллизат выводится из последнего корпуса через баромет-

рическую трубу 2 в гидрозатвор 3. Конденсация паров осуществляется холодной водой III, которая последовательно проходит через все конденсаторы корпусов. В ряде случаев образующиеся пары используют для нагрева исходного раствора. Это позволяет существенно сократить расход энергии и охлаждающей воды на проведение процесса кристаллизации.

**Технологический расчет** выпарных и вакуум-выпарных кристаллизаторов методически близок к рассмотренному в гл. 9 расчету обычных выпарных аппаратов. Основное различие заключается в необходимости учета влияния образования кристаллической фазы на ход процесса разделения.

Материальный баланс процесса *выпарной кристаллизации* отличается от материального баланса обычной кристаллизации по (16.27) наличием потока выпаренного растворителя  $\Pi$ . При отсутствии уноса капель раствора вторичным паром концентрация растворенного вещества в нем  $x_{\Pi} = 0$ . Тогда уравнения материального баланса всего процесса в целом будут иметь вид:

— по потокам

$$F = K + M + \Pi; \quad (x)$$

— по растворенному веществу

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M. \quad (ц)$$

Если кристаллизующееся вещество не образует с растворителем твердых растворов и молекулярных соединений (кристаллогидратов), то концентрация кристаллической фазы будет равна  $x_K = 1$ ; в противном случае  $x_K < 1$ . При образовании кристаллогидратов значение  $x_K$  можно представить как отношение молекулярных масс безводной соли  $M$  и кристаллогидрата  $M_T$ :

$$x_K = M/M_T.$$

Решая совместно уравнения (x) и (ц), получим выражение для расчета массового потока кристаллической фазы при выпарной кристаллизации:

$$K = \frac{F(x_F - x_M) + \Pi x_M}{x_K - x_M}. \quad (16.45)$$

Как уже указывалось выше, при осуществлении “изотермической” выпарной кристаллизации затрачивается определенное количество теплоты  $Q$  на упаривание раствора, сопровождающееся образованием вторичных паров  $\Pi$  с энтальпией  $i_{\Pi}$ . Уравнение теплового баланса всего процесса в данном случае имеет вид:

$$Fc_F t_F + Q + r_{K\Pi} K - Kc_K t_K - Mc_M t_K - \Pi i_{\Pi} = 0. \quad (ч)$$

При этом температура кипения раствора  $t_k$  зависит от давления и температурной депрессии упариваемого раствора (маточника).

Из уравнения (ч) найдем расход теплоты на проведение процесса:

$$Q = \Pi_{\Pi} + M c_m t_k - K(r_{кр} - c_k t_k) - F c_F t_F. \quad (16.46)$$

Материальный баланс процесса *вакуумной кристаллизации* имеет тот же вид, что и для выпарной кристаллизации. Уравнение же теплового баланса записывается проще, так как в адиабатном процессе  $Q = 0$ :

$$F c_F t_F + K r_{кр} - K c_k t_k - M c_m t_k - \Pi_{\Pi} = 0. \quad (\text{ш})$$

Совместное решение уравнений (х), (ц) и (ш) позволяет связать выход кристаллической фазы и поток выпариваемого растворителя.

### 16.5.5. Кристаллизация на охлаждаемых поверхностях

При проведении фракционной кристаллизации на охлаждаемых поверхностях, как правило, наблюдаются весьма высокие градиенты температуры в разделяемой смеси. При этом кристаллы первоначально зарождаются на охлаждаемой поверхности, где достигается наибольшее переохлаждение смеси. Далее они растут, образуя на охлаждаемой поверхности компактный кристаллический слой. Чтобы исключить зарождение и рост кристаллов во всем объеме разделяемой смеси, ее обычно поддерживают в перегретом состоянии.

В результате перераспределения компонентов между фазами кристаллический слой обогащается высокоплавким компонентом. Степень разделения зависит от доли закристаллизовавшейся смеси, режима охлаждения, состава и величины перегрева смеси, конструктивных и других факторов\*.

Фракционная кристаллизация на охлаждаемых поверхностях протекает в известной мере сходно с процессом направленной кристаллизации. Отличие состоит лишь в том, что в данном процессе фронт кристаллизации перемещается в результате направленного отвода теплоты, а не принудительного движения контейнера или холодильника.

Процесс образования кристаллической фазы на охлаждаемых поверхностях по своей природе нестационарен, поэтому чаще всего он осуществляется в периодическом режиме. В отличие от массовой кристаллизации в рассматриваемом процессе не требуется отдельной стадии сепарации фаз, что яв-

---

\* Влияние различных параметров на данный процесс разделения подробно рассмотрено в [5, 6].

ляется его достоинством. Однако при кристаллизации на охлаждаемых поверхностях обычно наблюдается значительный захват маточника кристаллической фазой, что снижает эффективность разделения. Поэтому для достижения высокой степени очистки веществ от примесей часто производят многоступенчатую перекристаллизацию.

Для осуществления рассматриваемого процесса используют **барабанные кристаллизаторы с нижним питанием**. Исходную смесь загружают в ванну кристаллизатора. Образующийся на поверхности барабана кристаллический слой снимают ножом и отбирают в качестве высокоплавкой фракции. После отбора определенного количества кристаллической фазы процесс прекращают, оставшийся маточник, обогащенный низкоплавкими примесями, сливают, и процесс повторяется.

Для проведения процесса используются также **аппараты с трубчатыми охлаждаемыми элементами**. В этих аппаратах процесс кристаллизации может быть реализован как при *неподвижном состоянии кристаллизующейся смеси*, так и при *циркуляции жидкой фазы* вдоль теплообменных поверхностей.

В первом случае исходную смесь заливают в несколько перегретом виде в трубное пространство кристаллизатора, а в межтрубное подают хладагент. Кристаллизацию обычно осуществляют в режиме программированного охлаждения. В конце процесса производят слив оставшегося маточника и затем выплавляют кристаллической фазы. Иногда после частичного подплавления из аппарата выгружается суспензия, которую направляют на фильтр для ее разделения.

Во втором случае жидкая фаза в течение всего процесса кристаллизации принудительно циркулирует в замкнутом контуре. При этом поддерживается определенный ее перегрев. Это способствует образованию более плотного кристаллического слоя и повышает эффективность разделения.

Еще более высокая эффективность разделения достигается в процессе кристаллизации на охлаждаемых поверхностях при стекании по ним жидкой пленки разделяемой смеси. Дело в том, что при пленочном течении интенсифицируются процессы тепломассообмена между фазами. Кристаллизацию со *стекающей жидкой пленкой* проводят обычно в **вертикальных трубчатых аппаратах**, в которых высота труб достигает 12 м, а их число — нескольких тысяч.

Для глубокой очистки веществ от примесей часто используется *многостадийный процесс разделения*, который может осуществляться в одном или нескольких кристаллизаторах.

Принципиальная схема установки для четырехступенчатой перекристаллизации показана на рис. 16.33. Она состоит из кристаллизатора Кр, теплообменников  $T_1$  и  $T_2$ , емкостей  $E_1$  и  $E_2$ , насосов  $H_1$ ,  $H_2$  и  $H_3$ , а также сборников фракций  $C_0$ ,  $C_1 \dots C_k$ .

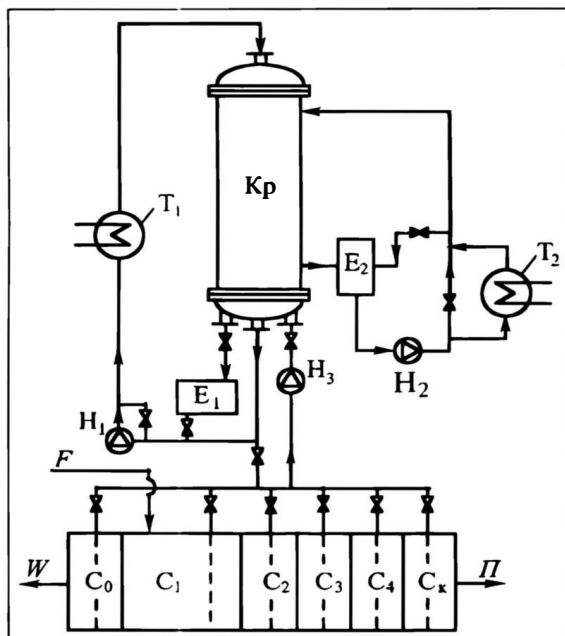


Рис. 16.33. Принципиальная схема установки для многостадийной фракционной кристаллизации со стекающей пленкой:

Кр — кристаллизатор;  $T_1$ ,  $T_2$  — теплообменники;  $E_1$ ,  $E_2$  — промежуточные емкости;  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  — насосы;  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_k$  — сборники фракций

Процесс разделения осуществляется в циклическом режиме. Исходная смесь  $F$  подается в сборник  $C_1$ , откуда она насосом  $H_1$  через кристаллизатор Кр закачивается в емкость  $E_1$ . На стадии кристаллизации разделяемая смесь непрерывно циркулирует в замкнутом контуре. При этом теплообменник  $T_1$  обеспечивает заданную температуру смеси, подаваемой в кристаллизатор. В нем смесь стекает по внутренней поверхности трубок в виде тонкой пленки. Охлаждение производится хладагентом, который непрерывно циркулирует с помощью насоса  $H_2$  через теплообменник  $T_2$  и промежуточную емкость  $E_2$ . В процессе кристаллизации температура хладагента изменяется по определенной программе. В конце процесса охлаждения оставшийся маточник сливают в сборник  $C_0$ , а кристаллическую фазу выплавляют и сливают в сборник  $C_2$ .

Выплавление кристаллической фазы можно производить двумя способами: путем нагрева теплоносителя, циркулирующего в контуре охлаждения, с помощью теплообменника  $T_2$  или путем подачи нагретой обогащенной фракции из сборника  $C_2$  насосом  $H_3$  в кристаллизатор. После расплавления кристаллической фазы полученный расплав возвращается в сборник  $C_2$ .

Аналогично осуществляется разделение и на других ступенях. При этом низкоплавкая фракция  $W$  с  $n$ -й ступени подается в сборник  $(n - 1)$ -й ступени, а высокоплавкая фракция  $\Pi$  — в сборник  $(n + 1)$ -й ступени. Цикл начинается с разделения самой низкоплавкой фракции, а заканчивается разделением наиболее высокоплавкой. При этом может быть реализована схема противоточной кристаллизации.

Расчет материальных потоков и их составов при фракционной кристаллизации на охлаждаемых поверхностях произво-

дится с использованием уравнений последовательной фракционной кристаллизации (16.33) и др.

### 16.5.6. Противоточная кристаллизация

Противоточная непрерывная фракционная кристаллизация является одним из наиболее перспективных методов разделения и очистки веществ\*. Она позволяет достигать высоких степеней разделения при значительной производительности. В настоящее время данный метод успешно используется, в частности, для промышленного разделения ряда углеводородных смесей.

Создать противоток при кристаллизации значительно труднее, чем в других процессах разделения (ректификации, абсорбции) — вследствие малой разности плотностей кристаллической и жидкой фаз: обычно их плотности различаются менее чем в 1,1—1,3 раза. Поэтому противоток фаз в кристаллизаторах чаще всего осуществляют принудительно — с помощью различных механических устройств (шнеков, поршней, скребков, вращающихся барабанов и др.) или путем использования центробежных сил.

По принципу действия противоточные кристаллизаторы можно разделить на две группы — со ступенчатым и непрерывным контактом фаз (массообменом).

Особенностью *ступенчатых кристаллизаторов* является отсутствие четко выраженных секций (зон) охлаждения и разделения. В таких аппаратах в каждой ступени происходит плавление кристаллической фазы, поступающей с предыдущей ступени, и образование новой кристаллической фазы с более высокой концентрацией высокоплавкого компонента. Ступенчатые противоточные кристаллизаторы по принципу работы аналогичны другим ступенчатым массообменным аппаратам. Примером является многоступенчатый **барабанный кристаллизатор\*\***. Каждая ступень такого аппарата снабжена охлаждающим барабаном и обогреваемой ванной. Образующиеся на барабанах кристаллические слои снимаются ножами и поступают в ванну последующей ступени, где полностью расплавляются. Между ваннами имеются переточные трубки. При этом расплав перетекает из ванны в ванну противотоком относительно движения кристаллической фазы.

Для глубокой очистки небольших количеств вещества от примесей часто используют различные шнековые кристаллизаторы периодического и непрерывного действия.

На рис. 16.34,а показана схема непрерывного **шнекового кристаллизатора** с центральным питанием. В верхней части аппа-

---

\* Более подробные сведения см. [5, 6].

\*\* Подробнее конструкции противоточных кристаллизаторов см. [5, 6].

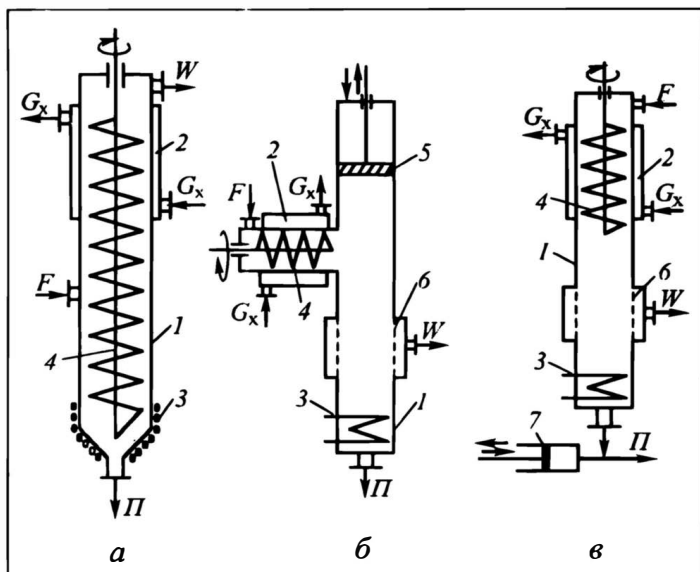


Рис. 16.34. Некоторые конструкции противоточных кристаллизаторов:

*a* — шнековый, *б* — поршневой, *в* — пульсационный;

1 — секция разделения, 2 — секция охлаждения, 3 — плавитель, 4 — шнек, 5 — поршень, 6 — фильтр, 7 — пульсатор

рата расположена секция (зона) охлаждения 2, где происходит образование кристаллической фазы (охлаждение производится хладагентом  $G_x$ ). Транспортировка кристаллов в аппарате осуществляется шнеком 4. Внизу колонны (в плавителе 3) кристаллы расплавляются. Часть получаемого расплава отбирается в виде высокоплавкого продукта  $\Pi$ , а другая часть возвращается в зону разделения, где движется противотоком к опускающимся кристаллам. Низкоплавкий продукт  $W$  выводится из верхней части колонны.

В противоточных кристаллизаторах поршневого типа (рис. 16.34, б) исходный расплав  $F$  подается первоначально в секцию охлаждения 2. Из нее образовавшаяся кристаллическая суспензия поступает в секцию разделения 1, где кристаллическая фаза перемещается к плавителю 3 с помощью поршня 5. Высокоплавкий продукт  $\Pi$  выводится из зоны плавления 3, а низкоплавкий  $W$  — через фильтр 6, расположенный в верхней части секции разделения 1.

В кристаллизаторах пульсационного типа (рис. 16.34, в) противоток фаз осуществляется благодаря пульсатору. С этой целью на линиях подвода исходной смеси и отбора продуктов разделения установлены обратные клапаны.

Поршневые и пульсационные кристаллизаторы обладают значительной производительностью (до нескольких тонн разделяемой смеси в час) и используются

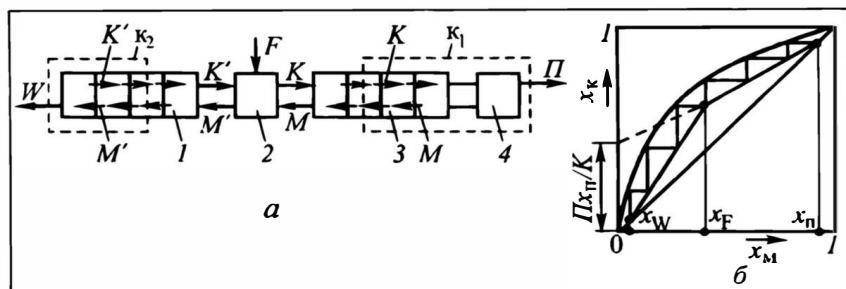


Рис. 16.35. Непрерывная противоточная кристаллизация:

*а* — схема потоков фаз, *б* — разделение смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов;

1 — секция низкоплавкого продукта, 2 — секция питания, 3 — секция высокоплавкого продукта, 4 — секция плавления

в промышленности для разделения углеводородных смесей (в частности, для выделения 99,9% *n*-ксилола из его смеси с другими изомерами). Диаметр таких аппаратов достигает 1000 мм, а высота секции противоточного массообмена — 2–6 м.

Схема потоков фаз в *многоступенчатом* кристаллизаторе показана на рис. 16.35, *а*. Весь аппарат можно разбить по длине на четыре характерные секции: низкоплавкого продукта 1, питания 2, высокоплавкого продукта 3 и плавления 4.

Исходный расплав  $F$  с концентрацией высокоплавкого компонента  $x_F$  подают в секцию питания, являющуюся одной из промежуточных ступеней аппарата. Обогащенный высокоплавким компонентом продукт  $W$  с концентрацией  $x_W$  выводят из первой секции в расплавленном виде. Обогащенная высокоплавким компонентом кристаллическая фаза  $K$  по выходе из третьей секции поступает в четвертую, где полностью расплавляется. При этом часть полученного расплава отбирается в виде конечного высокоплавкого продукта  $\Pi$  с концентрацией  $x_\Pi$ , а другая часть —  $M$  — возвращается в секцию 3 в качестве флегмы.

Рассмотрим расчет многоступенчатых противоточных кристаллизаторов применительно к разделению бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов (рис. 16.35, *б*). Запишем уравнения материального баланса для всего аппарата в целом:

для потоков фаз

$$F = \Pi + W, \quad (\text{ш})$$

для потоков высокоплавкого компонента

$$Fx_F = \Pi x_\Pi + Wx_W. \quad (\text{э})$$

При совместном решении уравнений (ш) и (э) получим выход высокоплавкого продукта:

$$\Pi = F \frac{x_F - x_W}{x_\Pi - x_W}. \quad (16.47)$$

Уравнения рабочих линий, представляющих собой геометрическое место точек сопряженных концентраций кристаллической ( $x_k$ ) и жидкой ( $x_m$ ) фаз, как и для других противоточных процессов, можно получить из уравнений материального баланса соответствующих сечений.

Для контура  $k_1$  с потоками  $K$ ,  $\Pi$  и  $M$  (см. рис. 16.35,а) уравнение материального баланса высокоплавкого компонента имеет вид

$$Kx_k = \Pi x_{\Pi} + Mx_m,$$

откуда получаем:

$$x_k = \frac{\Pi}{K} x_{\Pi} + \frac{M}{K} x_m. \quad (16.48)$$

Уравнение (16.48) описывает рабочую линию сечения высокоплавкого продукта.

Рассматривая контур  $k_2$  с потоками  $M'$ ,  $K'$  и  $W$  (см. рис. 16.35,а), имеем:

$$M'x_m = K'x_k + Wx_W,$$

откуда

$$x_k = -\frac{W}{K'} x_W + \frac{M'}{K'} x_m. \quad (16.49)$$

Зависимость (16.49) представляет собой уравнение рабочей линии сечения низкоплавкого продукта. При этом  $K'$  и  $M'$  — потоки кристаллической и жидкой фаз в данной сечении.

Заметим, что ход рабочих линий зависит от соотношения потоков фаз в отдельных ступенях и эффекта продольного перемешивания. Если массовые потоки фаз одинаковы во всех ступенях и исключено продольное перемешивание между ступенями, то рабочие линии являются прямыми.

Необходимое число ступеней разделения здесь определяется теми же методами, что и для ректификации, абсорбции и жидкостной экстракции. Проводя графические построения в диаграмме  $x_k - x_m$  (см. рис. 16.35,б), определяют необходимое число теоретических ступеней для достижения заданных концентраций продуктов разделения  $x_{\Pi}$  и  $x_W$ . Зная найденные из опыта коэффициенты эффективности разделения (КПД ступеней), находят число реальных ступеней разделения.

Противоточные кристаллизаторы с **непрерывным массообменом** (шнековые, поршневые, пульсационные) по принципу действия и в расчетном плане аналогичны насадочным и пленочным абсорбционным и ректификационным колоннам. Состав фаз по длине таких аппаратов изменяется плавно. При этом исходная смесь может подаваться либо в центральную, либо в торцевую часть кристаллизатора.

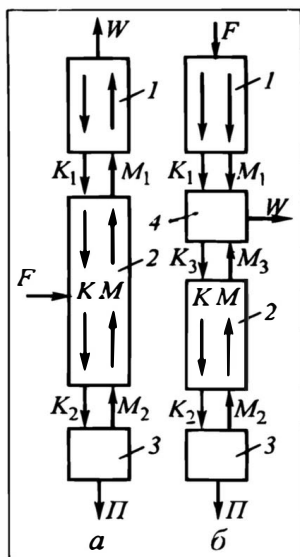


Рис. 16.36. Схема противоточной кристаллизации с непрерывным массообменом:

*а* — питание подается в центр аппарата, *б* — питание подается в торец аппарата;

1 — секция охлаждения, 2 — секция противоточного разделения, 3 — секция плавления, 4 — секция фильтрации

Аппараты с подачей питания в центральную часть (рис. 16.36, *а*) состоят из трех секций: охлаждения 1, противоточного массообмена 2 и плавления 3. Секция охлаждения обычно снабжена рубашкой для образования кристаллической фазы. Длина этой секции зависит от производительности аппарата, физико-химических свойств смеси, температуры охлаждающего агента и других факторов. Отметим, что в секции охлаждения, где происходит однократная кристаллизация, достигается дополнительный эффект разделения,

который, однако, меньше эффекта одной ступени разделения.

При питании в центральную часть колонны в секцию охлаждения из секции противоточного массообмена поступает маточник  $M_1$  с концентрацией высокоплавкого компонента  $x_{M_1}$ , а уходят из нее потоки кристаллической фазы  $K_1$  с концентрацией  $x_{K_1}$  и низкоплавкого продукта  $W$  с концентрацией  $x_W$ . Материальный баланс данной секции описывается уравнениями:

$$M_1 = K_1 + W; \quad (\text{ю})$$

$$M_1 x_{M_1} = K x_{K_1} + W x_W. \quad (\text{я})$$

Из уравнений (ю) и (я) легко найти поток кристаллической фазы, поступающий из секции охлаждения в секцию противоточного массообмена:

$$K_1 = W \frac{x_{M_1} - x_W}{x_{K_1} - x_{M_1}}. \quad (16.50)$$

Основной эффект разделения достигается в секции противоточного массообмена, длина которой зависит от требуемой степени разделения, физико-химических свойств разделяемой смеси, характера взаимодействия, скорости движения фаз и ряда других факторов\*.

Для нижней части секции массообмена справедливо уравнение рабочей линии (16.48), для верхней — уравнение (16.49).

\* Подробнее см. [5, 6].

Если процесс перекристаллизации в секции массообмена происходит в адиабатических условиях и теплоты кристаллизации обоих компонентов близки, то поток кристаллов остается неизменным по высоте секции массообмена, и рабочие линии будут прямыми. В случае неадиабатных условий потоки фаз изменяются по длине данной секции. При дополнительном подводе теплоты поток кристаллов по мере его движения в секции уменьшается, а при отводе теплоты — увеличивается. Рабочие линии в этом случае, естественно, будут кривыми.

Аппараты с подачей питания в торцевую часть (рис. 16.36,б) обычно состоят из четырех характерных секций: охлаждения 1, массообмена 2, плавления 3 и фильтрации 4. Примерами таких аппаратов могут служить пульсационные и поршневые кристаллизаторы. Исходную смесь  $F$  подают в секцию охлаждения, где она частично кристаллизуется. Образовавшаяся суспензия направляется в секцию фильтрации и там смешивается с маточником, поступающим из секции массообмена. В секции фильтрации происходит отделение кристаллической фазы от жидкой, выводимой из аппарата в качестве низкоплавкого продукта  $W$ . Из секции фильтрации кристаллическая фаза направляется в секцию массообмена, где при противотоке с жидкой фазой обогащается высокоплавким компонентом. Далее кристаллы попадают в секцию плавления, где полностью расплавляются. Как и в предыдущих случаях, часть образующегося расплава — высокоплавкий продукт  $П$  — выводится из аппарата, а часть  $M_2$  возвращается в зону массообмена в качестве флегмы.

Для аппаратов с подачей питания в торцевую часть характерно наличие только одной рабочей линии, описываемой уравнением (16.48).

Высота секции противоточного массообмена определяется теми же методами, что и для других массообменных аппаратов, — с использованием положений теории массопередачи, числа теоретических ступеней и ВЭТС, числа единиц переноса и ВЕП (см. гл. 10). Для описания процесса противоточной кристаллизации (распределения концентрации компонентов по высоте аппарата, фактора разделения) предложен ряд теоретических моделей\*.

### 16.5.7. Фракционное плавление

Известно несколько вариантов данного процесса\*, из которых наиболее часто используются однократное и последовательное фракционное плавление.

---

\* Подробно они изложены в [6].

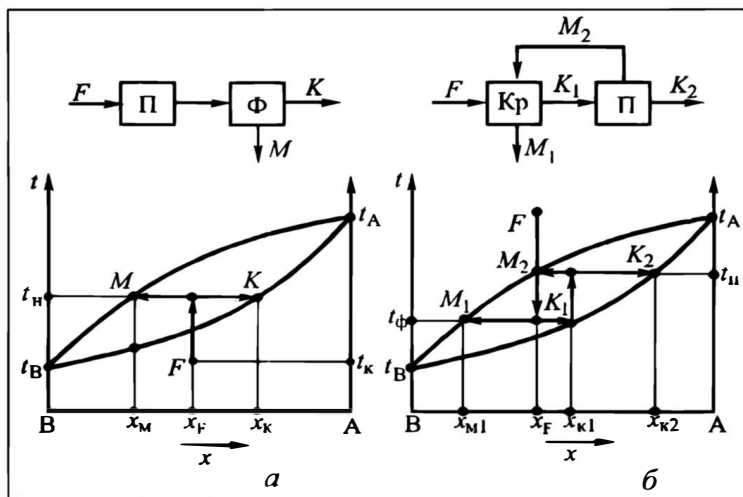


Рис. 16.37. Разделение бинарной смеси с использованием однократного фракционного плавления:

*a* — простой процесс, *б* — сочетание процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления

Процесс *однократного фракционного плавления* чаще всего проводят в вертикальных кожухотрубных теплообменниках или в емкостных аппаратах с внутренними теплообменными элементами (змеевиками, трубчатками и т.п.).

Рассмотрим данный процесс применительно к разделению бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов (рис. 16.37, *a*). Исходную смесь  $F$  с концентрацией  $x_F$  загружают в аппарат в несколько перегретом состоянии. Далее ее медленно (со скоростью  $1-5\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$ ) охлаждают до температуры  $t_k$  ниже ее полной кристаллизации. При таком режиме охлаждения на теплообменных элементах образуются сравнительно крупные кристаллы, что способствует на последующей стадии плавления образованию крупнокристаллической суспензии и более эффективному отделению маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации.

Затем образующуюся кристаллическую массу постепенно нагревают от температуры  $t_k$  до температуры фракционирования  $t_n$ , промежуточной между температурами солидуса и ликвидуса системы. При этом кристаллическая масса частично расплавляется. Полученная суспензия после некоторой выдержки (для более полного приближения к равновесию) при температуре  $t_n$  подвергается сепарации. В результате получают маточник  $M$  и кристаллическую фазу  $K$ , обогащенную высокоплавким компонентом.

Стадия сепарации  $\Phi$  может осуществляться двумя способами: без выгрузки и с выгрузкой суспензии из аппарата.

По первому варианту отделение маточника от кристаллов производится путем его свободного стекания. Для предотвращения уноса кристаллов маточником в нижней части аппарата обычно устанавливают опорную (фильтрующую) перегородку. Кристаллическую фракцию после сепарации расплавляют и спускают в соответствующий сборник.

По второму варианту суспензию выгружают из аппарата и сепарируют с помощью фильтра или фильтрующей центрифуги.

Если при проведении процесса достигается равновесие фаз и образующаяся жидкая фаза полностью отделяется от кристаллов, то выход кристаллической фракции, как и при однократной кристаллизации, можно рассчитать по уравнению (16.28). Однако в реальном процессе равновесие фаз из-за конечной продолжительности процесса достигается не всегда. Кроме того, часть образовавшегося маточника на стадии сепарации удерживается кристаллической фазой вследствие действия капиллярных и адсорбционных сил. В результате реальная степень разделения оказывается ниже теоретической. Степень приближения к последней можно оценить с помощью коэффициента эффективности разделения  $E$ , определяемого опытным путем. Зная  $E$ , выход кристаллической фракции можно рассчитать по уравнению (16.32).

Для повышения разделяющей способности процесса однократное фракционированное плавление иногда используют в комбинации с обычной фракционной кристаллизацией (рис. 16.37,б). При этом первоначально проводят стадию фракционной кристаллизации Кр исходной смеси  $F$ , в результате которой получают маточник  $M_1$  и кристаллическую фазу  $K_1$ . Маточник  $M_1$  отбирают в качестве низкоплавкого продукта, а кристаллическую фазу  $K_1$  направляют на стадию фракционного плавления П. При фракционном плавлении получают кристаллическую фракцию  $K_2$ , которую отбирают в качестве высокоплавкого продукта, а маточник  $M_2$  возвращают в кристаллизатор Кр, присоединяя к исходной смеси  $F$ .

При *последовательном фракционном плавлении* исходную смесь  $F$ , как и при однократном процессе, первоначально медленно охлаждают до ее полной кристаллизации (рис. 16.38,а), а затем медленно нагревают. Часть кристаллической фазы (преимущественно низкоплавкого компонента) плавится и отделяется от остающихся кристаллов. При этом, естественно, постепенно возрастает концентрация высокоплавкого компонента — как в кристаллической, так и в жидкой фазах. В ходе равновесного процесса состав кристаллической фазы изменяется по линии солидуса от исходной концентрации  $x_F$  до конечной  $x_K$  (участок  $ab$ ), а состав жидкой фазы — по линии ликвидуса от начальной концентрации образующегося маточника  $x_{MF}$  до конечной  $x_M$  (участок  $cd$ ).

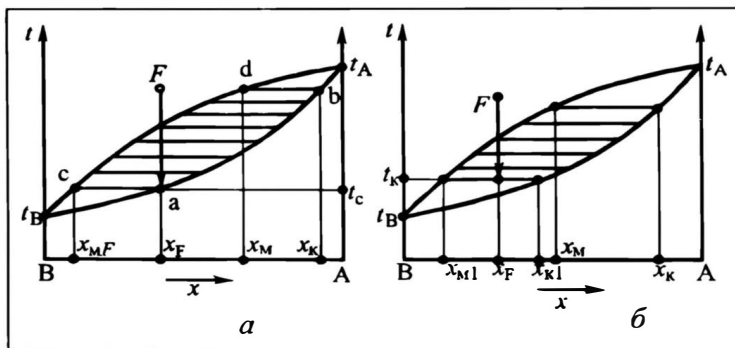


Рис. 16.38. Разделение бинарной смеси методом последовательного фракционного плавления при полном (а) и частичном (б) отверждении исходной смеси

Теоретически при последовательном фракционном плавлении можно получить в конце процесса сколь угодно чистый высокоплавкий компонент, но с очень малым выходом, так как по мере удаления жидкой фазы масса оставшихся кристаллов постепенно уменьшается. На практике обычно процесс прекращают после достижения заданного обогащения кристаллической фазы высокоплавким компонентом.

В ряде случаев исходную смесь первоначально подвергают лишь частичной кристаллизации (рис. 16.38, б) путем охлаждения до некоторой температуры  $t_K$ , лежащей между точками ликвидуса и солидуса исходной смеси. В результате образуются твердая фаза состава  $x_{K1}$  и жидкая фаза состава  $x_{M1}$ . После слива первичного маточника процесс разделения протекает так же, как в предыдущем варианте. Фракционное плавление с частичным отверждением исходной смеси позволяет несколько сократить общую продолжительность процесса разделения, но при этом выход очищенного продукта снижается по сравнению с фракционным плавлением при полном отверждении исходной смеси.

Последовательное фракционное плавление, как и однократный процесс, проводят в аппаратах с развитой теплообменной поверхностью. На рис. 16.39 приведена схема установки, используемой для промышленной очистки ряда органических веществ (нафталина, бензола, дихлорбензолов и др.). Исходную смесь  $F$  в несколько перегретом состоянии заливают в емкостный кристаллизатор 1, снабженный ребристыми охлаждающими элементами, и медленно охлаждают хладагентом, циркулирующим в охлаждающем контуре. По достижении заданной конечной температуры смесь выдерживают 1–2 ч. После этого начинают медленный нагрев системы, в процессе которого осуществляют отбор образующихся жидких фракций. По достижении заданного состава кристаллической фазы производят быстрое ее выплавление. Затем процесс повторяется.

Скорость охлаждения и нагрева в промышленных установках обычно составляет 1–3 °C/ч. Объемы промышленных аппаратов достигают 40 м<sup>3</sup>.

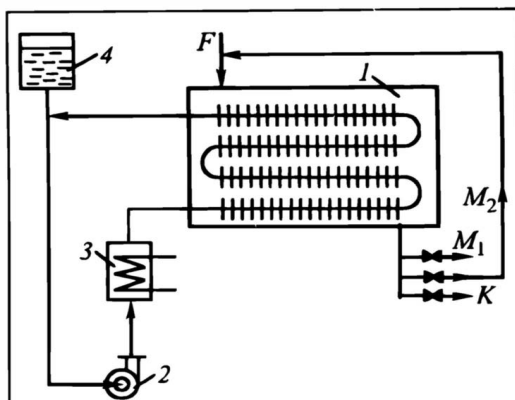


Рис.16.39. Схема установки для разделения смесей методом последовательного фракционного плавления:

1 — кристаллизатор, 2 — насос, 3 — теплообменник, 4 — буферная емкость

Обычно выплавляемые жидкие фракции разделяют на три части. Первая  $M_1$ , наиболее обедненная высокоплавким компонентом, выводится из системы как низкоплавкий продукт. Промежуточная фракция  $M_2$  возвращается на повторное разделение. Последняя фракция  $K$  отбирается в качестве высокоплавкого продукта.

Достоинства процесса фракционного плавления — простота аппаратного оформления, герметичность оборудования, возможность полной автоматизации процесса. К недостаткам можно отнести большую длительность процесса.

Соотношение между массами образующихся фаз и их составами при последовательном фракционном плавлении можно выразить с помощью дифференциального уравнения материального баланса по высокоплавкому компоненту:

$$-x_M dM = d(x_K K) . \quad (aa)$$

Учитывая, что изменение массы кристаллической фазы  $dK = -dM$ , из (aa) имеем:

$$\frac{dK}{K} = -\frac{dx_K}{x_K - x_M} . \quad (ab)$$

Интегрируя последнее выражение в пределах от  $F$  до  $K$  и от  $x_F$  до  $x_K$ , находим:

$$\ln \frac{K}{F} = -\int_{x_F}^{x_K} \frac{dx_K}{x_K - x_M} . \quad (16.51)$$

В общем случае уравнение (16.51) решается численными методами с использованием линий ликвидуса и солидуса. Если же известна функциональная связь между  $x_K$  и  $x_M$ , то иногда возможно его аналитическое решение.

Для случая, когда концентрации  $x_K$  и  $x_M$  связаны между собой выражением (16.34), при решении уравнения (16.51) получается зависимость

$$x_K = 1 - (1 - x_F) \left( \frac{K}{F} \right)^{(1-m)/m}, \quad (16.52)$$

где  $m$  — коэффициент распределения.

### 16.5.8. Направленная кристаллизация

Направленную кристаллизацию широко используют для глубокой очистки небольших количеств вещества от примесей. Обычно процесс осуществляется в вертикальных или горизонтальных контейнерах (рис. 16.40, а, б). В ходе процесса контейнер 1 с исходным расплавом медленно перемещают из зоны нагрева 2 в зону охлаждения 3. На границе этих зон происходит процесс кристаллизации, фронт которой в контейнере перемещается со скоростью его движения.

В процессе направленной кристаллизации (рис. 16.41, а) происходит перераспределение компонентов (примесей) по длине образца (рис. 16.41, б). Если при этом коэффициент распределения  $m \equiv x_K/x_M < 1$ , то в начале образца будет происходить понижение концентрации примеси в кристаллической фазе  $x_K$  по отношению к исходной концентрации  $x_F$ , а в конце образца концентрация  $x_K$  будет больше  $x_F$ . При  $m > 1$  наблюдается обратная картина (рис. 16.41, в).

После окончания процесса кристаллизации очищенная часть образца отделяется, а оставшаяся подвергается повторной очистке. Скорость движения контейнера имеет порядок  $10^{-3} - 10^{-2}$  мм/с.

Конструкции контейнеров (см. рис. 16.40, в) весьма разнообразны. Вертикальные контейнеры обычно имеют круглое сечение диаметром от 5 до 30 мм. Горизонтальные контейнеры выполняются в виде лодочек с различной формой поперечного сечения. Материал контейнера зависит от свойств очищаемого вещества. При очистке органических веществ обычно используют термостойкое стекло или кварц, при очистке тугоплавких веществ — графит и керамику.

Для расчета процесса направленной кристаллизации можно использовать уравнение (16.33), полученное для последовательной кристаллизации.

Пусть поперечное сечение образца  $f$  не изменяется по его длине; тогда  $M = f l_M \rho_M$ ,  $F = f l_F \rho_F$ , где  $l_F$  — длина образца,  $l_M$  — длина зоны расплава,  $\rho_F$  и  $\rho_M$  — плотности исходной смеси и расплава  $M$  соответственно. Если принять  $\rho_F \approx \rho_M$ , то в этом случае уравнение (16.33) примет вид:

$$\ln \frac{l_M}{l_F} = \int_{x_F}^{x_M} \frac{dx_M}{x_K - x_M}. \quad (16.53)$$

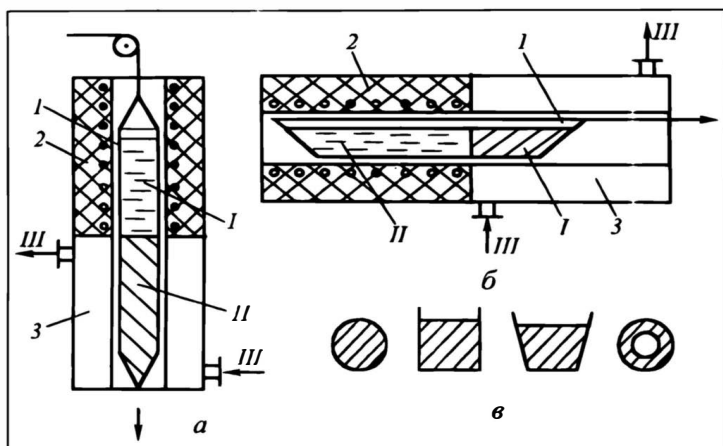


Рис.16.40. Схема аппаратов направленной кристаллизации:  
 а — вертикальный, б — горизонтальный, в — сечения контейнеров;  
 1 — контейнер, 2 — зона нагрева, 3 — зона охлаждения;  
 I — расплав, II — кристаллическая фаза, III — хладагент

Если для области малых значений  $x_K$  и  $x_M$  принять  $x_K = mx_M$ , то при решении (16.53) легко получается зависимость, описывающая распределение примеси в кристаллической фазе при направленной кристаллизации:

$$x_K = mx_F \left( \frac{l_M}{l_n} \right)^{m-1}. \quad (16.54)$$

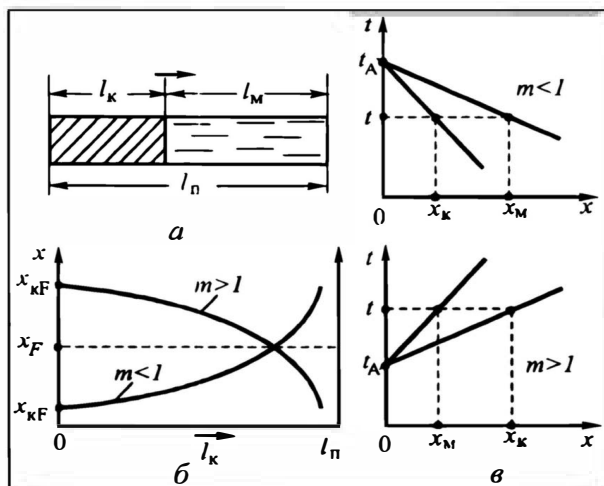


Рис.16.41. Процесс направленной кристаллизации:

а — схема процесса, б — распределение примеси по длине образца в кристаллической фазе, в — участки диаграмм фазового равновесия в области малых концентраций при  $m < 1$  и  $m > 1$

### 16.5.9. Зонная плавка

Зонная плавка\*, как и направленная кристаллизация, применяется в основном для глубокой очистки различных веществ от примесей. Процесс производится в удлиненных контейнерах, медленнодвигающихся вдоль одного или нескольких нагревателей, с помощью которых в предварительно закристаллизовавшемся образце создаются расплавленные зоны (рис. 16.42, а). В некоторых установках производят перемещение нагревателей вдоль неподвижного контейнера. Скорость перемещения зон обычно составляет  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  мм/с. Контейнеры для зонной плавки по своей конструкции аналогичны контейнерам для направленной кристаллизации.

При движении расплавленной зоны происходит перераспределение примесей (компонентов) по длине образца. Если коэффициент распределения  $m < 1$ , то примесь переходит в расплавленную зону и переносится с ней в конец образца (рис. 16.42, б). При  $m > 1$  примесь концентрируется в начале слитка. Распределение примеси вдоль образца зависит от числа прохода зон  $n$ : с увеличением  $n$  степень разделения (градиент концентрации) возрастает.

Рассмотрим распределение примеси по длине образца площадью поперечного сечения  $f$  после одного прохода расплавленной зоны длиной  $l_3$  (см. рис. 16.42, а). Если исходный расплав (образец) имел концентрацию  $x_F$ , то при перемещении зоны за бесконечно малое время  $dt$  на длину  $dl$  в расплавленную зону поступает примесь в количестве  $x_F f dl$ . Часть этой примеси  $l_3 f dx_M$  остается в зоне, а другая часть  $x_K f dl$  переходит во вновь образующуюся кристаллическую фазу. В результате имеем следующее уравнение материального баланса:

$$-x_K f dl = l_3 f dx_M - x_F f dl. \quad (\text{ав})$$

Проинтегрируем уравнение (ав) в пределах изменения длины прохода от 0 до текущего значения  $l$  и концентрации примеси в расплаве — от  $x_F$  до  $x_M$ :

$$\int_0^l \frac{dl}{l_3} = - \int_{x_F}^{x_M} \frac{dx_M}{x_K - x_F}. \quad (\text{ар})$$

Если принять, что в процессе разделения устанавливается равновесие и в расплавленной зоне расплав полностью перемешан, то концентрацию кристаллической фазы можно представить как

$$x_K = mx_M. \quad (\text{ад})$$

Тогда при интегрировании уравнения (ар) приходим к закономерности изменения концентрации примеси в зоне в про-

\* Более подробные сведения об аппаратном оформлении данного процесса и методах его расчета содержатся в [3, 4, 6, 15].

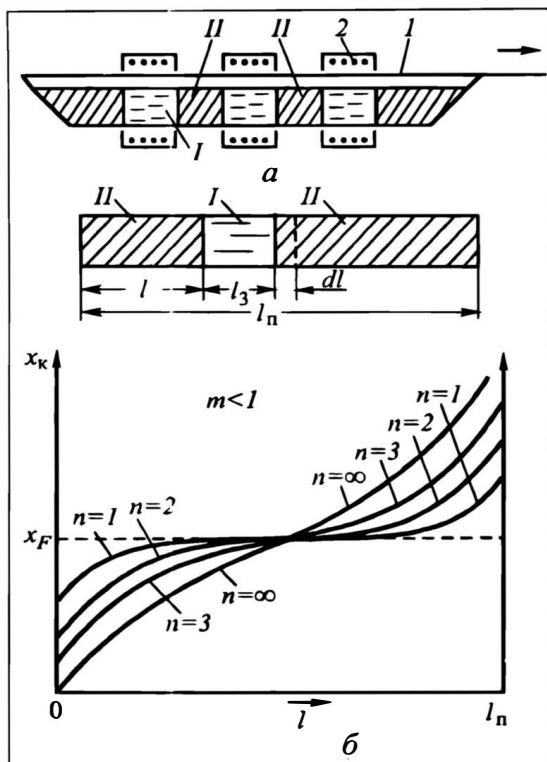


Рис. 16.42. Очистка вещества зонной плавкой:

*a* — схема процесса, *б* — распределение концентраций примеси по длине образца при различном числе проходов зон *n*;

*1* — контейнер, *2* — нагреватели;

*I* — расплавленные зоны, *II* — кристаллическая фаза

цессе ее перемещения по координате *l*:

$$x_m = \frac{x_F}{m} \left[ 1 - (1 - m) \exp\left(-m \frac{l}{l_3}\right) \right]. \quad (16.55)$$

Подставляя значение  $x_m$  из (16.55) в уравнение (ад), получаем зависимость, описывающую распределение примеси вдоль кристаллического образца при одном проходе зоны:

$$x_k = x_F \left[ 1 - (1 - m) \exp\left(-m \frac{l}{l_3}\right) \right]. \quad (16.56)$$

Методика расчета процесса при нескольких проходах зон описана в специальной литературе\*.

\* См., например, [3, 15].

Достоинство зонной плавки состоит в высокой степени очистки и относительной простоте метода, недостаток — в низкой производительности.

## 16.6. СХЕМЫ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для получения продуктов высокой чистоты или для достижения заданной степени извлечения целевого компонента одной стадии кристаллизации часто оказывается недостаточно. В этих случаях применяют многоступенчатую перекристаллизацию\* без использования или с использованием растворителей.

### 16.6.1. Перекристаллизация без использования растворителей

В данном случае разделение производят путем многократной перекристаллизации вещества из расплавленного состояния. Наиболее простыми вариантами такого разделения являются последовательная перекристаллизация по линии маточника или то же — по линии кристаллической фазы.

*Перекристаллизация по линии маточника* применяется для увеличения степени извлечения целевого компонента из конечного маточника. В этом случае (рис. 16.43) исходная смесь  $F$  поступает в кристаллизатор первой ступени, где получается кристаллическая фракция  $K_1$  и маточник  $M_1$ . Последний подвергается вторичной кристаллизации во второй ступени. При этом образуются маточник  $M_2$  и кристаллическая фаза  $K_2$ . Маточник  $M_2$  подвергается последующей перекристаллизации. При наличии  $n$  ступеней получается  $n$  кристаллических фракций и один конечный маточник  $M_n$ , как правило, с низким содержанием высокоплавкого компонента. Рассматриваемая схема перекристаллизации часто применяется для разделения эвтектикообразующих смесей с полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии, когда однократный процесс фракционирования затруднен из-за высокого содержания твердой фазы в образующейся суспензии.

Для получения кристаллической фазы высокой чистоты применяется последовательная *перекристаллизация по линии кристаллов* с отбором маточников после каждой ступени. В результате такого разделения в  $n$  ступенях получается  $n$  маточников различного состава и одна кристаллическая фаза, существенно обогащенная высокоплавким компонентом.

Недостатком описанных выше схем перекристаллизации является получение при их реализации целого ряда промежуточ-

---

\* Более подробные сведения о различных вариантах перекристаллизации содержатся в [2, 4, 8].

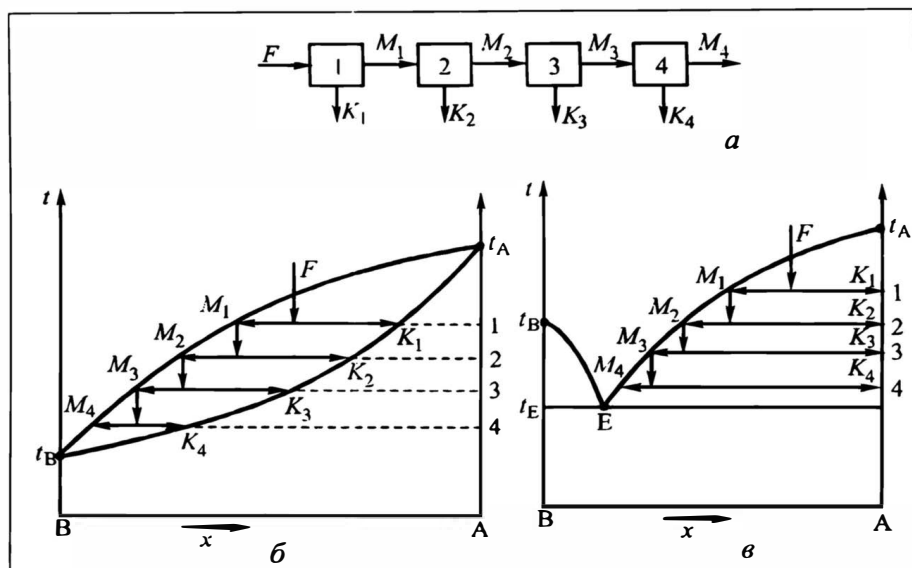


Рис. 16.43. Последовательная перекристаллизация по линии маточника:  
 а — схема процесса; б, в — разделение бинарной смеси с неограниченной растворимостью (б) и полной нерастворимостью (в) компонентов в твердом состоянии;  
 1 — 4 — ступени кристаллизации

ных кристаллических или жидких фракций различного состава. Этого можно избежать при использовании схем **перекристаллизации с рециркуляцией фаз**.

В случае многократной перекристаллизации маточника с **рециркуляцией кристаллической фазы** маточник последовательно проходит через все ступени (рис. 16.44). Кристаллическая фаза из первой ступени  $K_1$  выводится в виде готового продукта; кристаллы из второй ступени после их расплавления возвращаются в первую ступень, из третьей — во вторую и т.д. В результате такой перекристаллизации получают одну кристаллическую фазу, обогащенную высокоплавким компонентом, и один маточник, обогащенный низкоплавким компонентом.

При низком содержании высокоплавкого компонента в исходной смеси целесообразно применять схему многократной перекристаллизации с **рециркуляцией маточника**. Эта схема особенно выгодна, когда в первой ступени достигается требуемая степень очистки маточника от высокоплавкого компонента, но необходимо повысить содержание этого компонента в кристаллической фазе.

При необходимости одновременного получения обоих компонентов смеси в чистом виде выгодно применять схему **противоточной многоступенчатой перекристаллизации** (рис. 16.45). Здесь исходная смесь подается в одну из промежуточных ступеней.

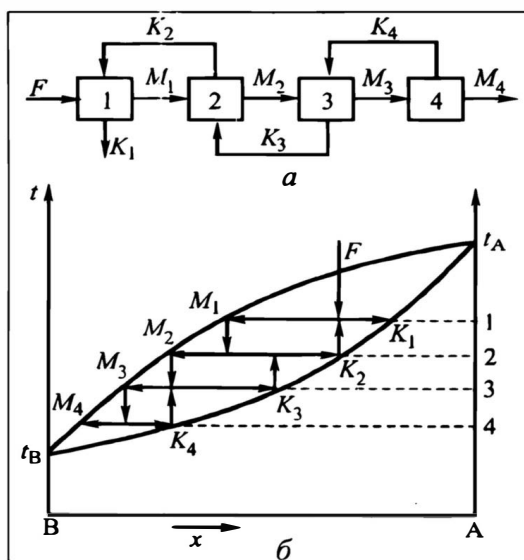


Рис. 16.44. Многоступенчатая перекристаллизация маточника с рециркуляцией кристаллической фазы:

$a$  — схема процесса,  $b$  — разделение смеси с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;

1 — 4 — ступени кристаллизации

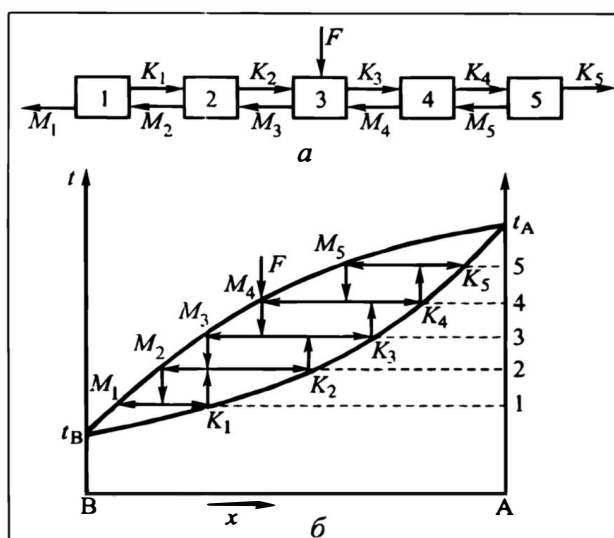


Рис. 16.45. Многоступенчатая противоточная перекристаллизация:

$a$  — схема процесса,  $b$  — разделение смеси с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;

1 — 5 — ступени кристаллизации

пений, кристаллическая фракция выводится с одного конца, а жидкая фракция (маточник  $M_1$ ) — с противоположного. В ряде случаев для повышения эффективности разделения противоточную перекристаллизацию проводят с частичным возвратом той или иной фракции в виде флегмы. Такой возврат позволяет регулировать потоки фаз в ступенях разделения, а также существенно повысить эффективность разделения.

### 16.6.2. Перекристаллизация с использованием растворителей

Разделение веществ с использованием растворителей проводят путем однократной или многократной перекристаллизации.

**Однократная перекристаллизация** используется, когда за один акт кристаллизации достигается требуемая степень очистки вещества. Наиболее простой здесь является схема однократной перекристаллизации без возврата маточника (рис. 16.46, *а*). Исходное вещество  $F$  на стадии растворения  $H$  смешивается с растворителем  $P$ . Полученный раствор  $N$  подается на кристаллизацию, в результате которой образуются кристаллический продукт  $K$  и маточник  $M$ . Недостаток такой схемы — большие потери вещества с маточником.

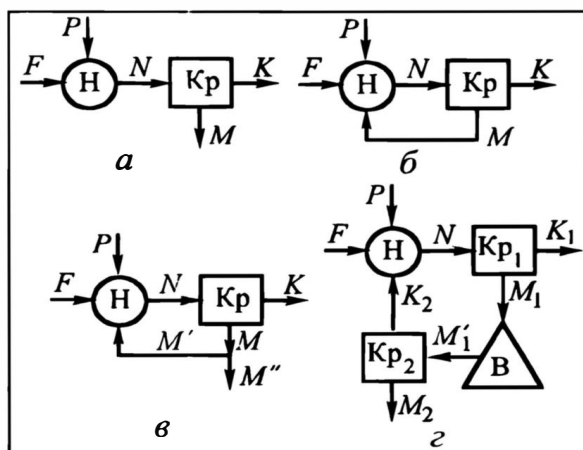


Рис. 16.46. Схемы однократной кристаллизации с использованием растворителя: *а* — без возврата маточника; *б*, *в* — с полным и частичным возвратом маточника соответственно, *г* — с упариванием маточника;

$H$ ,  $Kp$ ,  $B$  — стадии растворения, кристаллизации и выпаривания соответственно

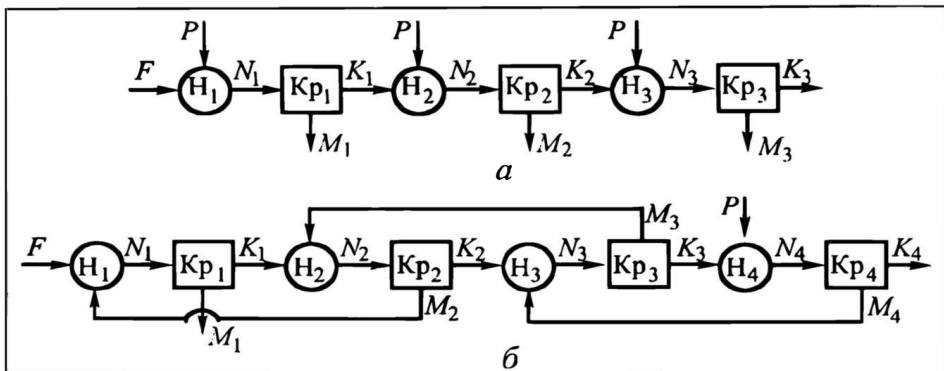


Рис. 16.47. Схемы многократной перекристаллизации с использованием растворителя:

*а* — без возврата маточника, *б* — с возвратом маточника на предыдущую ступень

Если содержание примесей в маточнике невелико, то после первой кристаллизации он может быть возвращен в процесс для растворения исходного вещества (рис. 16.46,б). Такая операция может быть повторена несколько раз, пока концентрация примеси в маточнике не повысится до предельно допустимой величины. Далее в установку подается новая порция свежего растворителя. Эта схема позволяет сократить расход растворителя и потери вещества с маточником. Если примесь быстро накапливается в маточнике, то применяют схему с *частичным возвратом маточника* (рис. 16.46,в).

Еще более экономичной является схема с *частичным упариванием маточника*  $M_1$  и повторной кристаллизацией упаренного раствора  $M_1'$  (рис. 16.46,г). При этом кристаллы  $K_2$ , полученные после вторичной кристаллизации, присоединяются к исходному веществу  $F$ .

**Многократная кристаллизация** используется для повышения степени очистки вещества от примесей. Применяются различные схемы многократной перекристаллизации, из которых наиболее простой является схема последовательной перекристаллизации *без возврата маточника* (рис. 16.47,а). Здесь на каждой ступени перекристаллизации применяется чистый растворитель. При этом получается один очищенный кристаллический продукт  $K_n$  (в приведенном примере  $n = 3$ ) и несколько маточников различного состава. Рассматриваемая схема обычно характеризуется невысоким выходом очищенного продукта  $K_n$  и большими затратами на регенерацию растворителя.

Более выгодны схемы с *рециркуляцией потоков*. Так, в схеме, показанной на рис. 16.47,б, чистый растворитель используется лишь на последней ступени перекристаллизации. Исходное вещество  $F$  растворяется в маточнике второй ступени  $M_2$ , кристаллическая фаза первой ступени  $K_1$  — в маточнике третьей ступени  $M_3$  и т.д. В результате получают очищенный кристаллический продукт  $K_n$  и маточник  $M_1$ , обогащенный примесями.

## ЛИТЕРАТУРА к главе 16

1. *Аносов В.Я., Погодин С.А.* Основные начала физико-химического анализа. М.: АН СССР, 1947. 876 с.
2. *Бэмфорд А.В.* Промышленная кристаллизация: Пер. с англ. / Под ред. Л.Н. Матусевича. М.: Химия, 1969. 240 с.
3. *Вигдорович В.Н., Вольян А.Е., Курдюмов Г.М.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
4. *Вильке К.Т.* Методы выращивания кристаллов: Пер. с нем. / Под ред. Т.Г. Петрова. Л.: Недра, 1968. 424 с.
5. *Гельперин Н.И., Носов Г.А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М.: Химия, 1975. 352 с.
6. *Гельперин Н.И., Носов Г.А.* Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 303 с.
7. *Захаров А.М.* Диаграммы состояний четверных систем. М.: Металлургия, 1964. 240 с.
8. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 368 с.
9. *Кидяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 134 с.
10. *Маллин Д.У.* Кристаллизация: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Вигдоровича. М.: Металлургия, 1965. 342 с.
11. *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
12. *Пап Л.* Концентрирование вымораживанием: Пер. с венгр. / Под ред. О.Г. Комякова. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 96 с.
13. *Петров Д.А.* Тройные системы. М.: АН СССР, 1953. 315 с.
14. *Пономаренко В.Г., Ткаченко К.П., Курлянд Ю.А.* Кристаллизация в псевдооживленном слое. Киев: Техника, 1972. 131 с.
15. *Пфанн В.* Зонная плавка: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Вигдоровича. М.: Мир, 1970. 366 с.
16. *Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д.* Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984. 232 с.

17. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. М.: АН СССР, 1945. 430 с.
18. *Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 344 с.
19. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов: Пер. с англ. / Под ред. Н.Н. Шефталя. М.: ИЛ, 1961. 212 с.
20. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции: Пер. с нем. / Под ред. Л.И. Седова. М.: Наука, 1977. 343 с.

# РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях широко используется в химической и родственных ей отраслях промышленности (металлургической, пищевой, текстильной, фармацевтической и др.). Чаще всего он предшествует проведению других технологических процессов.

## 17.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Известны\* три варианта процесса растворения: полное, частичное и химическое.

При **полном растворении** исходное твердое вещество полностью переходит в растворенное состояние. При этом получают однородный жидкий раствор вещества в том или ином растворителе.

В результате **частичного растворения** получается гетерогенная смесь, состоящая из жидкого раствора и остатков твердого вещества. Частичное растворение обычно применяют для *избирательного (селективного)* извлечения из твердых смесей одного или нескольких компонентов. Часто данный процесс называют еще **выщелачиванием**, или **экстракцией в системе твердое тело — жидкость**. Здесь наряду с раствором (экстрактом) получают твердый остаток, который называют *рафинатом*, или *нижним продуктом*. Экстракт также часто называют *верхним продуктом*.

При **химическом растворении** все вещество или какие-то его компоненты вступают в химическое взаимодействие с растворителем (жидким реагентом), в результате чего образуются продукты, которые могут полностью или частично растворяться в жидкой фазе. Химическое растворение нередко сопровождается выделением газообразных продуктов химической реакции.

**Растворяемое вещество** может представлять собой индивидуальный компонент, бинарную или многокомпонентную смесь твердых веществ. При этом оно может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Бинарные и многокомпо-

\* Более полная информация о процессе растворения содержится в [1, 2, 4—6].

нентные твердые вещества нередко представляют собой механическую смесь кристаллов отдельных компонентов. Такие системы часто образуются при кристаллизации смесей, компоненты которых не образуют твердых растворов (см. разд.16.2). Исходное растворимое вещество может также представлять собой твердый раствор двух или нескольких компонентов. Иногда твердые вещества состоят из компонентов, одни из которых растворимы, а другие нерастворимы в выбранном растворителе. Иногда такие вещества содержат некоторое количество жидкой фазы. Наконец, исходное вещество может представлять собой смесь кристаллической фазы одного компонента с аморфной фазой другого компонента.

Однокомпонентные твердые вещества обычно имеют однородную структуру, многокомпонентные же обладают большим разнообразием структур образующих их фаз. При этом твердые фазы могут быть достаточно равномерно распределены по объему вещества в виде отдельных дисперсных включений примерно одинаковых размеров. Часто одна фаза образует дендритный скелет, между ветвями которого располагаются другие твердые фазы. Иногда твердое вещество имеет анизотропное (слоистое) строение.

Структура твердых тел и размеры дисперсных включений отдельных фаз оказывают существенное влияние на кинетику процесса растворения. Скорость растворения сильно зависит также от размера твердых частиц исходного вещества. Учитывая это, твердые вещества обычно подают на стадию растворения в раздробленном виде. Это увеличивает межфазную поверхность контакта твердого вещества с растворителем и значительно ускоряет процесс растворения.

В качестве **растворителей** (экстрагентов) обычно используют низкоплавкие индивидуальные вещества (воду, спирты, кетоны, кислоты и др.) или различные жидкие смеси веществ (например, водные растворы неорганических или органических кислот, щелочей, спиртов, нефтяные фракции и др.).

К растворителям твердых веществ предъявляются примерно такие же требования, как и к экстрагентам в процессе жидкостной экстракции (см. разд. 13.4). Они должны обеспечивать хорошую растворимость, обладать низкой вязкостью, доступностью и дешевизной, нетоксичностью, легкостью их регенерации. При частичном растворении (выщелачивании) растворитель кроме этого должен обеспечивать высокую селективность разделения. Обычно подбор растворителей производится опытным путем.

Полное растворение твердых веществ возможно при выполнении следующих двух основных условий:

—отсутствие в исходном веществе компонентов, нерастворимых в использованном растворителе;

— достаточный расход растворителя — такой, чтобы все вещество могло раствориться при выбранной температуре проведения процесса.

Частичное растворение твердых веществ имеет место, когда указанные выше условия не выполняются. Обычно частичное растворение состоит из двух стадий (операций): **растворения** и **сепарации**, т.е. отделения остатка твердой фазы от полученного раствора. Здесь, как и при фракционной кристаллизации, на стадии сепарации не удается полностью отделить полученный раствор от твердой фазы. Захват раствора твердой фазой происходит за счет действия капиллярных и адсорбционных сил.

Стадию сепарации производят с использованием процессов отстаивания, фильтрации, центрифугирования, а иногда и путем отжатия твердого остатка с помощью специальных прессующих устройств. Заметим, что на общую эффективность процесса выщелачивания могут сильно влиять режимы работы сепарирующего оборудования. Для количественной характеристики стадии сепарации можно использовать коэффициент захвата раствора твердой фазой (см. разд. 16.5.1). Величина этого коэффициента зависит от способа сепарации и ее режимов. Для извлечения из твердой фазы захваченного раствора иногда ее промывают чистым растворителем или какой-либо другой жидкостью, которая вытесняет захваченный раствор из пор твердого остатка.

Процессы полного и частичного растворения твердых веществ нередко совмещают с процессами дробления, растирания, кипения и др.

При осуществлении процессов растворения и выщелачивания часто возникает задача **регенерации растворителей**. Ее решают так же, как и в процессе жидкостной экстракции (см. гл. 13), применяя процессы выпаривания, ректификации, кристаллизации, ионообмена и др. Часто возникает также задача извлечения растворителей из твердых остатков. Здесь используют сушку твердых остатков или отпаривание с последующим улавливанием образующихся паров растворителя.

## 17.2. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

Для проведения процессов полного и частичного растворения используют аппараты разнообразной конструкции\*. При этом они должны по возможности удовлетворять следующим основным требованиям:

— обеспечивать высокую степень извлечения целевых компонентов;

---

\* Более подробные сведения об аппаратурном оформлении процессов растворения см. [2].

- обеспечивать максимально высокую концентрацию получаемого раствора;
- обладать высокой удельной производительностью;
- характеризоваться низкими удельными затратами энергии.

По принципу действия все аппараты-растворители можно разделить на аппараты периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

В аппаратах *периодического действия* процесс растворения обычно состоит из ряда последовательных операций: загрузки исходного вещества и экстрагента, растворения вещества, отделения раствора от нерастворенного остатка, выгрузки раствора и остатка, подготовки аппарата к следующему циклу. Периодическое растворение обычно используют в малотоннажных производствах при значительном ассортименте растворяемых веществ.

В простейшем случае растворение можно производить в **полых емкостных аппаратах**, куда загружают измельченный твердый материал и заливают растворитель. После определенной выдержки производят слив раствора и выгрузку твердого остатка. Такой процесс используют, например, для извлечения ценных компонентов из различного растительного сырья. В литературе этот процесс часто называют еще *настаиванием*. Однако данный процесс отличается малой эффективностью.

Для повышения скорости процесс растворения часто осуществляют в **емкостных аппаратах с механическим или пневматическим перемешиванием**.

На рис. 17.1,а показан емкостной аппарат с *лопастной мешалкой 3*. Исходный материал *I* и растворитель *II* загружаются через штуцеры в крышке аппарата. После растворения раствор вместе с остатками нерастворившейся твердой фазы выгружается через спускной штуцер в днище аппарата. Для поддержания определенного температурного режима аппарат снабжают греющей рубашкой *2*. В таких аппаратах могут также размещать пропеллерные, турбинные и другие мешалки. Иногда для интенсификации процесса растворения на внутренней поверхности емкостных аппаратов располагают ребра или специальные направляющие насадки.

Интенсифицировать процесс растворения твердых веществ в емкостных аппаратах можно и путем возбуждения в жидкой фазе колебаний или пульсаций различной частоты и амплитуды. Это достигается с помощью различных вибромешалок, пневматических и акустических пульсаторов, вибраторов и т.п.

Ускорить процесс растворения можно также, организовав внутренние или внешние контуры циркуляции суспензии. На рис.17.1,б показан емкостной аппарат с внешним контуром циркуляции суспензии, в который включен *центробежный насос 4*.

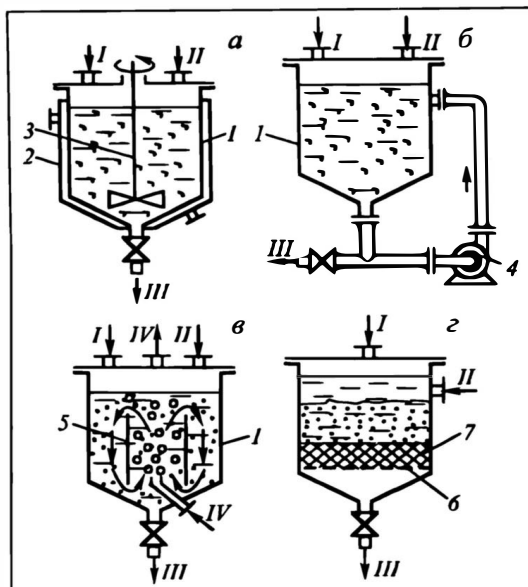


Рис.17.1. Схемы емкостных растворителей периодического действия:

*а* — с механической мешалкой, *б* — с внешним контуром циркуляции, *в* — с внутренней пневматической циркуляцией суспензии, *г* — с фильтрацией через неподвижный слой растворяемого вещества;

*1* — корпус аппарата, *2* — греющая рубашка, *3* — мешалка, *4* — насос, *5* — циркуляционная труба, *б* — опорная решетка, *7* — слой инертной насадки;

*I* — исходное вещество, *II* — растворитель, *III* — конечная суспензия, *IV* — воздух

Внутреннюю циркуляцию суспензии можно реализовать с помощью *эрлифта* (рис.17.1, *в*). При этом в аппарате обычно размещают внутреннюю циркуляционную трубу *5*, в нижнюю часть которой подают воздух *IV*. Циркуляция суспензии происходит за счет разности плотностей гетерогенных систем в циркуляционной трубе и в кольцевом зазоре между корпусом аппарата *1* и циркуляционной трубой. Интенсивность циркуляции здесь зависит прежде всего от расхода воздуха, высоты трубы и эффективной вязкости суспензии.

Периодическое растворение иногда производят в автоклавах *под избыточным давлением*. Это позволяет поднять температуру процесса, что ускоряет растворение, способствует получению более концентрированных растворов и снижает потери растворителя из-за подавления его кипения.

Для растворения веществ в вязких жидкостях используются периодические аппараты с одной или двумя лопастными (ленточными) мешалками. Конструкции таких растворителей напоминают бетономешалки.

Большинство растворителей периодического действия относятся к аппаратам *идеального* (полного) *перемешивания*. При

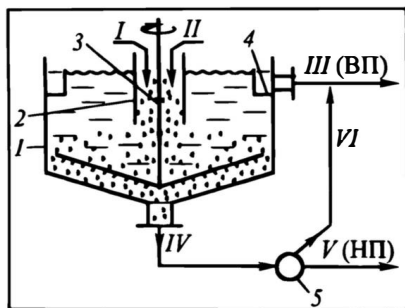


Рис. 17.2. Экстрактор-отстойник для процессов выщелачивания:

1 — корпус, 2 — загрузочная труба, 3 — гребковая мешалка, 4 — приемный карман, 5 — сепаратор фаз;

I — исходный материал, II — растворитель, III — раствор (экстракт), IV — пульпа (сгушенная суспензия), V — твердый остаток (рафинат), VI — отделенный раствор.

этом движущая сила (примерно постоянная по объему рабочей зоны) постепенно изменяется в ходе процесса растворения.

На рис. 17.1,2 показан емкостной аппарат-растворитель *по типу непрерывного действия*, в котором процесс растворения происходит при фильтрации раствора через неподвижный слой твердого вещества. В нижней части аппарата располагается опорная решетка 6, на которой размещен слой инертного дисперсного материала 7 (например, кварцевого песка). Исходный материал I загружается периодически, растворитель II поступает в аппарат непрерывно. Раствор, проходя через слой твердого материала, насыщается растворяемым компонентом, проходит через слой инертного материала и выводится из аппарата. Такой аппарат целесообразно использовать для полного растворения веществ, когда в аппарате не происходит накопления твердых остатков.

**Непрерывное растворение** может осуществляться в одном или в нескольких соединенных между собой аппаратах. В последнем случае отдельные аппараты (устройства) служат для выполнения операций дозирования, загрузки, растворения и сепарации полученной гетерогенной смеси (*суспензии, пульпы*). При этом непрерывно действующие аппараты могут работать в режимах прямоточного, противоточного и смешанного движения жидкой и твердой фаз. Такие аппараты в основном используются в многотоннажных производствах и отличаются большим разнообразием конструкций.

Одним из первых аппаратов для выщелачивания был **цилиндрикоконический экстрактор-отстойник**, показанный на рис. 17.2. По своей конструкции он повторяет вертикальный отстойник, подробно рассмотренный в разд.5.12. В аппарат через входную трубу 2 подаются измельченный твердый материал I и растворитель II. В процессе их контакта происходит выщелачивание. Раствор (экстракт, маточник) попадает в кольцевой карман 4 и выводится из аппарата *сверху*; поэтому экстракт носит название **верхнего продукта (ВП)**. Влажный твердый остаток, полученный при разделении в сепараторе пульпы, выводимой из *нижней* части аппарата, именуется **нижним продуктом (НП)**. Заметим, что термины ВП и НП используются в процессах выщелачива-

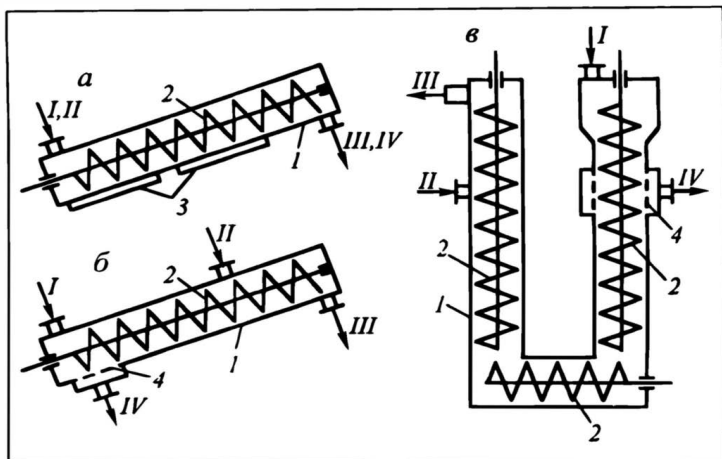


Рис. 17.3. Шнековые растворители:

*a* — прямоточный, *б* — противоточный, *в* — трехколонный;  
 1 — корпус аппарата, 2 — шнек, 3 — рубашка, 4 — фильтрующая поверхность;  
 I — исходное вещество, II — растворитель, III — твердый остаток, IV — конечный раствор (экстракт)

ния применительно к экстракту и твердому остатку соответственно — безотносительно к тому, в каких точках они выводятся из аппаратов других конструкций.

Для непрерывного растворения может быть использован аппарат с пневматической циркуляцией (рис. 17.1, в). В этом случае потоки I и II подают в него непрерывно, а на уровне свободной поверхности предусматривается штуцер в боковой стенке корпуса, через который непрерывно выводят раствор или суспензию на стадию разделения жидкой и твердой фаз.

Для проведения непрерывного растворения твердых веществ часто используют различные **шнековые аппараты-растворители** — некоторые из них показаны на рис. 17.3. Эти аппараты могут работать в прямоточном и противоточном режимах.

На рис. 17.3, *a* показан шнековый растворитель, работающий по *прямоточной* схеме. Он представляет собой удлиненное наклонное корыто I, в котором вращаются один или два шнека 2. С одного конца в аппарат поступают исходное вещество I и растворитель II. При этом питание возможно в виде пульпы, заранее приготовленной в отдельном смесителе, или в виде отдельных потоков I и II. Продукты растворения (конечный раствор IV и твердый остаток III) выводятся в виде суспензии с противоположного конца аппарата. Для обеспечения подогрева смеси аппарат может быть снабжен греющими рубашками 3. Фазы здесь движутся в режиме, близком к *идеальному вытеснению*.

Шнековый растворитель, работающий по схеме *противотока*, показан на рис. 17.3, *б*. Здесь с одного конца в аппарат по-

дается исходное вещество *I*, а с другого — растворитель *II*. При этом твердая фаза с помощью шнека 2 перемещается навстречу раствору. Конечный раствор *IV* выводится через фильтрующую поверхность 4 во избежание захвата твердых частиц. Благодаря наклону аппарата в верхней части происходит отделение жидкой фазы от твердого остатка *III*.

Иногда на выходе нижнего продукта в шнековых аппаратах устанавливают специальный элеватор для вывода из аппарата твердого остатка. В этом случае нет необходимости в наклонном расположении корыта растворителя. Шнеки обычно изготавливают в виде набора спиральных лопастей.

Для непрерывного противоточного растворения твердых веществ используют также *трехколонные шнековые аппараты-растворители* (рис.17.3,в). Они состоят из двух вертикальных и одной горизонтальной секций, снабженных транспортирующими шнеками 2. Исходное вещество *I* подают в секцию загрузки твердого материала, а растворитель *II* — в секцию выгрузки твердого остатка. Движение твердой фазы обеспечивается шнеками, а жидкой фазы — разностью уровней ее ввода и вывода. При противоточном контакте фаз происходит постепенное насыщение раствора. Отбор конечного раствора *IV* (экстракта) производят через перфорированную (фильтрующую) перегородку 4 в корпусе секции загрузки твердого материала. Для улучшения контакта твердых частиц с растворителем лопасти шнека изготавливают из перфорированных пластин.

Шнековые растворители отличаются большой производительностью. Однако они представляют собой весьма громоздкие сооружения, обладают большой металлоемкостью и требуют мощного привода.

Более компактными являются *колонные растворители* с движущимся (падающим) слоем, а также аппараты с псевдоожиженным слоем твердого материала.

На рис. 17.4,а представлена схема колонного аппарата с *падающим слоем твердой фазы*, используемого, например, для растворения сильвинитовой руды. Исходная руда *I* с размером частиц до 5 мм загружается в колонну через трубу 2, а растворитель *II* подается через коллектор 5, расположенный в нижней части колонны. Иногда для лучшего распределения руды по сечению колонны часть растворителя (примерно одна четверть) подается вместе с исходной рудой. Растворение происходит при стесненном осаждении частиц руды в поднимающемся потоке растворителя. Насыщенный раствор *IV* выводится из зоны отстаивания. Остаток твердой руды попадает в отстойник 4, откуда он периодически отводится в виде сгущенной пульпы *III*. Степень извлечения ценных компонентов

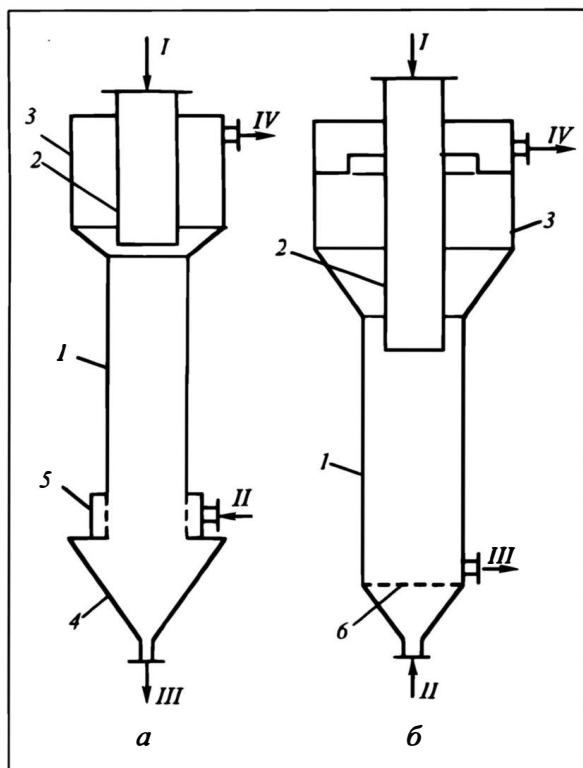


Рис. 17.4. Колонные растворители с падающим (а) и псевдоожиженным (б) слоем твердого материала:

1 — корпус аппарата, 2 — загрузочная труба, 3 — секция осветления раствора, 4 — отстойник твердой фазы, 5 — коллектор, 6 — распределительная решетка;

I — исходное вещество, II — растворитель, III — твердый осадок, IV — конечный раствор

в таком аппарате составляет 96—97%, а производительность по исходной руде может превышать 100 т/ч.

Одна из конструкций колонного растворителя с *псевдоожиженным слоем твердой фазы* показана на рис. 17.4,б. Он представляет собой вертикальный цилиндр, в нижней части которого размещена распределительная решетка 6. В верхней части колонны размещена секция осветления раствора 3. Исходный твердый материал I подают через загрузочную трубу 2 непосредственно в псевдоожиженный слой. Растворитель II поступает в аппарат снизу через распределительную решетку 6 и псевдоожижает частицы твердого материала. При этом происходит интенсивное перемешивание твердой фазы. Пройдя псевдоожиженный слой, насыщенный раствор поступает в секцию осветления, где в результате снижения скорости потока раствора происходит сепарация (осаждение) мелких частиц.

Осветленный раствор *IV* непрерывно отводится сверху секции освещения. Остаток твердой фазы *III* периодически спускается через штуцер, расположенный над распределительной решеткой. Такой аппарат целесообразно использовать для полного растворения вещества либо в случае небольшого выхода твердого остатка. Имеются конструкции растворителей с псевдооживленным слоем, в которых твердые остатки выводят через специальный гидрозатвор или через трубу, расположенную в центре распределительной решетки.

Для непрерывного растворения крупных частиц часто используют **вращающиеся наклонные барабанные растворители**, которые по своей конструкции напоминают барабанные сушилки. Такие растворители могут работать по схемам как прямотока, так и противотока. При *прямоточном* растворении исходный материал и растворитель подают с одного конца, а с другого производится выгрузка суспензии. За счет вращения барабана достигается хорошее перемешивание материала. При *противоточном* растворении исходный материал подается с одного конца, а растворитель с другого. Вывод раствора производится в этом случае через перфорированную поверхность.

Для растворения мелких частиц иногда используют **трубчатые аппараты**, в которых суспензия прокачивается центробежным или осевым насосом по обогреваемой трубе. Растворение происходит в процессе движения суспензии.

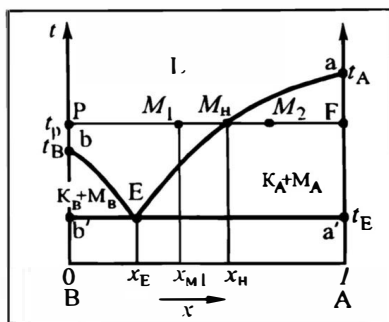
Процесс растворения твердых веществ можно производить с использованием **ленточных и карусельных фильтров**. При этом исходный материал помещается на движущуюся фильтрующую поверхность и сверху орошается растворителем или циркулирующим ненасыщенным раствором. Растворение происходит при фильтрации жидкости через зернистый слой твердого материала. После стадии растворения остаток твердого материала промывается чистым растворителем, отжимается (осушается) и удаляется с фильтрующей поверхности.

Иногда в одном аппарате не удается достичь заданной степени извлечения целевых компонентов или же требуется значительный расход растворителя. В этих случаях для растворения используют несколько аппаратов, соединяя их в последовательные или противоточные каскады.

### 17.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Закономерности процесса растворения твердых веществ сильно зависят от *равновесия в системе твердая фаза — жидкость* — оно подробно было рассмотрено в разд. 16.2. При растворении веществ система состоит как минимум из двух

Рис. 17.5. Изображение процесса растворения однокомпонентного вещества А чистым растворителем В в диаграмме фазового равновесия



компонентов — *растворяемого вещества и растворителя*. При растворении двухкомпонентного твердого вещества с использованием чистого растворителя речь идет уже о трехкомпонентной системе. С такой же системой мы имеем дело при растворении индивидуального вещества бинарным растворителем.

Рассмотрим сначала особенности *растворения однокомпонентных веществ в чистых растворителях*. В общем случае такой процесс может быть изображен в диаграмме фазового равновесия "твердая фаза—жидкость" (рис. 17.5), где компонент А представляет собой растворимое вещество, а компонент В — растворитель. На этой диаграмме выше *линии ликвидуса* (она состоит из двух ветвей — аЕ и bЕ) располагается область L гомогенных *ненасыщенных* растворов, а ниже этой линии — области гетерогенного равновесия аЕа' и bEb'. При этом в области аЕа' в равновесии находятся кристаллы растворимого вещества  $K_A$  и насыщенный им раствор (маточник)  $M_A$ . В области же bEb' в равновесии находятся кристаллы растворителя  $K_B$  и маточник  $M_B$ .

Если процесс растворения производится при постоянной температуре  $t_p$ , то линия смешения растворителя В с веществом А представляет собой изотерму PF, на которой (согласно правилу смешения) находится точка смеси М. Положение данной точки на изотерме PF, естественно, зависит от соотношения масс смешиваемых потоков растворителя В и растворимого вещества А.

Если точка получаемой смеси  $M_1$  попадает в гомогенную область L, то все вещество полностью растворится и получится ненасыщенный раствор с концентрацией растворенного компонента  $x_{M1}$ . Последнюю можно определить, используя правило рычага II рода (см. разд. 10.2.4):

$$x_{M1} = \frac{\overline{PM_1}}{\overline{PF}} \quad (a)$$

Если же точка смеси  $M_2$  попадает в гетерогенную область, то часть вещества А останется в твердом состоянии ( $x_A = 1$ ), т.е. произойдет частичное растворение. Жидкая же фаза будет представлять собой насыщенный раствор  $M_H$  с концентрацией  $x_H$ .

Для полного растворения вещества А с получением насыщенного раствора необходимо взять такие количества растворимого вещества F и растворителя Р, чтобы выполнялось условие

$$\frac{P}{F} = \frac{\overline{M_H F}}{\overline{P M_H}} = \frac{1 - x_H}{x_H} . \quad (6)$$

Из рис. 17.5 видно, что с понижением температуры растворения область существования гомогенных растворов сокращается из-за снижения растворимости компонента А в растворителе В. Поэтому для получения более концентрированных растворов процесс растворения проводят при повышенных температурах (вплоть до температуры плавления растворимого вещества  $t_A$ ).

Для анализа и расчетов процесса растворения веществ широко используют **кривые растворимости** — их строят в координатах "температура — состав раствора". Как уже указывалось в разд. 16.2.2, эти кривые являются участками (фрагментами) линий ликвидуса диаграммы равновесия фаз.

Для характеристики состава раствора пользуются концентрациями, выраженными: мольными и массовыми процентами; числом молей в 1 л раствора, числом молей в 1 кг растворителя; массой растворенного вещества на 100 г растворителя и др. Применение столь широкого разнообразия способов выражения концентрации раствора затрудняет технологические расчеты процесса растворения, а также его графическое изображение на диаграммах фазового равновесия. Наиболее рационально — выражать составы растворов в *массовых* или *мольных долях*.

Для большинства веществ, растворение которых сопровождается поглощением теплоты, растворимость с увеличением температуры растет. У веществ, растворение которых сопровождается выделением теплоты, растворимость с повышением температуры снижается. В этом случае принято говорить о веществах с *обратной растворимостью*.

Если вещество при охлаждении раствора не образует кристаллогидратов или молекулярных соединений, то кривая растворимости, как правило, представляет собой плавную линию (рис. 17.6, кривые 1—3). В противном случае на кривой растворимости появляются характерные изломы при температурах, соответствующих перитектическим переходам, связанным с образованием химических соединений или кристаллогидратов (рис. 17.6, кривая 4).

Влияние температуры на растворимость веществ проявляется по-разному. Так, в интервале от 0 до 100 °С растворимость  $KNO_3$  в воде увеличивается более чем в 18 раз,  $Ba(NO_3)_2$  — в 4,3 раза, а  $NaCl$  — всего на 10%.

Для анализа процесса растворения бинарных твердых смесей индивидуальными растворителями, а также растворения

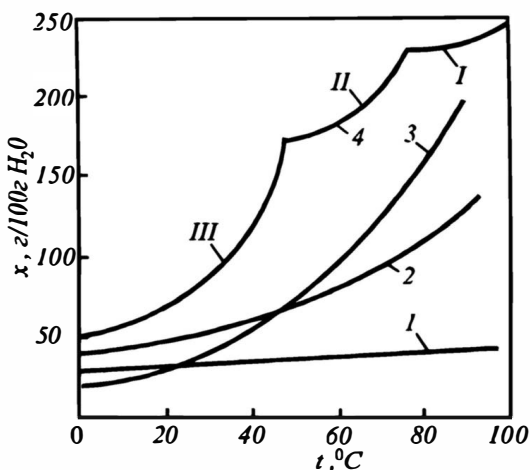


Рис. 17.6. Кривые растворимости солей в воде:

1 — NaCl; 2 — Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3 — KNO<sub>3</sub>; 4 — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (II) и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (III)

однокомпонентных веществ бинарными растворителями можно использовать пространственную диаграмму равновесия соответствующих *трехкомпонентных смесей* или же их проекции на плоскость концентрационного треугольника (см. рис. 16.2.3). Часто процесс растворения изображают в так называемых *изотермических диаграммах растворимости*, которые являются изотермическими сечениями пространственной диаграммы равновесия фаз (см. рис. 16.5).

Для тройных систем полное растворение компонентов наблюдается в гомогенной области равновесия фаз, расположенной над поверхностями ликвидуса рассматриваемой системы. Если же фигуративная точка смеси попадет в любую из гетерогенных областей, то произойдет лишь частичное (фракционное) растворение.

Рассмотрим в качестве примера *растворение бинарной твердой смеси F в чистом растворителе*. Пусть бинарная смесь состоит из компонентов А и С, а в качестве растворителя используется низкоплавкий компонент В (рис. 17.7,а). Примем, что рассматриваемая система не образует твердых растворов. При добавлении к исходной смеси F растворителя В состав получаемой смеси (точка смеси М) будет находиться на прямой смещения FB. Пусть растворение происходит при температуре  $t_p$ , которой на диаграмме равновесия фаз соответствует изотерма растворимости nnp.

В случае малого расхода растворителя точка смеси М<sub>1</sub> попадает в гетерогенную область сосуществования двух твердых фаз А и С. При этом получаемый раствор L будет насыщенным как компонентом А, так и компонентом С.

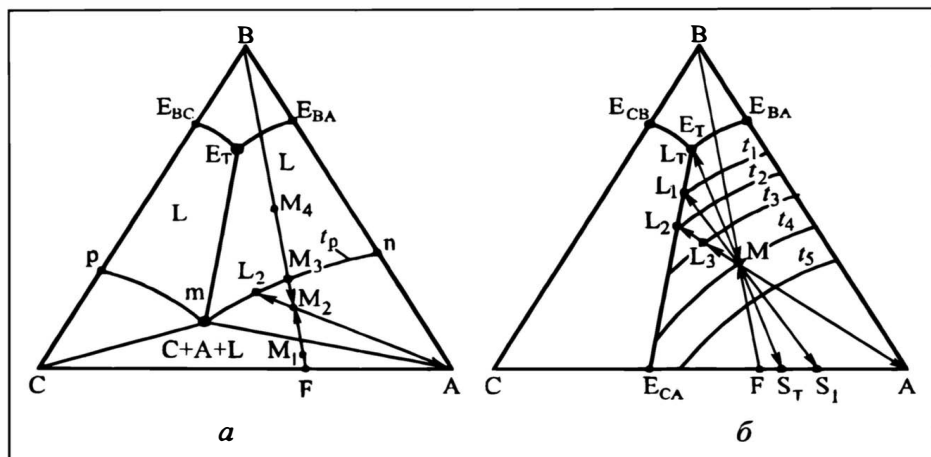


Рис.17.7. Изображение процесса растворения бинарной смеси в диаграмме равновесия фаз:

*a* — влияние соотношения потоков растворителя и растворяемой смеси, *б* — влияние температуры растворения

При увеличении расхода растворителя точка смеси  $M_2$  попадает в гетерогенную область существования твердой фазы компонента А. Для данного соотношения количеств (или потоков) растворителя В и исходной смеси F и выбранной температуры растворения  $t_p$  компонент С полностью растворится. Полученный при этом раствор будет насыщен компонентом А, но не насыщен компонентом С. Состав полученного раствора  $L_2$  можно определить, проводя коноду (хорду) через точку смеси  $M_2$  и точку чистого компонента А до пересечения ее с изотермой растворимости  $t_p$ . Соотношение между массами получаемого раствора  $L_2$  и остатка твердой фазы  $K_A$  можно установить по правилу рычага как отношение соответствующих отрезков коноды  $L_2A$ :

$$\frac{L_2}{K_A} = \frac{\overline{M_2A}}{\overline{L_2M_2}} \quad (в)$$

При соотношении количеств (потоков) В и F, соответствующем смеси  $M_3$ , лежащей на изотерме растворения, исходная смесь F полностью растворится с получением раствора, насыщенного компонентом А.

Дальнейшее увеличение расхода растворителя приведет к образованию ненасыщенного раствора по отношению к обоим растворяемым компонентам (точка  $M_4$ ), так как точка смеси  $M_4$  попадает в область гомогенных растворов L.

На растворимость бинарных твердых смесей, как и индивидуальных веществ, оказывает влияние температура процесса

растворения. Проанализируем это влияние для *постоянного соотношения масс* растворяемой смеси F и растворителя B, соответствующего точке смеси M (рис. 17.7, б).

Как известно (см. разд. 16.2.3), минимальная температура, при которой в рассматриваемой системе существует жидкая фаза, равна температуре кристаллизации тройной эвтектики  $t_e$ . Если проводить растворение при температуре  $t_e$ , то произойдет частичное растворение смеси F. Заметим, что в данном случае преимущественно будет растворяться компонент C, так как точка смеси M попадает в кристаллизационное (фазовое) поле компонента A. При этом состав получаемого раствора  $L_e$  будет совпадать с составом тройной эвтектики, а состав оставшейся твердой фазы будет находиться на стороне CA треугольника (точка  $S_e$ ). Соотношение между массами раствора  $L_e$  и твердой фазы  $S_e$  можно найти по правилу рычага как отношение отрезков  $S_eM$  и  $ML_e$ .

При повышении температуры растворения состав получаемых растворов будет перемещаться по линии начала кристаллизации (насыщения) двойных эвтектик  $E_eE_{CA}$ , а состав твердой фазы — по линии  $S_eA$ . Например, при температуре  $t_1 > t_e$  состав раствора отвечает точке  $L_1$ , а состав твердой фазы — точке  $S_1$ . Такое перемещение точек смеси с ростом температуры будет продолжаться до тех пор, пока весь компонент C не растворится. Это произойдет при температуре  $t_2$ , когда твердая фаза  $S_2$  будет представлять собой чистый компонент A, а состав насыщенного раствора — соответствовать точке  $L_2$ .

При дальнейшем повышении температуры растворения масса компонента A в твердом состоянии уменьшается, а состав раствора перемещается по коноде  $L_2A$ . Так, при температуре  $t_3$  получается раствор состава  $L_3$ . При температуре  $t_4$  изотерма растворения пройдет через точку M — произойдет *полное* растворение твердой фазы с получением раствора, насыщенного компонентом A. При температурах выше  $t_4$  будет происходить полное растворение твердой смеси F с образованием ненасыщенных растворов. Такой процесс, например, будет наблюдаться при температуре  $t_5$ .

Рассмотрим теперь *растворение однокомпонентного вещества A бинарным растворителем R*, представляющим собой смесь низкоплавких компонентов C и B (рис. 17.8). Такой процесс осуществляют, например, при растворении сахарозы водным раствором этилового спирта. Для соотношения количеств (потоков) A и R, соответствующего точке M, при температуре  $t_1$  образуется насыщенный компонентом A раствор  $L_1$ . Далее по мере повышения температуры  $t_3 > t_2 > t_1$  содержание компонента A в растворе будет закономерно возрастать (растворы  $L_2$  и  $L_3$ ), а масса твердого компонента A — соответственно умень-

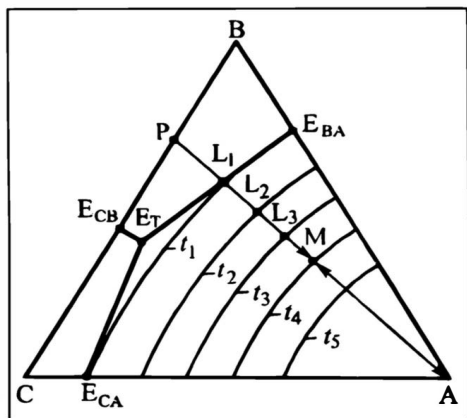


Рис. 17.8. Растворение вещества с использованием бинарного растворителя

шаться. При температуре  $t_4$  компонент А полностью растворится, и для выбранного соотношения потоков А и Р получится предельно насыщенный компонентом А раствор М. При дальнейшем повышении температуры (например, до  $t_5$ ) раствор станет уже ненасыщенным.

Нередко исходное вещество представляет собой твердую смесь растворимых компонентов с инертными примесями, нерастворимыми в используемом растворителе. Ставится задача извлечения растворимых компонентов из этой смеси. С такого рода процессами мы встречаемся, например, при извлечении ценных компонентов из руды или из растительного сырья.

Применительно к такой задаче рассмотрим равновесие фаз в трехкомпонентной системе, состоящей из растворимого компонента А, инертного компонента С и растворителя В (рис. 17.9). На рис. 17.9,а показана диаграмма равновесия фаз для бинарной системы, состоящей из компонента А и растворителя В. На диаграмме нанесено семейство изотерм ( $t_1 - t_4$ ), что позволяет определить состав насыщенных растворов при разных температурах.

Добавление инертного компонента С к смеси А—В не изменяет температуры фазовых превращений этой смеси, происходит только разбавление данной смеси инертном. Поэтому на тройной диаграмме (рис. 17.9,б) изотермы растворения изображаются в виде лучей, сходящихся в точке С: эти лучи по сути дела есть линии изотермического смешения инерта с соответствующим насыщенным раствором. Предельная температура, при которой в тройной системе еще существует жидкая фаза, равна температуре двойной эвтектики  $t_E$ .

Заметим, что рассматриваемая трехкомпонентная система при всех температурах будет *гетерогенной*, т.е. она всегда содержит одну или несколько твердых фаз и одну жидкую фазу. Жидкое гомогенное состояние (гомогенные растворы) здесь возможно лишь в бинарной системе А—В при температурах выше насыщения. Поэтому в рассматриваемой трехкомпонентной системе возможно лишь *частичное* (фракционное) растворение.

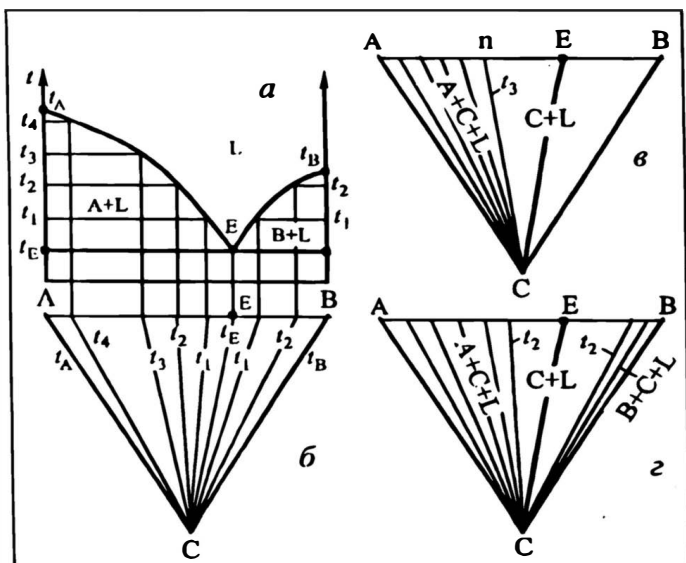


Рис. 17.9. Равновесие в тройной системе с инертным компонентом:  
*а* — диаграмма равновесия фаз бинарной системы "растворяемое вещество—растворитель"; *б* — плоская диаграмма равновесия фаз тройной системы "растворяемое вещество—растворитель—инертный компонент"; *в, г* — изотермические сечения диаграммы равновесия фаз системы А—В—С при температурах  $t_3$  (*в*) и  $t_2$  (*г*)

Для расчетов процесса фракционного растворения (выщелачивания) при наличии в исходной смеси инертного компонента обычно используют изотермические сечения тройной диаграммы равновесия фаз. На рис. 17.9, *в* показано такое сечение при температуре  $t_3 > t_B$ . В фазовом поле ACn существует гетерогенная система, состоящая из твердых компонентов А и С, а также насыщенного компонентом А раствора L. В поле CBn располагается гетерогенная смесь ненасыщенного раствора L с инертным компонентом С.

При понижении температуры растворения область гетерогенного равновесия A+C+L расширяется, а область существования равновесия L+C сокращается (рис. 17.9, *г*). Кроме этого при  $t_2 < t_B$  появляется область гетерогенного равновесия B+C+L.

Растворение веществ практически всегда сопровождается тепловым эффектом: чаще всего поглощением теплоты, реже — ее выделением. Под термином **теплота растворения** понимают количество теплоты, поглощенной (или выделенной) при растворении единицы массы вещества в определенном растворителе. Теплота растворения зависит от природы растворителя и растворяемого вещества, их составов, а также от концентрации получаемого раствора. Обычно ее определяют опытным путем.

Теплота растворения  $r_p$  складывается из теплоты  $r_1$ , затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки, и теплоты  $r_2$ , выделяющейся в результате взаимодействия растворяемого вещества с растворителем:

$$r_p = r_1 + r_2.$$

Величина  $r_1 < 0$ , так как на разрушение кристаллической решетки всегда затрачивается энергия. Величина  $r_2 > 0$ ; она связана с процессами сольватации и гидратации, протекающими в растворе. Для большинства веществ  $r_1 > r_2$ , и их растворение сопровождается поглощением теплоты. Если  $r_2 > r_1$ , то растворение сопровождается выделением теплоты, что часто наблюдается при растворении в воде солей, склонных к гидратации и образованию кристаллогидратов.

## 17.4. О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

Процесс растворения твердых веществ происходит в гетерогенной системе твердая фаза—жидкость. При этом в качестве дисперсной фазы здесь практически всегда выступают частицы твердого материала.

Несмотря на близость физико-химических основ процессов простого и частичного растворения, их кинетические закономерности могут заметно различаться.

При растворении однокомпонентных веществ твердая фаза имеет более или менее однородную структуру. Процесс простого растворения таких веществ в отсутствие химических превращений можно представить состоящим из следующих основных стадий:

- подвод растворителя к поверхности раздела фаз;
- переход вещества из твердой фазы в растворенное состояние (протекает на границе раздела фаз);
- диффузионный перенос растворенного компонента (вещества) от поверхности раздела фаз в основную массу раствора.

Анализ этих стадий показывает, что кинетика растворения однокомпонентных веществ чаще всего определяется интенсивностью третьей стадии — внешнего массопереноса (массоотдачи), протекающего в пограничной пленке жидкой фазы около поверхности растворяемого твердого вещества.

При химическом растворении однокомпонентных веществ наряду с интенсивностью внешнего массопереноса на скорость процесса растворения может оказывать существенное влияние скорость химической реакции, происходящей на границе раздела фаз.

Процесс частичного (фракционного) растворения бинарных и многокомпонентных твердых смесей по сравнению с растворе-

нием однокомпонентных веществ протекает более сложно — из-за наличия в системе нерастворенных твердых компонентов. В этом случае на скорость растворения могут оказывать влияние следующие факторы: состав и структура исходной твердой фазы; свойства растворителя; форма и размеры частиц (зерен) твердого материала; размеры, расположение и вид пор в твердой фазе; температура и др.

Процесс фракционного растворения твердых веществ включает в себя следующие стадии:

- подвод растворителя к поверхности раздела твердой и жидкой фаз;

- проникновение жидкой фазы в поры твердого тела (частиц);

- растворение извлекаемого компонента или химическое взаимодействие с ним;

- диффузия растворенного компонента в порах твердого тела к его внешней поверхности;

- переход растворенного вещества или продуктов химической реакции с поверхности твердого тела в основную массу (в ядро) жидкой фазы (раствора).

Естественно, общая скорость массопереноса в такой системе в общем случае зависит от скоростей всех отдельных стадий. Как и в случае других массообменных процессов, здесь также может существовать *лимитирующая* стадия, протекающая значительно медленнее остальных. При частичном растворении твердых материалов чаще всего такой стадией является перенос (внутренняя диффузия) растворенного вещества в порах твердого тела. Кинетика частичного растворения зависит также от того, в каком фазовом состоянии (жидком или твердом) находится извлекаемый компонент в исходном твердом веществе, а в последнем случае и от того, образует ли он с другими компонентами твердые растворы. Особенности массообмена в системах с твердой фазой рассмотрены в разд. 10.16.

Истинной движущей силой процесса растворения, как и любого другого массообменного процесса, является разность *химических потенциалов* жидкой и твердой фаз. Их непосредственный расчет или экспериментальное определение в реальных системах затруднены; поэтому на практике движущую силу процесса растворения обычно выражают через разность рабочих и равновесных концентраций в растворе, сводя таким образом задачу массообмена к *внешней*. Это часто оправдано в случае простого растворения. При этом, как правило, принимают, что на поверхности твердой фазы раствор достигает насыщенного состояния, т.е. его концентрация равна  $x_n$ . В ос-

---

\* Подробнее см. [1, 3—8].

новой же массе (в ядре потока) раствор ненасыщен, и его концентрация  $x < x_n$ .

При растворении однокомпонентного вещества *в условиях внешней задачи* скорость процесса (изменение массы твердого вещества  $M$  во времени  $\tau$ ) можно представить в виде уравнения массоотдачи:

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta' f (x_n - x), \quad (17.1)$$

где  $f$  — текущая межфазная поверхность в момент времени  $\tau$ ;  $\beta' = \beta \rho$ ;  $\rho$  — плотность жидкой фазы.

Величину коэффициента массоотдачи в жидкой фазе  $\beta$  можно определить, используя обобщенные критериальные зависимости вида (10.10), приводимые в специальной литературе\*.

Значение межфазной поверхности  $f$  зависит от дисперсного состава исходной твердой фазы и в периодическом процессе является переменной величиной, что затрудняет решение уравнения (17.1). При непрерывном растворении, когда массу твердой фазы и межфазную поверхность в аппарате можно принять постоянными, массу растворяемого вещества можно определить по уравнению массоотдачи:

$$F \equiv M = \beta' f (\Delta x)_{cp}, \quad (17.2)$$

где  $(\Delta x)_{cp}$  — средняя (по поверхности  $f$ ) движущая сила процесса растворения.

Расчет процесса выщелачивания (частичного растворения), если массообмен протекает *в условиях внутренней задачи*, базируется на уравнении Фика и граничных условиях I рода (разд. 10.16.3). При этом чаще всего рассматривается диффузия вещества из внутренних зон твердого зерна к его поверхности, так как пропитка зерна растворителем обычно происходит заметно быстрее. Осложняющим расчет обстоятельством является значимое изменение коэффициента диффузии  $D$  с концентрацией вещества в растворе  $x$ : как правило,  $D$  растет при уменьшении  $x$ . Анализ становится еще сложнее при отсутствии лимитирующей стадии, если процесс протекает *в условиях смешанной задачи* массопереноса.

На практике нередко обходят расчетные трудности, прибегая к построению упрощенных моделей (например, послойной отработки зерна). Иногда производят подмену задачи, используя уравнения внешнего массообмена типа (17.2) и придавая при этом коэффициенту массоотдачи  $\beta'$  эффективный характер: полагают, что он учитывает не только конвективный массоперенос, но и другие эффекты. Достаточно широкое распространение получили также эмпирические зависимости — для опре-

---

\* См. [1, 2, 4, 6, 8].

деления параметров предлагаемых моделей, а подчас (при отсутствии моделей) — для описания процесса в целом; так иногда поступают применительно к промышленным аппаратам, где на процесс существенно влияет структура потоков, не всегда достаточно изученная и описанная.

Теоретические построения, некоторые модельные представления, сведения эмпирического характера и ряд примеров расчета процессов выщелачивания приводятся в специальной литературе.

## 17.5. СПОСОБЫ И СХЕМЫ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

Процессы полного и частичного растворения могут осуществляться в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах.

*Периодический процесс полного растворения* чаще всего проводят в аппаратах с механическим перемешиванием дисперсной системы (суспензии), состоящей из частиц твердого материала и ненасыщенного раствора. При этом движущая сила процесса растворения постепенно снижается во времени в результате повышения концентрации раствора. Иногда процесс растворения реализуют путем фильтрации растворителя или циркулирующего раствора через неподвижный слой твердого вещества, расположенного на фильтрующей перегородке. Такой процесс продолжают до растворения всего загруженного твердого материала.

*Непрерывное полное растворение* твердых веществ можно вести в аппаратах прямоточного или противоточного типов. При *прямоточном* движении твердой и жидкой фаз концентрация раствора постепенно увеличивается по длине (или высоте) аппарата, а масса твердой фазы соответственно уменьшается вплоть до нуля. Очевидно, в данном случае длина аппарата определяется продолжительностью растворения наиболее крупных исходных частиц твердого вещества. При *прямоточном* движении фаз движущая сила процесса по ходу движения потоков фаз в аппарате (как и в периодическом процессе — во времени) падает. *Противоточное* движение может быть организовано путем механического перемещения твердой фазы навстречу потоку ненасыщенного раствора или же путем фильтрации восходящего потока раствора через опускающийся слой твердой фазы.

В ряде аппаратов имеет место *смешанный режим движения потоков*. Так, например, в колонных растворителях крупные

---

\* См., например, [1, 6, 8].

частицы первоначально могут двигаться вниз (осаждаться) в восходящем потоке раствора в режиме противотока. Однако при растворении масса частиц уменьшается, и их скорость стесненного осаждения снижается. По достижении определенного размера частиц скорость их осаждения может оказаться меньше скорости потока жидкой фазы, и такие частицы начнут двигаться вместе с потоком раствора, т.е. в прямоточном режиме.

Непрерывное полное растворение твердых веществ можно осуществить в аппаратах полного перемешивания, соединяя их в прямоточный (или противоточный) каскад либо устанавливая в аппарате специальное фильтрующее устройство для задержки частиц твердой фазы.

Процесс *частичного растворения* твердых материалов по принципам его организации в значительной мере напоминает жидкостную экстракцию (см. разд. 13.1, 13.3). Как уже указывалось выше, такой процесс включает в себя две стадии: растворение переходящих в раствор компонентов и сепарацию продуктов растворения. В *периодическом процессе* эти операции производятся в одном или в различных аппаратах, но в любом случае они разделены во времени. При *непрерывном выщелачивании* стадии растворения и сепарации разделены в пространстве — они производятся одновременно в отдельных аппаратах или же в разных зонах одного аппарата.

Частичное растворение (выщелачивание), как и процесс жидкостной экстракции, может осуществляться в виде однократного или многоступенчатого процесса.

При *однократном непрерывном выщелачивании* поток твердого вещества  $F$  с концентрацией растворяемого компонента  $x_F$  на стадии растворения  $H$  смешивается (рис. 17.10,а) с растворителем  $P$ , имеющим концентрацию  $x_p$  (в случае использования чистого растворителя  $x_p = 0$ ). Полученная суспензия (пульпа) поступает на стадию сепарации  $\Phi$ ; в результате получают раствор  $L$  с концентрацией  $x_L$  и твердую фазу (рафинат  $S$ ) с концентрацией  $x_S$ . Такой процесс, как правило, характеризуется низкой эффективностью: малым коэффициентом извлечения, значительным расходом растворителя и существенным захватом целевых компонентов твердой фазой.

Существенно повысить эффективность разделения можно при использовании различных схем *многоступенчатого разделения*, одна из которых показана на рис. 17.10,б. Здесь исходное вещество  $F$  поступает на первую ступень разделения, куда подают часть (первую порцию) растворителя  $P_1$ . Полученный раствор (экстракт)  $L_1$  отводят, а нижний продукт (рафинат)  $S_1$  передают на вторую ступень разделения, где разделение осуществляется с использованием второй порции растворителя  $P_2$ .

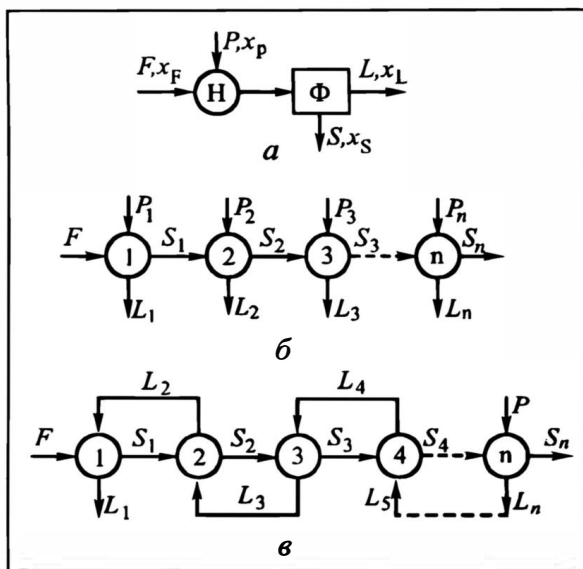


Рис.17.10. Схемы потоков при однократном (а), порционном (б) и противоточном (в) частичном растворении

Рафинат второй ступени  $S_2$  передают на третью ступень и т.д. В результате такого разделения получают один конечный нижний продукт  $S_n$  с низким содержанием растворяемых компонентов и ряд экстрактов (маточников) различных концентраций. Подобный процесс в литературе часто еще называют *порционным* или *перекрестным выщелачиванием*. Порционное выщелачивание позволяет достичь высокой степени извлечения целевых компонентов из исходной твердой смеси; однако такой процесс требует значительного расхода растворителя, поскольку концентрация растворяемого вещества в получаемых экстрактах с увеличением числа ступеней быстро снижается.

Заметим, что перемещение твердой фазы из одной ступени в другую часто сопряжено с определенными трудностями. Обойти их можно, организовав процесс перекрестного выщелачивания во времени, т.е. подавая *поочередно* порции растворителя в аппарат с твердым материалом.

Возможны и другие схемы многоступенчатого выщелачивания. Например: исходное вещество делят на порции и подают их на каждую ступень, а растворитель последовательно проходит через все ступени. В ряде схем организуют рециркуляцию твердой или жидкой фазы. Многоступенчатое фракционное растворение можно реализовать также с использованием различных каскадных схем разделения.

Наиболее эффективным способом извлечения ценных компонентов из твердых материалов является *непрерывное противоточное растворение* (выщелачивание). Принципиальная схема ступенчатого противотока показана на рис. 17.10, в. Здесь ис-

ходное вещество  $F$  подают с одного конца схемы (аппарата), а свежий растворитель  $P$  — с другого. Между ступенями организовано противоточное движение жидкой  $L$  и твердой  $S$  фаз. Противоточное выщелачивание может быть также организовано и с непрерывным контактом твердой и жидкой фаз. Такие схемы разделения позволяют максимально использовать движущую силу процесса, достигать высоких степеней извлечения целевых компонентов и насыщения экстрактов, а значит, обходиться умеренными расходами растворителей (экстрагентов).

Как уже упоминалось в гл. 16, полное и частичное растворение часто используют для разделения и очистки веществ в сочетании с процессом фракционной кристаллизации. При этом раствор со стадии растворения поступает на стадию кристаллизации, где при его охлаждении происходит образование кристаллов целевого компонента. Обогащенный целевым компонентом маточник со стадии кристаллизации возвращается на стадию растворения, где он используется в качестве растворителя исходного вещества. Для предотвращения накопления примесей в циркулирующем маточнике производят его частичный отбор с последующей регенерацией и возвратом в цикл или же перед стадией растворения маточник дополнительно очищают от примесей методами адсорбции, химического осаждения, с помощью мембран и т.д.

Ранее уже указывалось, что процесс растворения твердых веществ может сопровождаться выделением или поглощением теплоты фазового превращения. Подвод (или отвод) теплоты на стадии растворения может быть осуществлен за счет внешнего теплообмена. При этом аппараты-растворители должны иметь теплообменные поверхности в виде рубашек, змеевиков, трубчаток и т.п. Подвод (или отвод) теплоты фазового превращения в зону растворения или в аппарат можно также осуществить за счет выбора соответствующей температуры растворителя. Так, при поглощении теплоты на стадии растворения растворитель предварительно нужно нагреть, а при выделении теплоты — охладить до определенной температуры.

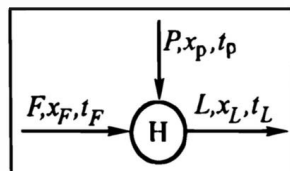
## 17.6. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

Методики расчета процессов полного и частичного растворения заметно различаются. Рассмотрим последовательно особенности их расчета.

### 17.6.1. Полное растворение веществ

При полном растворении веществ получают однородный жидкий раствор. Схема потоков фаз для такого процесса показана на рис. 17.11. В аппарат  $H$  поступает поток исходного твердого вещества  $F$  с концентрацией растворяемого компонента  $x_F$  и растворитель  $P$  с его концентрацией  $x_P$ . В результате

Рис. 17.11. Схема процесса полного растворения вещества



растворения получается раствор  $L$  с концентрацией  $x_L$ . Уравнения материального баланса процесса имеют вид:

— по потокам (или массе) фаз

$$F + P - L = 0 ; \quad (a)$$

— по потокам (или массе) целевого (основного) компонента

$$Fx_F + Px_p - Lx_L = 0 . \quad (б)$$

При совместном решении уравнений (а) и (б) находим концентрацию получаемого раствора:

$$x_L = \frac{Fx_F + Px_p}{F + P} . \quad (17.3)$$

При растворении чистого вещества  $x_F = 1$ , и уравнение (17.3) примет вид:

$$x_L = \frac{F + Px_p}{F + P} . \quad (17.4)$$

Если к тому же используют чистый растворитель ( $x_p = 0$ ), то из уравнения (17.3) получается:

$$x_L = \frac{F}{F + P} . \quad (17.5)$$

При осуществлении процесса полного растворения часто возникает задача определения минимального расхода растворителя. Очевидно, что такой расход растворителя  $P_H$  соответствует получению насыщенного раствора. Если в уравнении (17.3) положить концентрацию  $x_L$  равной концентрации насыщения  $x_H$ , то из него можно получить значение  $P = P_H$ :

$$P_H = F \frac{x_F - x_H}{x_H - x_p} . \quad (17.6)$$

Заметим, что соотношения (17.3) — (17.6) соответствуют правилу рычага в различных его представлениях.

При полном растворении однокомпонентного вещества его концентрацию в насыщенном растворе  $x_H$  можно определить из диаграммы равновесия фаз (см. рис. 17.5) или по кривой растворимости вещества (рис. 17.12).

Расчет процесса полной растворимости бинарных смесей удобно производить с использованием проекций диаграммы равновесия фаз на плоскость концентрационного треугольника

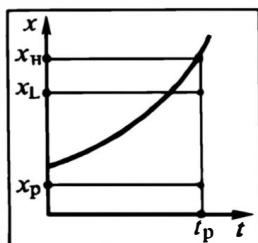


Рис.17.12. Изотермическое полное растворение однокомпонентного вещества

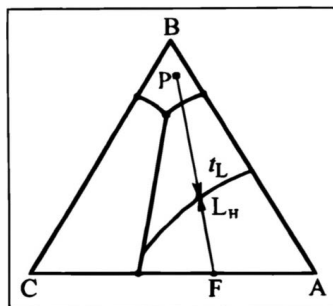


Рис.17.13. Полное растворение бинарного твердого вещества

(см. разд. 17.3). На рис.17.13 показан процесс полного растворения бинарной смеси  $F$ , состоящей из компонентов  $A$  и  $C$ , с использованием растворителя  $P$  (в случае чистого растворителя точка  $P$  совпадает с точкой  $B$ ). Состав насыщенного раствора  $L_n$  находится на пересечении линии смещения (растворения)  $PF$  с изотермой растворения  $t_L$ . Расход растворителя для получения насыщенного раствора легко определить по правилу рычага I рода:

$$L_n = F \frac{\overline{FL_n}}{\overline{PL_n}}, \quad (B)$$

где  $\overline{FL_n}$  и  $\overline{PL_n}$  — длины отрезков линии смещения.

Выше указывалось, что растворение твердых веществ может сопровождаться поглощением или выделением теплоты фазового превращения. Количество подводимой (или отводимой) теплоты можно найти из теплового баланса. Пусть поток исходного вещества  $F$  (его теплоемкость  $c_F$ , теплота растворения  $r_p$ ) поступает на стадию растворения с температурой  $t_F$ , а растворитель  $P$  (теплоемкость  $c_p$ ) подается с температурой  $t_p$ . Растворение производится при температуре  $t_L$ , теплоемкость получаемого раствора равна  $c_L$ .

Если процесс растворения вещества сопровождается поглощением теплоты, то уравнение теплового баланса процесса полного растворения имеет вид:

$$F c_F t_F + P c_p t_p - L c_L t_L - r_p F + Q = 0. \quad (17.7)$$

Отсюда найдем необходимое количество подводимой теплоты:

$$Q = F(r_p - c_F t_F) + L c_L t_L - P c_p t_p. \quad (17.8)$$

Если же в процессе растворения происходит выделение теплоты фазового превращения, то в уравнение (17.7) член с  $r_p$  войдет со знаком "плюс"; соответственно в уравнение (17.8)

значение  $r_p$  следует подставлять со знаком "минус". При этом величина  $Q$  может оказаться отрицательной, что указывает на необходимость отвода теплоты от получаемого раствора.

Иногда при незначительных тепловых выделениях процесс растворения проводят без внешнего теплообмена ( $Q = 0$ ). При этом заданная температура процесса обеспечивается за счет выбора соответствующей исходной температуры растворителя, подаваемого на стадию растворения (растворитель предварительно нагревают или охлаждают до определенной температуры). В этом случае тепловой баланс процесса растворения описывается уравнением

$$F c_F t_F + P c_p t_p - L c_L t_L - r_p F = 0, \quad (17.9)$$

откуда можно найти значение исходной температуры растворителя  $t_p$ , обеспечивающее проведение процесса растворения при заданной рабочей температуре  $t_L$ :

$$t_p = \frac{F(r_p - c_F t_F) + L c_L t_L}{P c_p}. \quad (17.10)$$

### 17.6.2. Частичное растворение веществ с инертным компонентом

Частичное растворение твердых смесей при наличии инертного компонента (выщелачивание) может быть осуществлено по схемам однократного, порционного (перекрестного) и противоточного процессов.

Рассмотрим эти процессы применительно к растворению твердого вещества бинарного состава. В данном случае исходное вещество  $F$  представляет собой смесь растворимого  $A$  и инертного  $C$  компонентов. Концентрацию компонента  $A$  в данной смеси обозначим  $x_F$ . В качестве растворителя  $P$  может использоваться низкоплавкое вещество  $B$  или же разбавленный раствор компонента  $A$  в растворителе  $B$  (скажем, полученный после регенерации растворителя). Содержание компонента  $A$  в растворителе  $P$  соответствует  $x_p$  (в случае чистого растворителя  $x_p = 0$ , и точка  $P$  совпадает с  $B$ ).

На рис. 17.14 показаны схема *однократного частичного растворения* (выщелачивания) и изображение этого процесса на изотермической проекции диаграммы равновесия фаз рассматриваемой системы. Линия  $S_n$  на этой проекции есть изотерма насыщенных растворов  $A$  в  $B$  (в смеси с  $C$ ): область  $AS_n$  соответствует гетерогенной смеси твердых компонентов  $A$ ,  $C$  и насыщенных растворов компонента  $A$  в растворителе  $B$ .

Заметим, что в ряде случаев извлекаемый компонент  $A$  может находиться в жидком состоянии. Тогда все точки в треугольнике  $ABC$  будут соответствовать гетерогенной смеси твердого компонента  $C$  и жидкой фазы  $L$ , представляющей собой растворы компонента  $A$  в  $B$ .

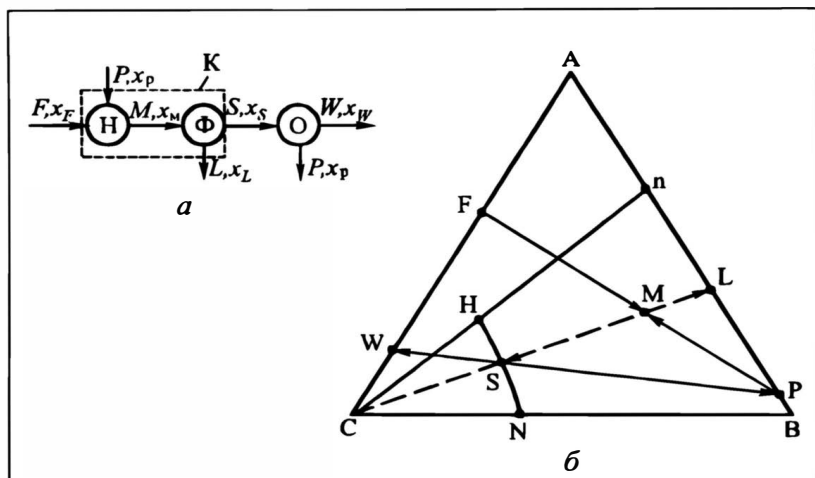


Рис. 17.14. Схема потоков в процессе частичного растворения бинарной смеси с инертным компонентом (а) и изображение этого процесса в диаграмме равновесия фаз (б)

На стадии растворения Н исходное вещество  $F$  смешивается с растворителем  $P$ . Для полного растворения компонента  $A$  расход растворителя  $P$  должен быть таким, чтобы точка смеси  $M$  (лежащая на линии смешения  $FP$ ) находилась в гетерогенном поле  $CnB$ . В результате растворения получается гетерогенная смесь, состоящая из ненасыщенного раствора (экстракта)  $L$  с концентрацией  $x_L$  компонента  $A$  и чистого твердого инертного компонента  $C$ . Однако при разделении полученной суспензии на стадии сепарации  $\Phi$ , как уже отмечалось, не удастся полностью отделить жидкую фазу от инертного компонента  $C$ . В результате из смеси  $M$  получаем экстракт  $L$  и твердый остаток  $S$  с концентрацией компонента  $A$ , равной  $x_S$ . Заметим, что точки  $L$  и  $S$ , соответствующие составам получаемых продуктов разделения, лежат на линии сепарации  $CL$ , проходящей через точку смешения  $M$ . Линию разделения (сепарации)  $LS$  называют *хордой*.

Уравнения материального баланса однократного растворения рассматриваемой смеси по потокам фаз и компонента  $A$  соответственно имеют вид:

$$F + P - L - S = 0 ; \quad (г)$$

$$Fx_F + Px_P - Lx_L - Sx_S = 0 . \quad (д)$$

Выражая  $S$  из (г) и подставляя его в (д), получим зависимость для расчета выхода экстракта  $L$ :

$$L = \frac{F(x_F - x_S) - P(x_S - x_P)}{x_L - x_S} . \quad (17.11)$$

Зная величину  $L$ , из (г) можно определить выход твердого остатка (рафината)  $S$ .

Для определения  $L$  и  $S$  необходимо располагать значением концентрации компонента  $A$  в твердом остатке  $x_S$ , которая зависит от количества жидкой фазы  $L'$ , захватываемой инертным компонентом. Для определения величины  $L'$  можно использовать коэффициент захвата жидкой фазы инертным (твердым) компонентом  $A_3$  (см. разд. 16.5), который в рассматриваемом случае (с использованием правила рычага) можно представить в следующем виде:

$$A_3 = \frac{L'}{C} = \frac{\overline{CS}}{\overline{SL}} = \frac{x_S}{x_L - x_S}, \quad (17.12)$$

где  $\overline{CS}$  и  $\overline{SL}$  — длины соответствующих отрезков линии сепарации на рис. 17.14.

Величину коэффициента захвата  $A_3$  обычно определяют опытным путем: она может быть описана эмпирическими зависимостями, учитывающими физико-химические свойства растворителя и твердой фазы, а также способ и параметры стадии сепарации.

Зная величину  $A_3$ , из уравнения (17.12) можно найти значение концентрации  $x_S$ . Используя коэффициент  $A_3$ , можно также на диаграмме равновесия фаз построить *линию нижнего продукта* — составов твердых остатков (рафинатов)  $NH$ . Чем меньше при сепарации фаз захватывается жидкой фазы (экстракта), тем ближе линия нижнего продукта к вершине  $C$ . Если коэффициент  $A_3$  не зависит от концентрации получаемых растворов, то линия  $NH$  будет прямой, параллельной стороне треугольника  $AB$ . Часто с увеличением концентрации компонента  $A$  в растворе повышается его вязкость, а с ней и захват раствора инертным компонентом. В этом случае линия  $NH$  приближается к стороне  $AB$  при перемещении от точки  $N$  к точке  $H$ .

Выход продуктов частичного растворения можно определить и по диаграмме равновесия фаз, используя правило рычага. При этом соотношения между потоками исходных продуктов  $F$  и  $P$ , а также потоками продуктов разделения  $L$  и  $S$  можно представить в виде отношений соответствующих отрезков линий смешения и сепарации:

$$\frac{F}{P} = \frac{\overline{MP}}{\overline{MF}} \quad \text{или} \quad \frac{F}{F+P} = \frac{F}{M} = \frac{\overline{MP}}{\overline{FP}}; \quad (\text{ж})$$

$$\frac{L}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{ML}} \quad \text{или} \quad \frac{L}{L+S} = \frac{L}{M} = \frac{\overline{MS}}{\overline{LS}}; \quad (\text{з})$$

$$\frac{S}{M} = \frac{\overline{ML}}{\overline{LS}}. \quad (\text{и})$$

В зависимости от заданных величин (задачи эксплуатации или проектирования) удобнее использовать те или иные из приведенных соотношений.

При проведении процесса частичного растворения часто возникает задача извлечения (регенерации) растворителя из твердого остатка  $S$ . Регенерацию обычно осуществляют методами сушки или выпаривания (отгонки). Последний процесс показан на рис.17.14. Стадия отгонки  $O$  происходит по линии  $WP$ , проходящей через точку  $S$ . В результате полного извлечения растворителя из влажного нижнего продукта  $S$  мы получаем сухой твердый остаток  $W$  с концентрацией  $x_W$  компонента  $A$  и растворитель  $P$ , содержащий некоторое количество компонента  $A$ . Соотношение между потоками  $W$  и  $P$  можно определить по правилу рычага:

$$\frac{W}{P} = \frac{\overline{SP}}{\overline{SW}} . \quad (к)$$

При полной нелетучести компонента  $A$  линия регенерации (отгонки) растворителя будет выходить не из точки  $P$ , а из точки  $B$ .

Степень извлечения компонента  $A$  при однократном выщелачивании из исходной смеси  $F$  составляет:

$$\eta = \frac{Lx_L}{Fx_F} . \quad (17.13)$$

Однократный процесс выщелачивания часто не обеспечивает заданной степени извлечения целевого компонента  $A$  из исходной смеси  $F$  из-за значительных его потерь с твердой фазой (рафинатом)  $S$  или с сухим продуктом  $W$ . Для снижения потерь компонента  $A$  можно использовать процесс *многоступенчатого перекрестного выщелачивания*, схема которого приведена на рис. 17.10,б, а его построение в диаграмме равновесия фаз показано на рис. 17.15. Примем, что растворение в данном случае производится чистым растворителем ( $x_p = 0$ ), поэтому точка растворителя  $P$  совпадает с точкой  $B$ .

На первой ступени разделения исходное вещество  $F$  смешивают с частью (первой порцией) растворителя  $P_1$ . Здесь получают раствор  $L_1$  и рафинат  $S_1$ ; последний передают на вторую ступень разделения. Там он смешивается со следующей порцией растворителя  $P_2$ . В результате на второй ступени получают раствор  $L_2$  и рафинат  $S_2$ , который передают на третью ступень, и т.д. В ходе расчета здесь приходится определять потоки фаз, уходящих с соответствующих ступеней,  $L_i$  и  $S_i$ , а также точки материальных балансов (составы смесей) на этих ступенях —  $M_i$ . Делается это с использованием правила рычага. Такой процесс позволяет существенно снизить остаточное содержание целевого компонента  $A$  в конечном твердом остатке (рафинате): точка  $W$  здесь заметно ближе к вершине  $C$ , чем на рис.

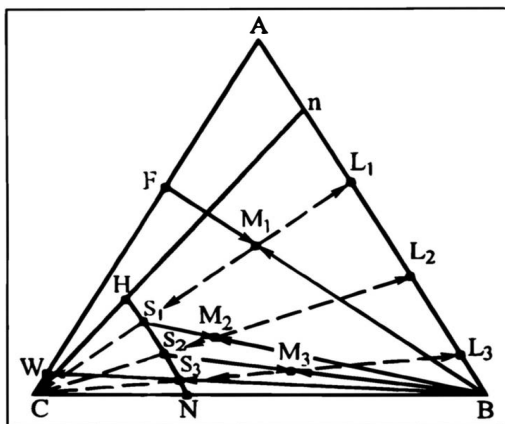


Рис.17.15. Процесс перекрестного многоступенчатого растворения бинарной смеси с инертным компонентом

17.14. Недостаток этого процесса — получение целого набора жидких фракций (экстрактов) различной концентрации.

Более совершенным процессом является непрерывное *ступенчато-противоточное выщелачивание*, схема которого приведена на рис.17.10,б, а его построение в диаграмме равновесия фаз — на рис. 17.16.

Материальные балансы для схемы в целом запишутся так:

— по потокам фаз

$$F + P - S_n - L_1 = 0 ; \quad (л)$$

— по потокам компонента А

$$Fx_F + Px_P - S_n x_{S_n} - Lx_{L1} = 0 , \quad (м)$$

где  $S_n$  и  $x_{S_n}$  — поток нижнего продукта (твердого остатка) и концентрация в нем компонента А на выходе из  $n$ -й (последней) ступени.

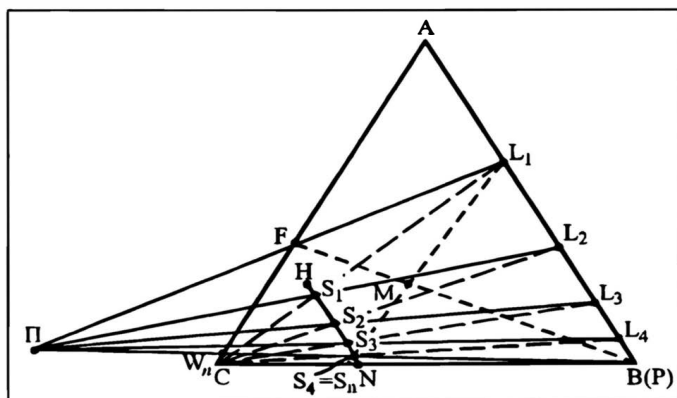


Рис.17.16. Процесс противоточного растворения бинарной смеси с инертным компонентом

Совместное решение уравнений (л) и (м) при известных конечных концентрациях  $x_{L1}$  и  $x_{Sn}$  позволяет, исключив  $S_n$ , найти поток отводимого экстракта  $L_1$ :

$$L_1 = \frac{F(x_F - x_{Sn}) - P(x_{Sn} - x_p)}{x_{L1} - x_{Sn}} . \quad (17.14)$$

Для заданных начальных потоков, зная величину  $L_1$ , из (л) легко рассчитать поток  $S_n$ . Если же задан расход одного из конечных продуктов, то из уравнений материального баланса можно найти одну из неизвестных концентраций.

Методика расчета числа необходимых ступеней противоточного выщелачивания в значительной мере совпадает с изложенной для противоточной жидкостной экстракции (см. разд. 13.15.2). Для пространственного контура, охватывающего одно из крайних (например  $n$ -е) и произвольное ( $i$ -е) сечения, запишем уравнение материального баланса:

$$P + S_i - S_n - L_{i+1} = 0 . \quad (н)$$

Отсюда следует, что в любом произвольном сечении разность между сопряженными потоками фаз одинакова и равна разности потоков в крайнем сечении — обозначим ее  $\Pi$ :

$$\begin{aligned} S - P = F - L_1 = S_1 - L_2 = \\ = S_2 - L_3 = \dots = S_i - L_{i+1} = \dots = S_{n-1} - L_n = \Pi = \text{idem} . \quad (о) \end{aligned}$$

Эту разность можно трактовать как некоторый гипотетический поток фазы  $\Pi$ .

Для того же контура материальный баланс по потоку компонента А запишется:

$$Px_p + S_i x_{Si} - S_n x_{Sn} - L_{i+1} x_{L(i+1)} = 0 , \quad (п)$$

откуда для произвольного  $i$ -го сечения

$$S_i x_{Si} - L_{i+1} x_{L(i+1)} = S_n x_{Sn} - P x_p = \text{idem} , \quad (р)$$

причем возможность  $x_p = 0$  сути анализа не затрагивает.

Из (р) следует, что разности между сопряженными потоками компонента тоже одинаковы.

Поделим друг на друга разности для произвольного сечения по (о) и (р) и обозначим частное символом  $x_{\Pi}$ :

$$\frac{S_i x_{Si} - L_{i+1} x_{L(i+1)}}{S_i - L_{i+1}} = \frac{S_n x_{Sn} - L_n x_{Ln}}{\Pi} \equiv x_{\Pi} = \text{idem} . \quad (с)$$

Величина  $x_{\Pi}$  имеет смысл некой условной концентрации, одинаковой для всех сечений ступенчато-противоточного аппарата. Если составить материальный баланс для любого другого компонента, то придем к аналогичному результату: условная концентрация этого другого компонента  $x_{\Pi}' = \text{idem}$ . Две посто-

янные концентрации разных компонентов в треугольной диаграмме дают точку П (полюс), одну и ту же для любого сечения ступенчато-противоточного аппарата, в том числе и для крайних сечений (см. рис. 17.16). Последнее заключение представляет собой доказательство существования полюса, находящегося на пересечении прямых (лучей), проходящих через любые пары сопряженных потоков экстракта и нижнего продукта. При этом из (р) следует, что  $Sx_{Si} - L_{i+1}x_{L(i+1)} = \Pi x_{\Pi}$ . Это равенство можно трактовать как операцию вычитания потока компонента с экстрактом из его потока с нижним продуктом, иначе говоря, — как разделение нижнего продукта на экстракт и некий гипотетический продукт (его поток  $\Pi$ , концентрация  $x_{\Pi}$ ). Разделение, разумеется, следует правилу рычага (здесь удобнее применить рычаг  $\Pi$  рода с опорой в точке П):

$$\frac{S_i}{L_{i+1}} = \frac{\overline{\Pi L_{i+1}}}{\overline{\Pi S_i}}, \quad (т)$$

где  $\overline{\Pi L_{i+1}}$  и  $\overline{\Pi S_i}$  — полный и внешний отрезки соответствующего луча.

Равенство (т) дает соотношение потоков нижнего продукта и маточника в произвольном сечении; это соотношение, конечно, справедливо и для крайних сечений, включающих концевые потоки  $P$  или  $F$ .

Для определения числа необходимых ступеней (задача *проектирования*) необходимо сначала найти полюс.

Полюс П будем строить как точку пересечения крайних лучей, соответствующих концевым потокам  $F$ ,  $L_1$ ,  $P$  и  $S_n$ . Чаше всего заданы исходные потоки  $F$  и  $P$  и их составы ( $x_F$ ,  $x_P$ ), а также концентрация компонента А в нижнем продукте (точка  $S_n$ ) либо в сухом продукте после регенерации растворителя (точка  $W_n$ ). Тогда один из крайних лучей, проходящий через точки В(Р) и  $S_n$  (или  $W_n$ ), может быть проведен сразу. Для построения второго луча мы первоначально располагаем лишь точкой  $F$ , точку  $L_1$  надо найти. С этой целью сначала отыщем точку материального баланса М по известным потокам —  $F$  и  $P$ , по правилу рычага II рода:

$$\frac{F}{F + P} = \frac{\overline{MB}}{\overline{FB}},$$

откуда определяем отрезок  $\overline{MB}$  и откладываем его на линии ВF.

Ту же точку М даст смещение уходящих потоков  $L_1$  и  $S_n$ ; значит, точки  $L_1$ ,  $S_n$  и М лежат на одной прямой. Положение точки  $S_n$  известно (она лежит на линии нижнего продукта, а ее концентрация в проектной задаче задана). Относительно точки  $L_1$  известно, что она лежит на линии экстрактов АВ. Продолжив прямую  $S_nM$  за М, найдем точку ее пересечения со сторо-

ной АВ — получим точку  $L_1$ . Теперь можно построить и второй крайний луч, проходящий через точки F и  $L_1$ . Полус П получаем как точку пересечения двух крайних лучей.

Лучи  $ПЛ_1$  и  $ПР$  ограничивают область возможного разделения при заданных концентрациях исходных и конечных потоков. На промежуточных лучах  $S_1L_2$ ,  $S_2L_3$ ,  $S_3L_4$  ... находятся сопряженные концентрации в соответствующих сечениях, а на хордах  $S_1L_1$ ,  $S_2L_2$ ,  $S_3L_3$  ... лежат концентрации потоков, покидающих соответствующую ступень. Число ступеней разделения определяется путем графического построения и равно числу хорд (стадий сепарации). Заметим: чем эффективнее сепарация фаз (линия нижнего продукта NH ближе к вершине треугольника C), тем меньшее число ступеней требуется для осуществления процесса разделения.

Подчеркнем, что в данном случае в результате построения (в отличие от других массообменных процессов) мы сразу получаем *реальное* число ступеней разделения. Дело в том, что построение процесса разделения здесь базируется не на равновесных концентрациях, а на реальных составах твердой фазы, определяемых с помощью линии рафинатов NH. Напомним, что данная линия строится на основании опытных данных; она учитывает влияние на процесс разделения кинетики стадии растворения и эффективности стадии сепарации.

В ряде аппаратов (например, в шнековых) процесс выщелачивания протекает с *непрерывным контактом* фаз. Высоту (протяженность) рабочей зоны аппарата в данном случае находят так же, как и для других массообменных аппаратов с непрерывным массообменом.

### 17.6.3. Фракционное растворение веществ

Данный процесс может быть использован для разделения различных веществ на фракции, обогащенные тем или иным компонентом, а также для глубокой очистки веществ от примесей. Возможны различные варианты процесса: однократное, порционное и противоточное растворение. Однако эти процессы разработаны пока слабо. Часто фракционное растворение используется в сочетании с фракционной кристаллизацией.

Рассмотрим простейший вариант однократного фракционного растворения применительно к разделению бинарной эвтектикообразующей смеси, состоящей из компонентов А и С; в качестве растворителя  $P$  используется низкотемпературный компонент В. Процесс (рис. 17.17,а) состоит из четырех стадий: частичного растворения Н, сепарации Ф и двух стадий отгонки (регенерации) растворителя из конечных продуктов разделения  $O_S$  и  $O_L$ .

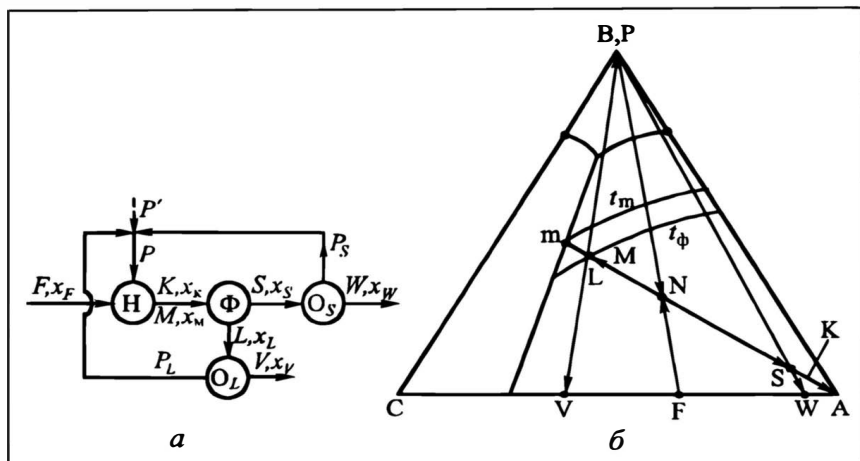


Рис. 17.17. Схема потоков в процессе однократного фракционного растворения (а) и изображение этого процесса в диаграмме равновесия фаз (б)

Сначала исходная смесь  $F$  с концентрацией компонента  $A$ , равной  $x_F$ , при температуре  $t_F$  подается в твердом состоянии на стадию частичного растворения  $H$ ; там она смешивается с растворителем  $P$ , поступающим при температуре  $t_P$ . Процесс смешения изображается на диаграмме равновесия фаз (рис. 17.17, б) линией  $FP$  (или  $FB$ , если растворитель чистый). Состав полученной тройной смеси соответствует точке  $N$ .

Подвод тепла (или его отвод) здесь, как и при полном растворении, можно осуществлять двумя способами: с потоком растворителя либо путем теплообмена с внешней средой (теплоносителями). В первом случае теплообмен между потоками  $F$  и  $P$  происходит при их непосредственном контакте, что существенно упрощает аппаратное оформление процесса растворения.

Для успешной реализации фракционного разделения рабочая температура на стадии растворения  $t_\phi$  должна быть не ниже температуры начала кристаллизации двойной эвтектики  $t_m$ .

В рассматриваемом случае исходная смесь  $F$  лежит в кристаллизационном поле компонента  $A$ , поэтому при температуре  $t_\phi$  произойдет полное растворение компонента  $B$  и частичное — компонента  $A$ . В результате такого растворения получаем кристаллическую фазу, представляющую собой чистый компонент  $A$ , и маточник  $M$ . На диаграмме равновесия сосуществование этих фаз изображается линией  $AM$ , проходящей через точку смешения  $N$ . При этом точка  $M$  лежит на пересечении коноды (хорды)  $mA$  с изотермой  $t_\phi$ .

Полученную на стадии растворения кристаллическую суспензию  $N$  подают на стадию сепарации  $\Phi$ , где производится ее

разделение. В результате сепарации получают кристаллическую  $S$  и жидкую  $L$  фракции. Состав кристаллизата  $S$  зависит от количества захваченного им маточника.

После отгонки растворителя из фракций  $L$  и  $S$  на стадиях  $O_S$  (линия  $PW$ ) и  $O_L$  (линия  $PV$ ) получают конечные продукты разделения — соответственно  $W$  и  $V$ . При этом продукт  $W$  обогащен (по сравнению с исходной смесью  $F$ ) компонентом  $A$ , а продукт  $V$  — компонентом  $C$ . Отогнанные (регенерированные) фракции растворителя  $P_S$  и  $P_L$  возвращают на стадию растворения. Неизбежные в ходе процесса разделения потери растворителя компенсируют потоком  $P'$  (см. рис. 17.17,а).

Выход продуктов разделения  $W$  и  $V$  и их состав зависят от состава исходной смеси  $F$ , массы добавляемого растворителя, температуры фракционирования и режимов стадии сепарации.

Положение точки  $N$  на линии смешения потоков  $F$  и  $P$  устанавливается по правилу рычага:

$$\frac{F}{P} = \frac{\overline{NP}}{\overline{NF}} \quad \text{или} \quad \frac{F}{P + F} = \frac{\overline{NP}}{\overline{FP}}. \quad (y)$$

Состав получаемого маточника  $x_m = x_L$  можно определить по положению точки  $M$  на диаграмме равновесия фаз. Соотношение между потоками  $S$  и  $L$  определяется отношением соответствующих отрезков линии растворения:

$$\frac{S}{L} = \frac{\overline{NL}}{\overline{NS}} \quad \text{или} \quad \frac{S}{S + L} = \frac{\overline{NL}}{\overline{SL}}. \quad (ф)$$

Положение точки твердой фракции  $S$  можно определить, располагая величиной коэффициента захвата маточника кристаллической фазой.

Если качество продукта  $W$  не удовлетворяет заданным требованиям (велико содержание примеси  $C$ ), то можно применить двухступенчатое фракционное растворение.

## 17.7. ОТДЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ РАСТВОРЕНИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

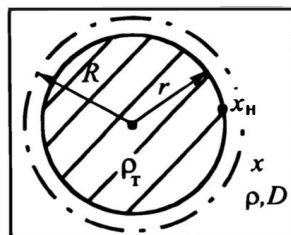
Ниже рассмотрены некоторые простые задачи, иллюстрирующие общие подходы и методики расчета. Примеры и решения ряда более сложных задач содержатся в научной литературе.

### 17.7.1. Растворение неподвижного сферического зерна в неограниченном объеме покоящейся жидкости

Процесс протекает в периодическом режиме. Схема его изображена на рис. 17.18. Сферическое зерно плотностью  $\rho_T$  и начальным радиусом  $R$  помещено в неподвижную жидкость

\* См. [1, 6, 7].

Рис.17.18. К расчету растворения сферического зерна в неподвижной жидкости



плотностью  $\rho$ ; коэффициент диффузии растворяемого вещества в жидкости равен  $D$ . Требуется установить связь текущего радиуса зерна  $r$  и времени растворения  $\tau$ .

Формулировка задачи позволяет решить ее аналитически, поскольку:

— неограниченность объема жидкости позволяет допустить, что концентрация в ней растворенного вещества  $x$  равна начальной  $x_1$  и не изменяется при растворении зерна;

— неподвижность зерна и жидкости означает отсутствие конвективной составляющей массопереноса: процесс растворения происходит только за счет диффузионного механизма;

— сферическая форма зерна в сочетании с предыдущим условием позволяет воспользоваться (см. разд. 10.16.2) теоретическим выражением  $Sh \equiv \beta d/D = \beta \cdot 2r/D = 2$  (здесь  $d = 2r$  — диаметр зерна;  $\beta = D/r$ ).

Будем считать зерно непористым, так что растворитель не пропитывает объем зерна, его растворение происходит только с поверхности.

Расчет ведем по уравнению (17.1), в котором  $M = (4/3)\pi r^3 \rho_T$ ,  $dM = 4\pi r^2 \rho_T dr$ ,  $f = 4\pi r^2$ . Подставим полученные величины в выражение (17.1):

$$- 4\pi r^2 \rho_T \frac{dr}{d\tau} = \frac{D}{r} \rho 4\pi r^2 (x_n - x),$$

причем, естественно, величина концентрации насыщения  $x_n = \text{const}$ .

После очевидных сокращений и разделения переменных получим:

$$- r dr = \frac{\rho}{\rho_T} D (x_n - x) d\tau. \quad (a)$$

Интегрируя (a) в общем случае от  $R$  до текущего значения  $r$  и от 0 до текущего  $\tau$ , находим искомую связь (с учетом знака "минус"):

$$R^2 - r^2 = 2 \frac{\rho}{\rho_T} D (x_n - x) \tau. \quad (17.15)$$

Из (17.15) определяем:

— значение  $r$  к моменту времени  $\tau$ , конечно, с ограничением  $r \geq 0$ ; если получится  $r < 0$ , это означает, что зерно полностью растворилось за меньший, нежели заданное  $\tau$ , промежуток времени;

— значение  $\tau$ , необходимое для уменьшения размера зерна до заданной величины  $r$ .

В частности, время полного растворения зерна  $\tau_n$  ( $r = 0$ ) составляет, согласно (17.15):

$$\tau_n = \frac{\rho_T R^2}{2\rho D(x_n - x)} \quad (17.16)$$

Если объем жидкости  $V$  ограничен, то решение задачи существенно усложняется, поскольку в ходе растворения изменяется концентрация растворенного вещества в жидкости:  $x = \text{var}$ . В этом случае понадобится использовать материальный баланс для текущего промежутка времени, чтобы связать изменение массы  $\Delta M$  и объема  $\Delta V$  зерна (от начала процесса) с текущей концентрацией растворяемого компонента  $x$  (в сравнении с начальной  $x_1$ ). Очевидно:  $\Delta M = \rho_T \Delta V = (4/3)\pi\rho_T(R^3 - r^3)$ . Тогда

$$x = x_1 + \frac{\rho_T \Delta V}{\rho V + \rho_T \Delta V} \quad (17.17)$$

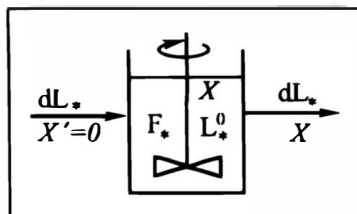
Подстановка в (а) этого значения  $x$  (при выражении  $\Delta V$  через  $r$ ) приводит к достаточно сложному дифференциальному уравнению, решение которого — не просто. Заметим: при решении надо будет дополнительно иметь в виду ограничение  $x \leq x_n$ ; при растворении вещества в ограниченном объеме вполне возможно получение насыщенного раствора при неполном растворении зерна — тогда равенству  $x = x_n$  отвечает минимальный размер зерна.

### 17.7.2. Выщелачивание в потоке растворителя в условиях балансовой задачи

Процесс протекает в полунепрерывном режиме. Схема его показана на рис. 17.19. В аппарат, где находятся интенсивно перемешиваемые постоянные количества подлежащего выщелачиванию твердого материала и первоначально залитого растворителя, непрерывно подается исходный растворитель и отводится раствор вещества. Раствор в аппарате после первоначального залива растворителя будем считать ненасыщенным. Требуется найти связь остаточной концентрации вещества в аппарате (в твердом остатке) с количеством поданного растворителя.

В целях упрощения задачи положим, что внутренняя и внешняя стадии массообмена протекают весьма интенсивно (крупные поры, высокие коэффициенты внутренней и внешней диффузии, развитая поверхность контакта), так что характерные концентрации устанавливаются практически мгновенно.

Рис. 17.19. Схема полунепрерывного выщелачивания



но. В этом случае процесс определяется количествами контактирующих фаз, т.е. протекает в условиях балансовой задачи.

Обозначим:  $F$  и  $x_F$  — количество загруженного в аппарат твердого материала и концентрация в нем растворяемого компонента;  $L^0$  — количество первоначально залитой жидкости, а  $L$  — растворителя, поданного в аппарат к текущему моменту времени.

Анализ процесса удобно вести в относительных концентрациях:

$$X = \frac{x}{1 - x} ; \quad (6)$$

в этом случае можно будет оперировать постоянными количествами и потоками фаз. Тогда количество инерта в твердой фазе  $F_* = F(1 - x_F) = \text{const}$ ; текущее количество поданного и отведенного растворителя в расчете на чистый экстрагент (штрихом отмечены входные параметры) в общем случае  $L_* = L'(1 - x_L') = \text{const}$ , в частности (при  $x_L' = 0$ , чистый растворитель),  $L_* = L'$ ; соответственно  $L_*^0 = L^0(1 - x_L') = \text{const}$  или же  $L_*^0 = L'$  (при  $x_L' = 0$ ).

В дальнейшем для простоты будем считать исходный растворитель (экстрагент) чистым. Тогда начальная (после залива в аппарат растворителя в количестве  $L^0$ ) абсолютная концентрация вещества в аппарате составит  $x_0 = Fx_F / (F + L^0)$ , она по соотношению (6) легко переводится в относительную концентрацию  $X_0$ .

Для пространственного контура, совпадающего с аппаратом, запишем материальный баланс по веществу применительно к элементарному промежутку времени, за который в аппарат подается (и отводится из него) растворитель в количестве  $dL_*$ . При этом имеем в виду, что при интенсивном перемешивании смеси в каждый момент времени выходная концентрация вещества в экстракте  $X$  равна концентрации в аппарате. Итак,

$$0 - X dL_* = (F_* + L_*^0) dX, \quad (в)$$

причем в левой части стоят Приход и Уход вещества, в правой — его Накопление. Заметим, что при подаче экстрагента с начальной концентрацией вещества  $X' \neq 0$  в левой части Приход будет равен не 0, а  $X'dL_*$ ; никаких дополнительных затруднений в анализ это не вносит.

Разделим переменные и проинтегрируем в пределах от начальных их значений до текущих:

$$\int_0^{L_*} \frac{dL_*}{F_* + L_*^0} = - \int_{X_0}^X \frac{dX}{X} .$$

Избавляясь от знака "—" и меняя местами пределы  $X_0$  и  $X$ , получаем:

$$\frac{L_*}{F_* + L_*^0} = \ln \frac{X_0}{X} .$$

Отсюда для определения  $L_*$  при заданном значении  $X$  расчетную формулу удобно представить в виде

$$L_* = (F_* + L_*^0) \ln(X_0/X) , \quad (17.18)$$

а для  $X$  при известном количестве поданного растворителя  $L_*$  — в виде

$$X = X_0 \exp \left( - \frac{L_*}{F_* + L_*^0} \right) . \quad (17.19)$$

Если растворитель подается равномерно, т.е. задан расход растворителя в единицу времени  $l_*$ , то, подставляя  $L_* = l_* \tau$ , находим по (17.18) и (17.19) связь текущей (или конечной) концентрации  $X$  с продолжительностью процесса  $\tau$ .

По завершении расчета относительную концентрацию  $X$  при необходимости переводят в абсолютную:  $x = X/(1 + X)$ . Расчет остаточной концентрации растворяемого вещества в твердом остатке после сепарации при известном коэффициенте захвата затруднений не вызывает.

### 17.7.3. Протяженность рабочей зоны для процесса противоточного выщелачивания с непрерывным контактом фаз

Противоточный процесс выщелачивания с непрерывным контактом фаз (непрерывный процесс) осуществляется в колонных аппаратах с движущимся или падающим слоем твердой фазы либо в шнековом аппарате. Требуется определить протяженность рабочей зоны  $H$  (*задача проектирования*).

Величина  $H$  связана с другими характеристиками рабочей зоны — поверхностью контакта  $f$ , поперечным сечением аппарата  $s_a$ , удельной поверхностью твердой фазы  $f_{уд}$ . Поперечное сечение  $s_a$  определяется по уравнению расхода (исходя из пре-

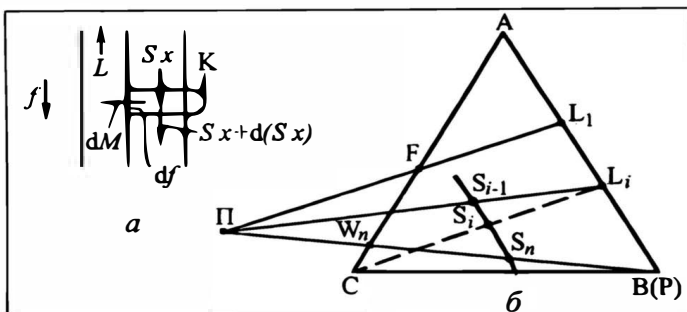


Рис. 17.20. К расчету процесса противоточного выщелачивания с непрерывным контактом фаз:

*а* — схема потоков для элементарного контура *К*, *б* — изображение на диаграмме "равновесия" фаз

дельных скоростей — уноса, зависания твердой фазы или поворота вспять жидкостного потока). Удельная поверхность  $f_{уд}$  рассчитывается (см. разд. 2.7) по среднему размеру твердых частиц и их объемной концентрации в рабочей зоне. Поверхность контакта  $f$  подлежит определению.

Рассмотрим фрагмент рабочей зоны (рис. 17.20, *а*), разграничив в ней схематически (поверхностью контакта) области движения разных фаз. Выделим в области движения *нижнего продукта* пространственный контур *К* с элементарной поверхностью контакта  $df$ , направив ось  $f$  вниз. На рисунке применительно к выделенному контуру показаны потоки нижнего продукта  $S$  и концентрации в нем растворяемого вещества  $x$ , а также поток последнего  $dM$  из контура (в экстракт). Материальный баланс по растворяемому веществу имеет вид:

$$Sx - [Sx + d(Sx)] - dM = 0 ,$$

откуда

$$dM = - d(Sx) . \quad (г)$$

Согласно уравнению массопередачи, записанному для бесконечно малой поверхности контакта  $df$ ,

$$dM = k(x - x')df , \quad (д)$$

где  $x'$  — аналог равновесной концентрации. Под  $k$  понимается коэффициент массопередачи, характеризующий интенсивность массопереноса с учетом скорости процесса на всех составляющих его стадиях (будем считать  $k$  известным, например найденным экспериментально или рассчитанным по имеющимся эмпирическим формулам).

Приравнявая (г) и (д), получаем:

$$dM = k(x - x')df = -d(Sx) ;$$

отсюда после разделения переменных и интегрирования (со сменой пределов, чтобы избавиться от знака "минус") находим

искомую поверхность контакта:

$$f = \int_{x_{s,1}}^{x_F} \frac{d(Sx)}{k(x - x')} . \quad (17.20)$$

Для расчета поверхности контакта  $f$  необходимо вычислить интеграл в правой части (17.20). Это делается с помощью фазовой диаграммы (рис. 17.20,б). Крайние лучи и полюс построены обычным способом — см. разд. 17.6.2. Проведем из полюса  $P$  произвольный луч  $PS_{i-1}L_i$  и из точки  $L_i$  — хорду  $L_iS_i$ . Тогда концентрация вещества в жидкости для  $i$ -го сечения равна  $x_{L,i-1}$ . Сопряженной с ней концентрации в твердом остатке  $X_{S,i}$  отвечает точка  $S_i$ . А точка  $S_i$  соответствует аналогу "равновесной" с  $x_{L,i-1}$  концентрации — смеси твердого инерта с жидкостью *того же* состава  $x_{L,i}$ , т.е. абсолютной концентрации  $x_{S,i}$ . Текущее значение  $S$ , содержащееся под интегралом, определяется с помощью правила рычага по соотношению отрезков  $\overline{PS} / \overline{PL}$  в рассматриваемом сечении (так как разность потоков  $S - L$  одинакова для всех сечений аппарата и известна — см. разд. 17.6.2). Такая же связь концентраций (сопряженной и "равновесной") и потока нижнего продукта характерна для любого сечения аппарата, т.е. для множества лучей, расположенных между крайними —  $PL_1$  и  $PB$ . Это позволяет найти значение интеграла (графически или численными методами).

Определение протяженности рабочей зоны  $H$  ведется на основе известного (см. разд. 10.8.4) соотношения

$$f = f_{уд} s_a H ,$$

откуда

$$H = \frac{f}{f_{уд} s_a} . \quad (17.21)$$

#### ЛИТЕРАТУРА к главе 17

1. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Львов: Изд. Львовского университета, 1970. 188 с.
2. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
3. Броунштейн Б.И., Фишбеин Г.А. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. Л.: Химия, 1977. 279 с.
4. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, 1971. 248 с.
5. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
6. Романков П.Г., Фралов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1990. 385 с.
7. Рудобахта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 209 с.
8. Рудобахта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.

### СУБЛИМАЦИЯ И ДЕСУБЛИМАЦИЯ

Под термином **сублимация** понимают процесс перехода вещества непосредственно из твердого состояния в газообразное, а под термином **десублимация** — обратный процесс перехода вещества из газообразного в твердое состояние. Сублимацию часто также называют *испарением* или *возгонкой твердой фазы*, а десублимацию — *твердофазной конденсацией* или *кристаллизацией из паровой фазы*.

Процессы сублимации и десублимации широко используются в химической, пищевой, медицинской, металлургической, электронной, текстильной и других отраслях промышленности. С помощью этих процессов решаются следующие задачи:

- выделение ценных (или вредных) компонентов из парогазовых смесей;
- разделение и глубокая очистка веществ от примесей;
- получение мелкодисперсных порошков (красителей, лекарств, различных реагентов);
- извлечение ценных компонентов из твердых смесей путем газовой экстракции;
- нанесение различных покрытий на поверхность твердых материалов (готовые изделия, фольгу, пленки, бумагу, ткани и т.д.);
- реагентная обработка твердых тел с целью протравливания или придания особых свойств поверхности таких тел;
- получение твердых продуктов в результате химических реакций между исходными газообразными реагентами;
- выращивание монокристаллов;
- газовая полимеризация;
- концентрирование и аккумулялирование различных газов металлогидридами;
- термохимическое аккумулялирование теплоты.

Процесс сублимации сопровождается значительным эндотермическим эффектом при переходе вещества из твердого в паробразное состояние. Поэтому некоторые сублимирующиеся вещества используются в качестве теплозащитных агентов, наносимых на поверхности тел, подвергающихся мощным тепловым воздействиям (например, корпуса космических аппаратов).

Процессы сублимации и десублимации обычно тесно связаны между собой и часто реализуются в виде последовательно

осуществляемых стадий. В технической литературе в последние годы даже появился специальный термин *сублимационно-десублимационная технология*. Однако эти процессы могут использоваться и раздельно.

В химической технологии процессы сублимации и десублимации используются при промышленном получении и переработке большого числа различных веществ: антрацена, антрахинона, аценафтена, малеинового и фталевого ангидридов, салициловой и терефталевой кислот, нафталина, фталимида, камфоры, серы, иода, хлоридов алюминия и железа, технического углерода (сажи) и многих других веществ. В криогенной технике эти процессы применяются для вымораживания паров воды и диоксида углерода из воздуха, поступающего на разделение. Данные процессы широко используются также для получения чистых металлов, при производстве ядерного горючего, очистке полупроводниковых материалов, получении твердых веществ с определенными физико-механическими свойствами.

### 18.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СУБЛИМАЦИИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ

Как уже отмечалось в разд. 16.2, процессы сублимации и десублимации происходят при параметрах системы ниже тройной точки. На диаграмме состояния фаз *однокомпонентного* (чистого) вещества (см. рис. 16.2,а) моновариантному равновесию "твердая фаза — пар" соответствует линия АВ. Направление фазового превращения в данном случае определяется величинами химического потенциала твердой  $\mu_t$  и паровой  $\mu_p$  фаз. Если эти потенциалы равны между собой ( $\mu_t = \mu_p$ ), то система находится в равновесном состоянии. Если окажется, что при рассматриваемых параметрах  $\mu_t > \mu_p$ , то в системе будет происходить процесс испарения твердой фазы, а при  $\mu_p > \mu_t$  будет наблюдаться обратный фазовый переход — конденсация пара с образованием твердой фазы.

Как известно, состояние равновесия фаз в однокомпонентной системе определяется двумя параметрами: давлением  $p$  и температурой  $T$ . Для большинства веществ зависимость между давлением и температурой насыщенного пара можно достаточно точно описать уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}, \quad (18.1)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $A$  и  $B$  — постоянные коэффициенты, характерные для отдельных веществ\*\*.

\* Подробнее см. [1, 4, 5].

\*\*Значения этих коэффициентов для многих веществ приведены в литературе — см., например, [4].

Внутренняя энергия пара выше, чем кристаллической фазы. Поэтому сублимация веществ сопровождается поглощением энергии, а при десублимации происходит выделение энергии (теплоты) фазового превращения.

Зависимость между скрытой теплотой сублимации  $r_{\text{суб}}$ , давлением паров  $p$ , температурой и молярными объемами паровой  $v_{\text{п}}$  и твердой  $v_{\text{т}}$  фаз описывается уравнением Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{\text{суб}}}{T \Delta v} = \frac{r_{\text{суб}}}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{т}})} \quad (18.2)$$

Заметим, что уравнение (18.1) получается из (18.2), если принять  $v_{\text{п}} \gg v_{\text{т}}$  и  $r_{\text{суб}} = \text{const}$ .

В свою очередь, скрытую теплоту сублимации можно представить в виде суммы теплот испарения  $r_{\text{исп}}$  и плавления  $r_{\text{пл}}$  вещества:

$$r_{\text{суб}} = r_{\text{исп}} + r_{\text{пл}} \quad (18.3)$$

Заметим, что аддитивное уравнение (18.3) применимо только при данной температуре. Зависимость теплоты сублимации вещества от температуры можно установить, используя уравнение Клаузиуса:

$$\frac{d r_{\text{суб}}}{dT} - \frac{r_{\text{суб}}}{T} = c_{\text{п}} - c_{\text{т}} \quad (18.4)$$

где  $c_{\text{т}}$  и  $c_{\text{п}}$  — теплоемкости твердой фазы и насыщенного пара при температуре испарения.

Молярный объем твердой фазы  $v_{\text{т}}$  гораздо меньше молярного объема пара  $v_{\text{п}}$ , так что уравнение (18.2) можно упростить:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{\text{суб}}}{T v_{\text{п}}} \quad (18.5)$$

Для идеальных газов молярный объем паровой фазы равен

$$v_{\text{п}} = \frac{R_y T}{p} \quad (18.6)$$

При подстановке значения  $v_{\text{п}}$  из уравнения (18.6) в (18.5) получается уравнение Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_{\text{суб}}}{R_y T^2} dT \quad (18.7)$$

Если принять, что в небольшом интервале изменения температуры от  $T_1$  до  $T_2$  скрытая теплота сублимации изменяется незначительно, то при интегрировании уравнения (18.7) получается зависимость

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{r_{\text{суб}}}{R_y} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (18.8)$$

Уравнение (18.8) может применяться для определения скрытой теплоты сублимации в диапазоне температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ , если имеются данные об упругости паров вещества при определенных температурах. Это уравнение может быть использовано также для определения упругости паров вещества при различных температурах, если известна скрытая теплота сублимации ( $r_{\text{суб}} = f(T)$ ).

Для бинарных и многокомпонентных систем равновесие между твердой и паровой фазами зависит от давления, температуры и состава системы (смеси). Данное равновесие, как и для фазовых переходов "твердая фаза—жидкость" и "жидкость—пар", можно представить в виде диаграмм равновесия фаз. Здесь, как и в случае равновесия "твердая фаза—расплав", возможно большое разнообразие типов диаграмм состояния фаз. Правда, в литературе практически отсутствуют полные диаграммы такого равновесия; это, видимо, связано с большими экспериментальными трудностями его изучения. Обычно в литературе приводятся данные изобарического или изотермического равновесия\*.

В качестве примера рассмотрим равновесие бинарной эвтектикообразующей системы при различных давлениях (рис. 18.1). Пусть для данной системы летучесть компонента В выше, чем компонента А; соответственно, температура кипения  $t_{\text{кв}}$  компонента В будет ниже температуры кипения  $t_{\text{ка}}$  компонента А. С другой стороны, температура кристаллизации  $t_{\text{в}}$  чистого компонента В выше температуры кристаллизации  $t_{\text{а}}$  компонента А. К тому же давление тройной точки  $p_{\text{ТВ}}$  компонента В больше давления тройной точки  $p_{\text{ТА}}$  компонента А.

При давлении в системе  $p_1$  выше давлений тройных точек чистых компонентов (рис. 18.1, а) диаграмма фазового равновесия разделяется линиями моновариантного равновесия (ликвидуса, солидуса, кипения и конденсации) на шесть фазовых полей. Выше линии конденсации (полного испарения) располагается поле гомогенной паровой фазы П. Между линиями конденсации и кипения находится гетерогенное поле, в котором сосуществуют жидкая Ж и паровая П фазы. Между линиями ликвидуса и кипения располагается поле гомогенной жидкой фазы Ж, а между линиями ликвидуса и солидуса — гетерогенные поля жидкой и твердой фаз ( $K_{\text{В}} + \text{Ж}$  и  $\text{Ж} + K_{\text{А}}$ ). Ниже линии солидуса, проходящей через эвтектическую точку Е, находится область твердых фаз  $K_{\text{А}}$  и  $K_{\text{В}}$ .

Как известно, равновесие в конденсированных системах (с участием жидкой и твердой фаз) мало зависит от давления, так как они практически несжимаемы. В то же время равновесие с участием паровой фазы ("жидкость—пар" и "твердая фаза—пар") существенно изменяется с давлением. Поэтому при по-

---

\* Подробные сведения о равновесии с участием твердой, жидкой и паровой фаз см., например, в [1, 3].

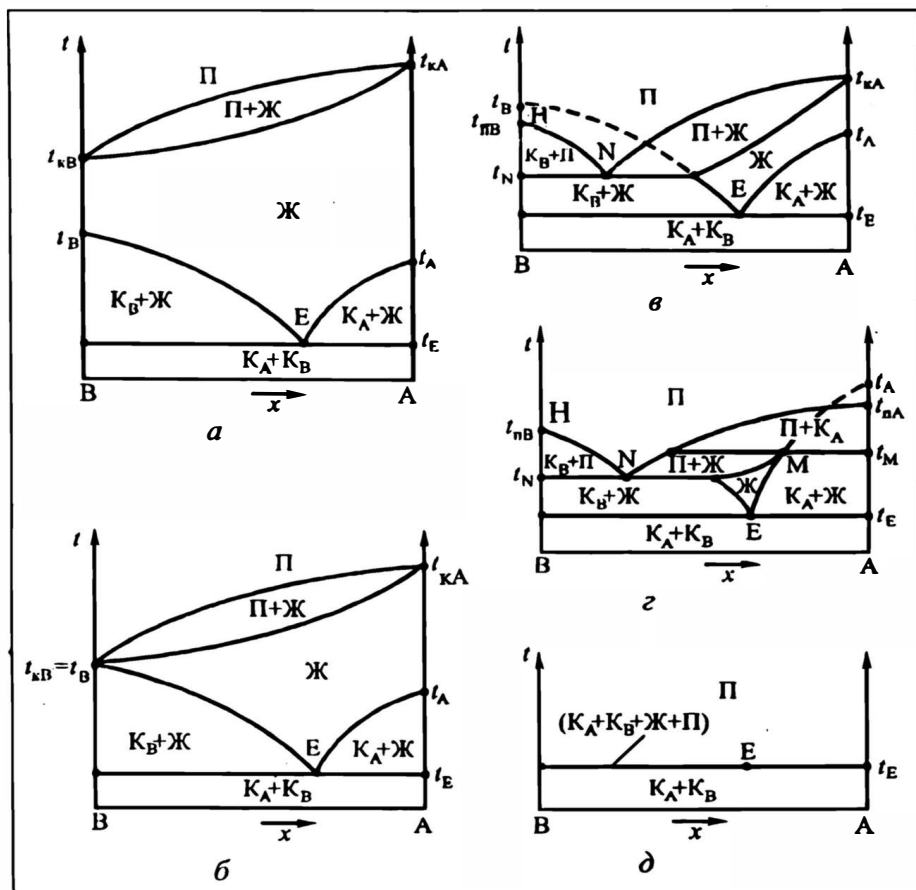


Рис. 18.1. Диаграммы равновесия фаз бинарной смеси при различных давлениях ( $t_A < t_B$ ,  $p_{TB} > p_{TA}$ ):

а —  $p_1 > p_{TB}$  и  $p_{TA}$ ; б —  $p_{TB} = p_2 > p_{TA}$ ; в —  $p_{TB} > p_3 > p_{TA}$ ; д —  $p_5 = p_{\Phi}$

нижении давления область парожидкостного равновесия ( $\Pi + \text{Ж}$ ) приближается к линиям ликвидуса системы. При этом область существования жидкой фазы  $\text{Ж}$  сокращается (см. рис. 18.1, б), а температуры кипения чистых компонентов приближаются к температурам кристаллизации:  $t_{кА} \rightarrow t_A$  и  $t_{кВ} \rightarrow t_B$ . При определенном давлении (в нашем примере при  $p_2$ , отвечающем тройной точке  $p_{TB}$  компонента В) температуры кипения  $t_{кВ}$  и кристаллизации  $t_B$  становятся равными температуре тройной точки компонента В.

При дальнейшем понижении давления до  $p_3$  ниже  $p_{TB}$  на диаграмме появляется дополнительная область (поле) гетерогенного равновесия "кристаллическая фаза  $K_B$  — пар  $\Pi$ " (рис. 18.1, в). Выше линии  $NN'$  происходит полное испарение кри-

сталлов  $K_B$  в рассматриваемой бинарной системе при давлении  $p_3$ . Точка N соответствует инвариантному равновесию трех фаз ( $K_B$ —Ж—П).

При давлении в системе  $p_4$  ниже тройных точек обоих компонентов (рис.18.1,з) на диаграмме появляются еще одна гетерогенная область равновесия П— $K_A$  и точка М инвариантного равновесия трех фаз ( $K_A$ —Ж—П).

Наконец, при определенном давлении  $p_5 = p_{4ф}$  в инвариантном равновесии будут находиться четыре фазы ( $K_A$ — $K_B$ —Ж—П). При этом состав жидкой фазы отвечает эвтектической точке Е (рис. 18.1,д). При давлении же ниже  $p_{4ф}$  полностью исчезнет жидкая фаза, и в равновесии будут находиться две твердые фазы  $K_B$  и  $K_A$  и одна паровая.

Имея такие диаграммы, можно, установив параметры, при которых существует та или иная фаза, определить ее состав, а также выход в процессе разделения.

Исходные вещества (смеси) могут содержать твердые примеси с очень низкой летучестью паров. Такие примеси, как и в процессах растворения и кристаллизации, практически не влияют на равновесие в системе, так что их можно рассматривать в качестве нелетучего компонента (как это делается, например, в процессах выпаривания и выщелачивания).

Многие вещества имеют весьма низкое давление в тройной точке, поэтому проведение процессов сублимации и десублимации таких веществ требует глубокого вакуума. Это существенно затрудняет реализацию рассматриваемых процессов, а в целом ряде случаев их осуществление на современном техническом уровне пока практически невозможно. При проведении процессов сублимации и десублимации веществ с низкими давлениями в тройных точках в систему часто дополнительно вводят инертный газообразный компонент (*газ-носитель*) — для понижения парциального давления основных компонентов. Использование инертного газа-носителя позволяет процессы сублимации и десублимации многих веществ проводить при атмосферном давлении или при умеренном вакууме. Этот прием аналогичен перегонке высококипящих веществ в потоке инертного газа (см. разд. 12.3.3). В качестве инертных газов-носителей используют воздух, азот, аргон и другие газы.

## 18.2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ

Для протекания любого фазового превращения необходимо чтобы система находилась в пересыщенном состоянии. Это обеспечивает движущую силу любого массообменного и химического процесса. Для однокомпонентных систем их пересы-

шения можно достичь изменением двух основных параметров — давления и температуры. Для бинарных и многокомпонентных смесей пересыщения помимо этого достигают путем изменения состава систем, например, разбавляя смесь инертным компонентом. В соответствии с этим сублимацию твердых веществ можно проводить тремя способами: повышая температуру, снижая давление или добавляя к исходному веществу инертный газообразный компонент (либо сочетая два или все три способа). Десублимацию паров, соответственно, можно осуществлять путем охлаждения, сжатия паров и изменяя состав паров. Последний вариант десублимации реализуют, например, проводя адсорбционное поглощение одного из компонентов смеси или посредством его химического связывания.

Скорость фазовых превращений "твердая фаза—пар" и "пар—твердая фаза", подобно скоростям других фазовых превращений, зависит от скорости создания пересыщения и кинетики самого фазового превращения. Для процессов сублимации и десублимации, как и для процессов растворения и кристаллизации, влияние этих факторов проявляется по-разному.

При сублимации веществ кинетика фазового перехода обычно не лимитирует скорость процесса в целом. Лимитирующим фактором здесь чаще всего является интенсивность теплообмена в системе. Поэтому скорость сублимации определяется обычно скоростью подвода теплоты из внешней среды. Если теплота подводится через твердую фазу, то скорость сублимации сильно зависит от теплопроводности твердого вещества и его дисперсного состава. Поэтому твердые вещества часто перед их испарением дробят, а в самом сублиматоре организуют перемешивание твердой фазы. Необходимую теплоту можно также подавать в сублиматор с инертным газом-носителем либо организуя индукционный или радиационный нагрев.

При десублимации веществ кинетика фазового превращения оказывает более существенное влияние на ход процесса. Так же, как и при кристаллизации из расплавов и растворов, при десублимации необходимо, чтобы в пересыщенной паровой фазе происходило образование центров кристаллизации\*. В зависимости от условий процесса и состава исходной парогазовой смеси при десублимации, как и при кристаллизации из жидкой фазы, может происходить гомогенное или гетерогенное зарождение центров кристаллизации (зародышей). *Гомогенное зарождение* кристаллов чаще реализуется при десублимации чистых паров; оно определяется флуктуациями энергии в системе. При анализе данного процесса также используется поня-

---

\* Более подробно кинетика и механизмы зарождения и роста кристаллов в паровой фазе рассмотрены в [1, 2].

тие критического размера зародыша. *Гетерогенное зарождение* возможно при наличии в паровой фазе готовых твердых частиц, на поверхности которых и начинается процесс кристаллизации.

Рост кристаллов в паровой или парогазовой фазе может происходить путем непосредственного *присоединения* элементарных частиц к поверхности растущего кристалла. При анализе данной стадии используют те же теории роста, что и для обычной кристаллизации (см. разд. 16.3). Рост кристаллов в паровой фазе может также происходить путем *коагуляции* мелких кристаллических фрагментов, находящихся в паровой фазе.

Скорости зарождения и роста кристаллов в паровой фазе, как и при обычной кристаллизации, зависят от физико-химических свойств вещества, способа и скорости создания пересыщения, состава исходной паровой фазы, скорости ее движения и других факторов.

В зависимости от условий десублимация может осуществляться в двух вариантах: в объеме газовой фазы либо на теплообменных поверхностях или стенках десублиматоров. С точки зрения термодинамики принципиального различия между этими двумя вариантами нет, поскольку основной процесс десублимации в каждом из этих случаев происходит на поверхности кристаллической фазы. *Объемная десублимация* является аналогом массовой кристаллизации из раствора, а *поверхностная десублимация* — аналогом направленной кристаллизации жидкой фазы.

Однако следует отметить и некоторые различия между объемной и поверхностной десублимацией. В случае *объемной* десублимации паровая фаза всегда пересыщена по отношению к равновесной концентрации, которая устанавливается на поверхности твердой фазы. При этом теплообмен твердой фазы с внешней средой происходит через паровую или парогазовую фазу — конвекцией либо излучением. При *поверхностной* десублимации теплота фазового превращения обычно отводится в результате контакта десублимата (твердой фазы) с охлаждаемой поверхностью. При этом охлаждаемая поверхность, как правило, имеет температуру существенно ниже, чем паровая фаза. Более того, паровая фаза может даже находиться в перегретом (ненасыщенном) состоянии; насыщение достигается только вблизи поверхности твердой фазы.

Размеры и форма кристаллов, образующихся в процессе десублимации, как и при обычной кристаллизации, зависят от большого числа факторов: физико-химических и теплофизических свойств вещества в различных фазах, состава исходной парогазовой смеси, способа и скорости создания пересыщения, температуры, давления, наличия примесей, интенсивности перемешивания паровой фазы и др.

Чем выше скорость создания пересыщения, тем больше образуется центров кристаллизации и тем меньше получается средний размер кристаллов десублимата.

При кристаллизации *из паровой фазы* обычно наблюдается образование кристаллов с развитой поверхностью (иголок, дендритов, снежинок и т.п.). Такая форма кристаллов способствует более быстрому рассеиванию теплоты. Заметим, что при десублимации выделяется значительное количество теплоты фазового превращения. В то же время паровая фаза является плохим проводником тепла. Дендритный рост кристаллов особенно характерен для процесса десублимации веществ в неподвижной паровой среде на охлаждаемых поверхностях. При десублимации хорошо перемешиваемой паровой фазы на охлаждаемых поверхностях часто наблюдается образование "плоских" дендритных кристаллов. Типичным примером такой десублимации является образование дендритных узоров на оконных стеклах.

При десублимации веществ *на охлаждаемых поверхностях*, как правило, образуется пористый слой кристаллов, толщина и структура которого изменяются в ходе процесса. В начале процесса на охлаждаемой поверхности обычно образуется кристаллический слой в виде инея, состоящего из игольчатых или дендритных кристаллов. Толщина такого слоя сначала быстро растет, однако затем скорость роста слоя снижается — вплоть до нуля. Одновременно с ростом толщины слоя идет его уплотнение — в результате проникновения пара в слой и его последующей кристаллизации там. Одновременно с этим в слое десублимата происходит *перекристаллизация* вещества: первично образовавшиеся неравновесные формы кристаллов превращаются в более устойчивые формы. Все это постепенно приводит к уменьшению порозности слоя десублимата, вплоть до образования монолитного слоя.

В ходе процесса десублимации происходит изменение сил сцепления (адгезии) кристаллов с охлаждаемой поверхностью. Обычно с увеличением продолжительности процесса десублимации адгезия кристаллической фазы к охлаждаемым поверхностям растет. Это следует учитывать при выборе режимов работы десублиматоров.

С увеличением концентрации конденсирующегося компонента в исходной парогазовой смеси обычно снижается порозность слоя и увеличивается его адгезия к охлаждаемым поверхностям. В ряде случаев при десублимации чистых паров может происходить сразу образование монолитного кристаллического слоя.

Образование пористого слоя и рост его толщины, естественно, снижают интенсивность теплообмена между паровой фазой и охлаждаемыми поверхностями. Поэтому при поверхностной десублимации величины коэффициентов теплоотдачи невелики —  $3-10 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

### 18.3. ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ

Существует значительное число вариантов (способов, методов) проведения процессов сублимации и десублимации веществ. Их используют для решения различных технологических задач. Рассмотрим кратко некоторые из них.

В зависимости от состава исходного вещества и технологических параметров (температуры и давления) при *сублимации* может происходить полное или частичное испарение вещества. Целью *полной сублимации* (испарения) является получение чистых паров испаряемого вещества или парогазовой смеси (ПГС). Полученные таким образом пары или ПГС в дальнейшем могут быть использованы для нанесения различных покрытий на твердые тела, реагентной обработки различных материалов, дезинсекции, проведения химических реакций и т.д.

Полное испарение обычно имеет место при переработке индивидуальных (чистых) веществ. Оно может осуществляться без использования или с использованием инертного газа-носителя.

В первом варианте (рис.18.2,*а*) исходное твердое вещество *I* полностью испаряется в сублиматоре *С*. Для этого в последнем, естественно, должно быть подведено необходимое количество теплоты для нагрева вещества до температуры испарения и компенсации теплоты фазового перехода "твердая фаза—пар". В целях предотвращения проскока мелких частиц, уносимых потоком пара *II*, после сублиматора обычно устанавливают ловушку *Л*.

Во втором варианте (рис. 18.2,*б*) в сублиматор может подаваться холодный или нагретый инертный газ-носитель *III*. В результате получают смесь паров вещества с инертным газом.

*Частичная (фракционная) сублимация* имеет место при переработке многокомпонентных твердых смесей. Целью фракционной сублимации может быть выделение ценных или вредных компонентов из исходной смеси, глубокая очистка вещества от примесей. Данный процесс широко используется также для обезвоживания различных продуктов. В технической литературе такой процесс обычно обозначается термином *сублимационная сушка* и будет достаточно подробно рассмотрен ниже.

Фракционная сублимация также может быть осуществлена без использования (рис. 18.2,*в*) и с использованием (рис. 18.2,*г*) инертного газа-носителя. Последний процесс в литературе иногда называют *газовой экстракцией*. Состав получаемых при частичной сублимации твердой *VI* и паровой *V* фракций зависит от физико-химических свойств и состава исходной смеси, технологических параметров процесса, расхода газа-носителя и других факторов.

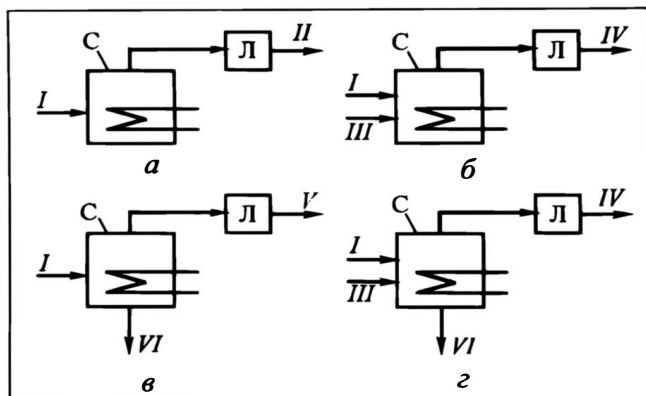


Рис. 18.2. Принципиальные схемы процессов сублимации:

*a* и *в* — полная и частичная сублимация без газа-носителя, *б* и *г* — полная и частичная сублимация с газом-носителем;

*I* — исходное вещество, *II* — чистые пары, *III* — газ-носитель, *IV* — парогазовая смесь, *V* — паровая фракция, *VI* — твердый остаток

При десублимации чистых паров *I* может происходить практически полная твердофазная конденсация вещества с получением твердого вещества *II* — десублимата (рис. 18.3, *a*). Некоторые потери возможны лишь за счет проскока мельчайших частиц твердой фазы через ловушку Л и потерь с парами, отводимыми при вакуумировании десублиматора Д с помощью вакуум-насоса ВН. При конденсации чистых паров путем их непосредственного смешения с газообразным или испаряющимся

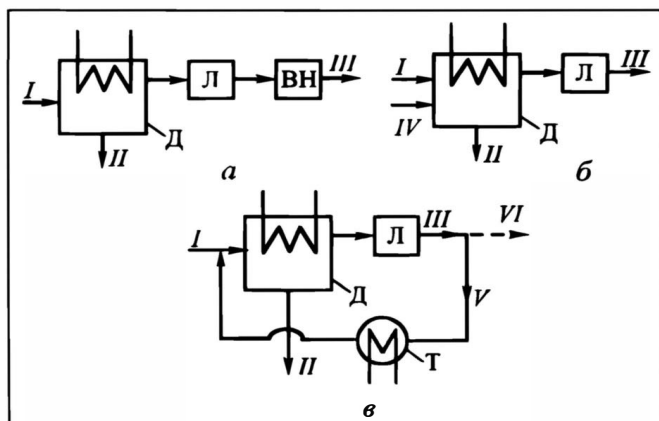


Рис. 18.3. Принципиальные схемы процессов десублимации:

*a* и *б* — десублимация без использования и с использованием газа-носителя, *в* — десублимация с рециркуляцией газа-носителя;

*I* — исходные пары или ПГС, *II* — десублимат, *III* — отводимая парогазовая смесь, *IV* — газ-носитель, *V*, *VI* — рециркулирующий и отводимый потоки газа-носителя

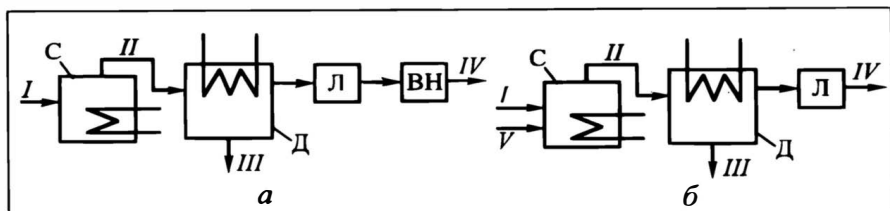


Рис.18.4. Принципиальные схемы сублимационно-десублимационной перекристаллизации без использования (а) и с использованием (б) газа-носителя:

$I$  — исходное твердое вещество,  $II$  — пар или ПГС,  $III$  — десублимат,  $IV$  — отходящие пар или ПГС,  $V$  — газ-носитель

хладоагентом  $IV$  (рис. 18.3,б) некоторое количество целевого компонента будет теряться с отходящей парогазовой смесью  $III$ . Это количество зависит от парциального давления паров конденсирующегося вещества в отходящей ПГС.

Десублимацию с использованием газообразного хладоагента можно осуществлять с частичной или полной *рециркуляцией* хладоагента (рис. 18.3,в). При этом отработанный хладоагент  $V$  охлаждают в теплообменнике Т и снова подают на стадию десублимации.

При десублимации *многокомпонентных* ПГС обычно проводится лишь *частичная твердофазная конденсация*. Здесь из исходной ПГС выделяют один или несколько компонентов. Такой процесс часто называют *фракционной десублимацией*.

Простую и фракционную десублимацию широко используют для выделения компонентов из реакционных и других парогазовых смесей, получения мелкодисперсных порошков, нанесения различных покрытий, выращивания монокристаллов и т.д.

Процессы сублимации и десублимации часто осуществляют в комбинации друг с другом (рис.18.4).

На рис. 18.4,а показана одна из схем, часто используемая для перекристаллизации веществ с целью получения твердых продуктов с заданными свойствами (например, в виде продукта с определенным дисперсным составом, кристаллов определенной формы или в монокристаллическом виде). В данном случае перекристаллизация проводится под вакуумом *без использования газа-носителя*. При этом исходное твердое вещество  $I$  на стадии сублимации С полностью испаряется. Полученные при этом пары  $II$  поступают на стадию десублимации Д, где они практически полностью десублимируются с образованием кристаллов  $III$  нужных формы и качества. Вакуумирование осуществляется с помощью вакуум-насоса ВН.

На рис. 18.4,б приведена принципиальная схема аналогичного процесса перекристаллизации *с использованием инертного газа-носителя*. Данный процесс можно осуществлять при атмосферном давлении.

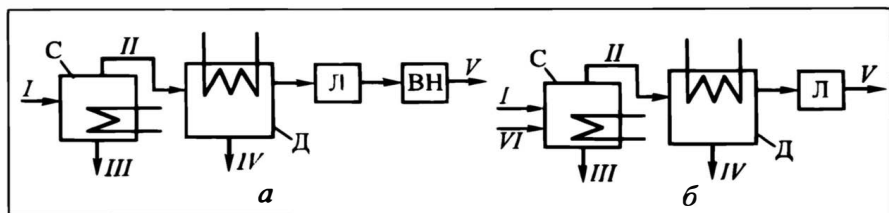


Рис. 18.5. Принципиальная схема разделения смесей путем сочетания процессов сублимации и десублимации без использования (а) и с использованием (б) газа-носителя:

$I$  — исходное вещество,  $II$  — пар или ПГС,  $III$  — твердый остаток,  $IV$  — десублимат,  $V$  — отходящая ПГС,  $VI$  — газ-носитель

Сочетание процессов сублимации и десублимации широко используется с целью разделения технологических смесей на фракции, обогащенные тем или иным компонентом (рис. 18.5), для очистки веществ от примесей, а также для обезвоживания различных продуктов. При этом число различных вариантов такого сочетания весьма велико. На рис. 18.5,а показана схема разделения, в которой на стадии сублимации производится *частичное* испарение вещества, а на стадии десублимации — практически *полная* конденсация паров. При этом процессы сублимации и десублимации проводятся под вакуумом. Данная схема широко применяется при проведении процесса сублимационной сушки.

Схема, в которой процесс полного испарения сочетается с фракционной десублимацией, показана на рис. 18.5,б. Здесь разделение осуществляется с использованием газа-носителя. Эта схема часто применяется при разделении и очистке веществ. В единой технологической схеме возможно сочетание процессов фракционной сублимации и фракционной десублимации.

Иногда процесс полной или частичной десублимации сочетают с процессом испарения жидкой фазы. Здесь стадия испарения жидкости выступает в качестве *генератора паров* для последующей стадии десублимации. Такой процесс в литературе часто называют *псевдосублимацией*. Его также широко используют для получения продуктов с заданными свойствами и для разделения веществ. При этом испарение можно производить, нагревая жидкости при атмосферном давлении или под вакуумом. Высокоплавкие вещества предварительно расплавляют. Такой процесс существенно упрощает аппаратное оформление и интенсифицирует стадию испарения.

Процессы сублимации и десублимации часто сочетаются с химическими процессами. При этом особенно часто используются так называемые "газотранспортные" реакции. Эти комбинированные процессы будут рассмотрены ниже (см. разд. 24.3.1).

## 18.4. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ СУБЛИМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для проведения процессов сублимации и десублимации используется разнообразное оборудование: испарители твердой фазы (сублиматоры); конденсаторы паров (десублиматоры); вакуум-насосы, фильтры, ловушки и др. Конструкции этого оборудования зависят прежде всего от масштаба производства, способов проведения процессов, состава и физико-химических свойств веществ, требований к конечным продуктам переработки.

Как уже указывалось, процессы сублимации и десублимации могут проводиться с использованием и без использования инертного газа-носителя.

Процесс *сублимации* веществ без использования газа-носителя чаще всего проводят в аппаратах, снабженных различными теплообменными устройствами: рубашками, змеевиками, обогреваемыми полками, дисками и т.п. Для ускорения (интенсификации) процесса испарения исходный материал обычно загружается в аппарат в раздробленном виде. Если производится *частичное* испарение материала, то в сублиматоре необходимо предусмотреть устройство для выгрузки твердого остатка. Для большинства веществ процесс сублимации проводится под вакуумом, что существенно затрудняет операции загрузки исходного вещества и выгрузки твердого остатка из аппарата. Поэтому в большинстве случаев процесс сублимации ведут в *периодическом* режиме.

В простейшем случае сублимацию можно осуществить в обычном емкостном аппарате, снабженном греющей рубашкой. После загрузки исходного материала аппарат вакуумируют и при нагреве производится частичное или полное испарение вещества. Образующиеся пары непрерывно отводятся из аппарата. С целью интенсификации теплообмена твердая фаза (материал) в аппарате обычно перемешивается с помощью мешалок, скребков или специальных ворошителей. После отгонки легколетучих компонентов вакуум сбрасывают, и, если остается твердый остаток, его выгружают. Далее процесс повторяется.

Для проведения процесса сублимации часто используют удлиненные горизонтальные аппараты, снабженные греющими рубашками. Перемешивание твердого материала в таких аппаратах обеспечивается шнеками или различными скребками. В принципе такие аппараты могут работать и в непрерывном

---

\* Более подробно об аппаратурном оформлении рассматриваемых процессов см. [1, 4, 5].

режиме, если их снабдить специальными шлюзовыми камерами (устройствами) для непрерывной или порционной загрузки исходного материала и выгрузки твердого остатка.

Часто также процесс сублимации проводят в вакуумируемых камерах, снабженных этажерками с обогреваемыми полками; на них устанавливают противни, лотки, флаконы и другие сосуды с исходным материалом. Именно такие камеры широко применяются при сублимационной сушке различных продуктов (см. разд. 18.5).

Процессы сублимации осуществляют нередко в вертикальных аппаратах, секционированных обогреваемыми полками перегородками. По конструкции эти аппараты напоминают полочные (камерные) сушилki (см. разд. 15.1.1) и дисковые кристаллизаторы (см. разд. 16.5.2). Обогреваемые полки имеют сегментные переточные отверстия. Перемешивание твердого материала осуществляется скребками, укрепленными на центральном валу. Исходный материал подается сверху аппарата и в процессе сублимации пересыпается с полки на полку. Твердый остаток выгружается снизу аппарата.

При сублимации высокоплавких материалов часто используют индукционный или радиационный нагрев.

Процесс сублимации с использованием инертного газаносителя осуществляют двумя способами: подводя необходимое тепло через теплопередающие поверхности и путем непосредственного контакта твердого материала с предварительно нагретым газом. В последнем случае существенно интенсифицируется тепломассообмен в системе и в значительной мере упрощается аппаратурное оформление процесса.

Сублимацию с использованием нагретого газаносителя можно проводить в аппарате с псевдооживленным слоем твердого материала. Такие аппараты особенно удобны для проведения полного испарения вещества. Здесь исходный материал подается шнеком в псевдооживленный слой, псевдооживление производится газом-носителем. При необходимости в псевдооживленном слое можно разместить дополнительные теплообменные элементы. Уносимые мелкие частицы материала улавливаются циклонами и возвращаются в псевдооживленный слой.

Сублимацию вещества можно проводить при фильтрации нагретого газаносителя через неподвижный или движущийся (опускающийся) слой твердого материала. Наконец, испарение мелкодисперсных материалов можно осуществлять при их пневмотранспорте в потоке нагретого газаносителя.

Весьма часто процесс десублимации проводят в сочетании с обычным испарением жидкости (см. разд. 18.3), т.е. выше тройной точки (процесс псевдосублимации). Если такой процесс осуществляется без газаносителя, то стадию испарения

ведут в емкостных аппаратах, снабженных греющей рубашкой, или в трубчатых теплообменниках — нагревая вещество до его кипения. Испарение высокоплавких веществ обычно осуществляют в тиглях, помещенных в муфельные печи. Такие вещества часто испаряют также с использованием индукционного нагрева.

Жидкости можно испарять путем барботажа нагретого газа-носителя через слой жидкости. При этом происходит насыщение газа-носителя парами испаряемого вещества.

Аппаратурное оформление процесса *десублимации* отличается еще большим разнообразием конструкций. Все десублиматоры (твёрдофазные конденсаторы) по принципу их действия разделяют на две группы: объемные и поверхностные. Заметим, что такое деление часто носит условный характер.

В *объемных* десублиматорах образование и рост кристаллов происходит в объеме пересыщенного пара. При этом выделяющаяся теплота фазового превращения рассеивается (передается) в газообразную фазу.

В *поверхностных* десублиматорах образование и рост кристаллов происходит на охлаждаемых поверхностях, где достигается максимальное пересыщение. Основная масса паровой или парогазовой фазы может находиться в ненасыщенном состоянии.

Ранее для десублимации многих веществ (нафталина, антрахинона, салициловой кислоты, хлоридов алюминия и железа и др.) широко использовали **емкостные** (ящичные, камерные) десублиматоры. Их рабочие объемы нередко достигали нескольких десятков кубических метров (на некоторых производствах они используются и в настоящее время). Такие десублиматоры обычно представляют собой полые сосуды, охлаждение парогазовой смеси в которых осуществляется за счет внешнего теплообмена с окружающей средой. При этом образование кристаллов может происходить как в объеме паровой фазы, так и на стенках аппарата. Парогазовая смесь в такие аппараты подается из внешнего испарителя или же испаритель (сублиматор) располагается в самом десублиматоре.

Процесс охлаждения пара или парогазовой смеси в емкостных десублиматорах происходит довольно медленно, поэтому десублимация в таких аппаратах осуществляется при незначительном пересыщении. В результате такого процесса получают относительно крупные кристаллы, которые обычно имеют слабое сцепление (адгезию) с твердыми поверхностями: при постукивании по стенкам аппарата кристаллы, как правило, легко отделяются и осаждаются на днище аппарата, откуда они выгружаются через люки или точки. Для снятия кристаллов со стенок в емкостных десублиматорах иногда размещают различные вибрирующие механизмы.

Рис. 18.6. Объемный десублиматор:

1 — сепаратор, 2 — камера роста кристаллов, 3 — центральная труба, 4 — камера смешения, 5 — транспортер.

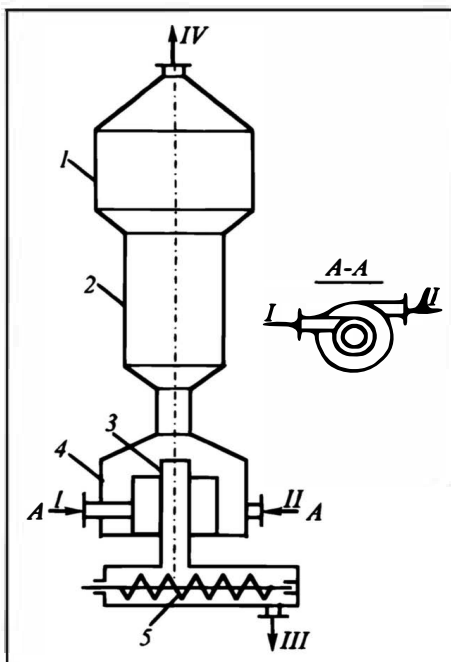
*I* — исходная парогазовая смесь, *II* — газообразный хладагент, *III* — десублимат, *IV* — отработанная парогазовая смесь

Емкостные десублиматоры просты в изготовлении, не требуют квалифицированного обслуживания. Однако их производительность крайне мала, а эксплуатация связана с большими затратами ручного труда. В силу этого в настоящее время такие десублиматоры уступают место более совершенным аппаратам.

Попытки интенсифицировать процесс десублимации в емкостных аппаратах путем использования охлаждающих рубашек приводят обычно к образованию достаточно плотных слоев десублимата, обладающих значительной адгезией к охлаждаемым поверхностям. Это существенно затрудняет очистку поверхностей от кристаллов десублимата.

Объемные десублиматоры сравнительно широко используют при десублимации паров путем их непосредственного смешения с газообразными хладагентами, например с воздухом. Однако при такой десублимации часто образуются мелкие кристаллы, что затрудняет их отделение от отработанной парогазовой смеси. Контактную десублимацию целесообразно применять для выделения веществ из концентрированных парогазовых смесей при рециркуляции хладагента (газа-носителя). В этом случае уносимые мелкие кристаллы возвращаются в зону роста кристаллов.

На рис. 18.6 показана одна из конструкций объемного десублиматора, в котором камера смешения 4 потоков исходной парогазовой смеси *I* и газообразного хладагента *II* выполнена в виде двух соосных циклонов. В результате смешения этих потоков создается пересыщение, что приводит к образованию кристаллов в объеме полученной парогазовой смеси. Восходящим парогазовым потоком кристаллы выносятся в камеру 2, где вследствие увеличения диаметра аппарата снижается ско-



рость парогазового потока. В этой камере кристаллы задерживаются и растут, пока не достигают определенного размера (скорость их стесненного витания  $w_c$ ), зависящего от скорости восходящего потока  $w$ . При  $w_c > w$  кристаллы падают вниз, через центральную трубу 3 попадают в шнековый транспортер 5 и выводятся из аппарата. Для снижения уноса мелких кристаллов десублиматор снабжен сепарационной камерой 1.

Десублимацию с непосредственным контактом паров с газообразным хладогентом можно также проводить, смешивая потоки в трубе Вентури с последующей подачей парогазовой смеси в сепарационную камеру.

В качестве эффективного хладоагента при объемной десублимации можно использовать испаряющиеся жидкости, например воду. Такой хладоагент впрыскивают с помощью форсунки в поток пара или парогазовой смеси. При контакте тонкодиспергированных капель жидкости с нагретой парогазовой смесью происходит испарение жидкости, сопровождающееся интенсивным охлаждением и пересыщением парогазовой смеси. По конструкции такие десублиматоры напоминают распылительные сушилки. Расход жидкого хладоагента легко определяется из уравнения теплового баланса аппарата.

К объемной десублимации можно отнести также процесс выделения веществ из парогазовых смесей путем их непосредственного контакта с *жидким* хладогентом. При такой десублимации образуется суспензия из кристаллов и отработанного жидкого хладоагента; далее ее подают на фильтрацию. Отделенный хладоагент пропускают через холодильник и возвращают на стадию десублимации. Естественно, что такой процесс применим только для десублимации веществ, нерастворимых в выбранном хладоагенте. Обычно этот процесс осуществляют в полых или секционированных колонных аппаратах. Его иногда используют в конденсаторах сублимационных сушилок.

Объемные десублиматоры с контактным охлаждением по своей конструкции относительно просты. Однако их общим недостатком является необходимость установки улавливающих устройств (фильтров, ловушек, циклонов, скрубберов и т.п.).

Пересыщения парогазовой смеси можно достичь при ее адиабатическом расширении. Такое расширение можно осуществить в сопле Лавала (см. разд. 2.6.3). При этом скорость истечения может достигать сверхзвуковых значений. В результате такого расширения снижаются как температура, так и давление, и парогазовая смесь переходит в пересыщенное состояние. Недостатком данного процесса является образование мелких кристаллов.

В настоящее время в промышленности большее распространение получили **десублиматоры поверхностного типа** с различ-

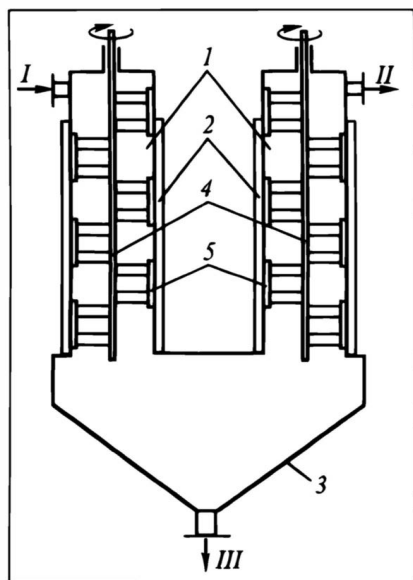
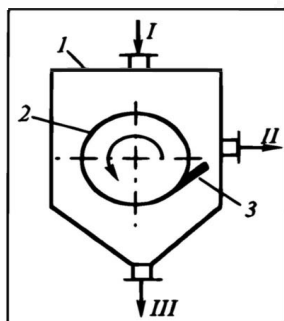


Рис. 18.7. Схема скребкового десублиматора:  
1 — секции десублимации, 2 — охлаждающие рубашки, 3 — бункер, 4 — вал, 5 — скребки;  
I — исходная парогазовая смесь, II — отработанная ПГС, III — десублимат

Рис. 18.8. Схема барабанного десублиматора:  
1 — корпус аппарата, 2 — охлаждаемый барабан, 3 — нож;  
I — исходная ПГС, II — отработанная ПГС, III — десублимат



ными теплообменными элементами. При поверхностной десублимации необходимо периодически или непрерывно производить очистку охлаждаемых поверхностей от образующихся кристаллов. Это делается в основном двумя методами: механическим съемом десублимата или путем его расплавления.

**Механический съем** производят с использованием различных устройств: ножей, скребков, шнеков, цепей, щеток и др.

Одна из конструкций *скребкового* десублиматора показана на рис. 18.7. Он имеет две вертикальные секции 1, снабженные охлаждающими рубашками 2. Секции расположены над общим бункером готового продукта 3. Внутри охлаждающих секций размещены валы 4, на которых укреплены скребки 5 для съема десублимата с охлаждаемых поверхностей. Исходная парогазовая смесь I подается в одну секцию, а отработанная парогазовая смесь II выводится из другой секции.

Такие аппараты используют, например, для десублимации паров хлорида алюминия. При этом внутренний диаметр секций равен 0,5 м, а их высота — 6 м. Удельная производительность составляет примерно  $15 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Процесс десублимации удобно проводить на наружной поверхности вращающихся, охлаждаемых изнутри барабанов. Одна из конструкций барабанного десублиматора показана на рис. 18.8. Барабан 2 может охлаждаться холодной жидкостью, не изменяющей своего агрегатного состояния, или испаряющимся хладагентом, например аммиаком. Образующийся де-

сублимат снимается с барабана неподвижным ножом 3. Скорость вращения барабана составляет 1—8 об/мин.

Для удаления десублимата с охлаждаемых поверхностей можно использовать подвижные пластины (решетки) с отверстиями, через которые проходят трубчатые охлаждающие элементы. Пластины периодически приводят в возвратно-поступательное движение, благодаря чему и происходит съем кристаллов с охлаждающих элементов.

Достоинством десублиматоров с механическим удалением кристаллов с охлаждающих поверхностей является поддержание в процессе десублимации практически постоянных условий теплообмена. Недостатки: относительно небольшая удельная теплопередающая поверхность, плохое использование рабочего объема аппарата. Кроме того, при значительной адгезии кристаллов к охлаждаемой поверхности резко возрастают затраты энергии на удаление десублимата с охлаждаемых элементов.

По указанным причинам в настоящее время в промышленности преимущественно используются поверхностные десублиматоры с оплавлением десублимата, снабженные трубчатыми охлаждающими элементами. При этом процесс десублимации может производиться внутри охлаждаемых горизонтальных или вертикальных труб либо на их внешней поверхности.

Десублиматоры с конденсацией паров на *внутренних поверхностях труб* по своей конструкции практически ничем не отличаются от обычных кожухотрубных теплообменников. В этом случае парогазовая смесь подается в трубное пространство, а хладагент — в межтрубное. Недостатком таких десублиматоров является неравномерное (по длине труб) отложение десублимата. Скорость роста слоя десублимата обычно на входных участках труб значительно выше, чем на концевых. Это связано с падением концентрации конденсирующихся компонентов в парогазовой смеси по мере ее движения в трубах. Неравномерное выпадение десублимата снижает общую эффективность процесса и часто приводит к зарастанию входных участков труб. Для улучшения степени использования охлаждающих поверхностей иногда применяют ступенчатое или постепенное изменение уровня кипящего хладагента в межтрубном пространстве. Такой прием, в частности, используется в вертикальных трубчатых конденсаторах сублимационных сушилок.

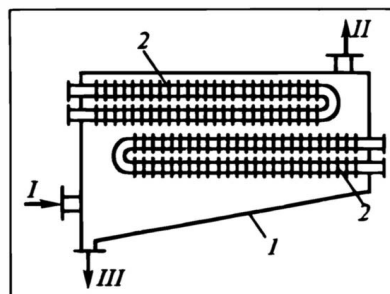
При десублимации веществ на *наружных поверхностях труб* легче избежать зарастания поперечного сечения аппарата десублиматом. Поэтому десублиматоры с наружным намораживанием кристаллов получили более широкое распространение.

На рис. 18.9 показана схема одного из десублиматоров с конденсацией паров на горизонтальных трубчатых элементах. В призматическом корпусе аппарата 1 размещены секции трубча-

**Рис. 18.9.** Поверхностный десублиматор с трубчатыми охлаждающими элементами:

1 — корпус, 2 — охлаждаемые оребренные трубы;

I — исходная ПГС, II — отработанная ПГС, III — десублимат



тых охлаждаемых элементов 2. Для повышения интенсивности (пропускной способности) теплообмена трубы снабжены наружными поперечными ребрами. После стадии десублимации

в трубчатые элементы подают нагретый теплоноситель и производят расплавление десублимата. Образующийся плав выводят из аппарата и подают на стадию отверждения, которую обычно осуществляют на вальцевых кристаллизаторах. Такие аппараты широко используются для десублимации фталевого и малеинового ангидридов из реакционных парогазовых смесей. Степень извлечения целевых продуктов из ПГС достигает 98—99 %.

В десублиматорах с наружным намораживанием также может наблюдаться неравномерное распределение твердой фазы по длине труб и месту их расположения в рабочем пространстве десублиматора. Такая неравномерность особенно проявляется в аппаратах большой производительности со значительным числом труб. Поэтому при конструировании таких десублиматоров ставятся две задачи: максимальное использование рабочего объема аппарата и обеспечение по возможности равномерного роста слоя десублимата. Последняя задача обычно решается путем определенного расположения труб в пространстве десублиматора и установкой различных секционирующих перегородок. Иногда равномерность роста слоя десублимата достигается постепенным уменьшением шага между трубами по ходу парогазовой смеси.

Заметим, что при расплавлении десублимата перенос теплоты в его слое происходит в основном за счет теплопроводности. Но десублимат обычно имеет пористую структуру, так что эффективность теплопереноса мала, и для полного плавления десублимата требуется значительное время. Поэтому для сокращения продолжительности стадии регенерации теплообменных поверхностей предусматриваются различные меры.

Так, для ускорения стадии регенерации часто применяют штыковые теплообменные элементы. При нагреве происходит частичное подплавление поверхностных слоев десублимата, он легко соскальзывает с таких элементов и быстро расплавляется в обогреваемом бункере. Иногда после частичного подплавления теплообменные элементы подвергают вибрационному воздействию, способствующему очистке теплообменных поверхностей от оплавившегося десублимата.

Имеются конструкции десублиматоров с вертикальными *пластинчатыми элементами*. В сублимационных сушилках часто конденсаторы располагают непосредственно в сублимационной камере. Такие аппараты отличаются малыми гидравлическими сопротивлениями движению парогазовых смесей.

В криогенных установках возникает задача выделения воды и диоксида углерода из воздуха перед его сжатием (см. разд. 21.3.6 и 21.3.7). Эта задача часто решается с использованием пластинчатых оребренных десублиматоров (рекуператоров). Стадия вымораживания в таких аппаратах составляет порядка 20—30 мин. Очистку охлаждающих поверхностей проводят путем возгонки кристаллов льда и диоксида углерода при продувке десублиматоров теплым воздухом.

Для этой же цели в криогенных установках часто используют насадочные регенераторы. Первоначально насадку охлаждают путем продувки регенератора холодным отходящим газом. Далее в регенератор подают воздух. При этом влага и диоксид углерода вымораживаются на поверхности охлажденной насадки. Десублимат удаляют с насадки возгонкой при продувке отходящими газами.

Поверхностную десублимацию можно также проводить в аппаратах с *шаровой насадкой*, перемещающейся во вращающемся барабане, снабженном охлаждающей рубашкой. Такие аппараты напоминают барабанные сушилки. Внутри барабана засыпана шаровая насадка, на поверхности которой идет образование десублимата. При перекачивании шаров происходит очистка их поверхности. Десублимат выносится из аппарата потоком отработанной парогазовой смеси. Такой процесс можно также проводить на гранулированных частицах конденсирующегося вещества, выполняющих роль подвижной насадки. В этом случае на выходе из аппарата производится отбор дисперсной фазы, после сортировки которой часть твердого продукта возвращается в десублиматор в виде ретурного потока.

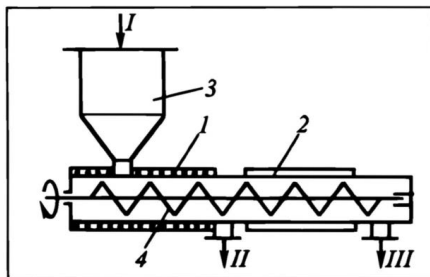
Высокопроизводительными являются десублиматоры с *псевдооживленным слоем* инертной насадки или твердых дисперсных частиц десублимируемого вещества. В первом случае стараются подобрать такой режим, чтобы десублимат удалялся с поверхности инертной насадки за счет его истирания и выносился с парогазовой смесью, во втором — десублимацию проводят на поверхности частиц самого десублимируемого продукта. Такие десублиматоры могут работать как с внешним, так и с внутренним ретуром. Охлаждение парогазовой смеси в псевдооживленном слое может быть осуществлено тремя способами: с использованием охлаждающих поверхностей, путем непосредственного смешения с холодным инертным газом и при впрыскивании в слой испаряющегося хладагента. В последнем случае достигается наиболее высокая удельная производительность аппаратов.

Недостатком всех десублиматоров с псевдооживленным слоем является унос мелких частиц десублимата отработанной парогазовой смесью.

**Рис. 18.10.** Фракционирующий сублиматор:

1 и 2 — секции сублимации и десублимации, 3 — бункер, 4 — шнек;

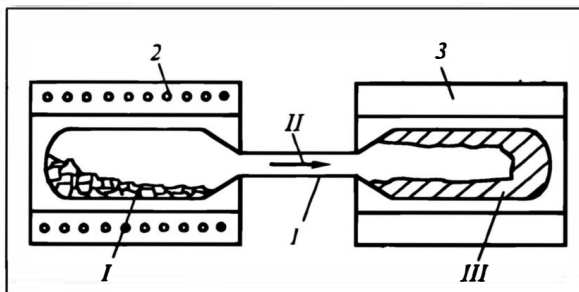
*I* — исходное вещество, *II* — твердый остаток, *III* — очищенный десублимат



**Рис. 18.11.** Аппарат для сублимационно-десублимационной очистки веществ:

1 — ампула; 2 и 3 — секции сублимации и десублимации;

*I* — исходное вещество, *II* — пары, *III* — очищенный десублимат



При очистке и фракционировании веществ, а также при сублимационной сушке часто стадии сублимации и десублимации проводят в одном аппарате. Одна из конструкций фракционного сублиматора показана на рис. 18.10. Аппарат имеет секции сублимации 1 и десублимации 2. Исходное вещество *I* загружается в бункер 3 и далее поступает в секцию сублимации, где оно нагревается до заданной температуры. Транспортировка твердого вещества осуществляется шнеком 4. При нагреве происходит частичная возгонка вещества. Твердый остаток *II* выводится из аппарата, а пары легколетучих компонентов поступают в секцию десублимации. Там пары десублимируются на охлаждаемых стенках. Шнек снимает десублимат со стенок и выгружает из аппарата в виде фракции *III*.

Очистку небольших количеств вещества часто проводят в удлиненных запаянных ампулах (рис. 18.11). Исходное вещество *I* загружают в один из концов ампулы. Далее ампулу обычно вакуумируют и помещают одним концом в трубчатый нагреватель 2, а другим — в охлаждающую секцию 3. При нагреве часть вещества возгоняется, образующиеся пары чистого вещества поступают в зону охлаждения и там десублимируются. Такой процесс часто называют *сублимационно-десублимационной перегонкой*.

## 18.5. СУБЛИМАЦИОННАЯ СУШКА

Сублимационная сушка является типичным комбинированным сублимационно-десублимационным процессом (кратко она затронута в разд. 15.1.2). Данный метод сушки широко используется в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Сублимационная сушка по сравнению с обычной имеет ряд достоинств\*:

- возможность проведения процесса обезвоживания при низких температурах, что особенно важно при сушке термолабильных веществ;

- практическое отсутствие изменения компонентного состава и структуры высушиваемого вещества, что особенно важно для пищевых продуктов;

- возможность достижения весьма низкой конечной влажности продукта, так как процесс осуществляется при достаточно глубоком вакууме;

- использование дешевого низкопотенциального тепла (например, теплой воды).

Однако данный процесс имеет и свои недостатки, среди которых следует отметить более высокую по сравнению с обычной сушкой энергоемкость (на замораживание продуктов и создание вакуума) и более сложное аппаратное оформление.

Сублимационная сушка осуществляется следующим образом. Исходный влажный продукт первоначально охлаждают до полного замораживания влаги. Далее под вакуумом производят испарение льда (минуя жидкую фазу). Эта стадия протекает при параметрах ниже тройной точки замораживаемого раствора.

Сублимационному высушиванию могут подвергаться влажные дисперсные материалы, жидкие растворы, эмульсии, суспензии, растительное и животное сырье. В большинстве этих продуктов влага находится в виде раствора. Чтобы эти растворы полностью заморозить, их необходимо охладить ниже температуры солидуса  $t_c$  (см. разд. 16.2). Для эвтектикообразующих смесей охлаждение проводят ниже температуры кристаллизации эвтектики  $t_E = t_c$ . Температуру полной кристаллизации раствора можно определить по диаграмме равновесия фаз "вода — растворенное вещество". Для разбавленных недиссоциирующих растворов с мольной концентрацией растворенного вещества  $x$  температуру их полной кристаллизации  $t_c$  можно определить по полуэмпирической формуле

$$t_c = t_b - kx, \quad (18.9)$$

где  $t_b$  — температура кристаллизации (плавления) чистого растворителя (воды);  $k$  — криоскопическая константа (значения констант  $k$  для многих веществ приведены в специальной литературе\*\*).

---

\* Подробнее см. [4, 5].

\*\* См., например, [4].

Скорость охлаждения исходного продукта на стадии замораживания должна быть такой, чтобы не происходило разрушения структуры высушиваемого продукта образующимися кристаллами льда. Разрушение часто наблюдается при медленном замораживании, когда в затвердевшем продукте происходит образование крупных кристаллов льда. Режим замораживания особенно важен при сублимационной сушке пищевых продуктов растительного или животного происхождения, а также при сушке живых микроорганизмов (например, дрожжевых клеток). Обычно скорость охлаждения продуктов на стадии их замораживания подбирают опытным путем. Она зависит от состава продукта, его теплофизических свойств, способа охлаждения и других факторов.

Замораживание продуктов осуществляют несколькими способами. Наиболее часто его проводят путем отвода теплоты через охлаждаемые стенки. Иногда замораживание производят путем непосредственного контакта продукта с газообразным хладагентом, например, распыляя жидкий продукт в поток холодного воздуха или другого инертного газа (азота, диоксида углерода и др.). Продукты можно замораживать также в самой камере сушки при вакуумировании. В последнем случае в результате понижения давления происходит интенсивное практически адиабатное испарение влаги. При этом за счет отвода теплоты испарения наблюдается самоохлаждение продукта — вплоть до его полного замораживания. При осуществлении такого процесса обычно удаляется до 15—20% влаги.

Стадия испарения (сублимации) влаги, как указано выше, реализуется ниже тройной точки на диаграмме равновесия "вода—растворенное вещество". Параметры данной точки (температура и давление) зависят от свойств растворителя и растворенного вещества, а также от состава раствора.

Для чистой воды эти параметры составляют:  $p = 610 \text{ Па}$  и  $t = 0,0076 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Сублимационную сушку обычно проводят при остаточном давлении 10—150 Па и температуре минус 20—30  $^{\circ}\text{C}$ .

На стадии испарения теплоту, затрачиваемую на испарение (сублимацию) льда, к продукту подводят путем теплопроводности или от источника инфракрасного излучения. В разд. 18.1 отмечалось, что удельная теплота сублимации веществ  $r_{\text{суб}}$  примерно равна сумме их удельных теплот плавления  $r_{\text{пл}}$  и испарения  $r_{\text{исп}}$ . Для воды величина  $r_{\text{суб}}$  достигает  $\sim 3 \text{ МДж/кг}$ , а  $r_{\text{пл}}$  составляет  $\sim 0,34 \text{ МДж/кг}$ .

Обычно с понижением влажности материала интенсивность парообразования падает; соответственно этому следует снижать количество подводимой теплоты. Если же этого не делать, то излишек теплоты может привести к нагреву материала — вплоть до плавления льда, что нарушит режим сублимационной сушки.

Для поддержания вакуума в процессе сублимационной сушки необходимо обеспечить непрерывный отвод паров влаги из сушильной камеры (сублиматора). Это можно сделать несколькими способами. В принципе поддерживать необходимый вакуум можно, используя прямой отсос образующихся паров из сушильной камеры с помощью пароструйных, эжекторных или других вакуумных насосов. Однако это экономически невыгодно: такой отсос требует значительных энергетических затрат. Поддерживать вакуум в сушильной камере можно также путем адсорбционного поглощения паров воды цеолитами или же другими адсорбентами. Данный прием также не нашел широкого промышленного применения (из-за дороговизны адсорбентов и необходимости их регенерации).

Более радикальным является удаление паров влаги путем их конденсации. По сути дела в данном процессе, как и в процессе вакуумного выпаривания (см. разд. 9.6.3), конденсатор играет роль насоса для откачки пара. Величина создаваемого разрежения определяется температурой хладагента, применяемого для конденсации пара.

Конденсатор присоединяется к системе перед вакуум-насосом. При этом большая часть откачиваемого пара в конденсаторе переходит в жидкое или твердое состояние, оставшаяся несконденсированная парогазовая смесь удаляется вакуум-насосом. Давление пара в конденсаторе обычно близко к давлению насыщенного водяного пара при температуре охлаждающих поверхностей конденсатора.

Процесс сублимационной сушки осуществляется при достаточно высоком вакууме (низком остаточном давлении), поэтому в конденсаторе обычно происходит твердофазная конденсация (десублимация) паров воды. Данный процесс можно проводить с использованием не только поверхностных, но и контактных конденсаторов.

При **поверхностной** конденсации обычно используют трубчатые десублиматоры периодического действия, которые охлаждаются хладагентом с температурой от  $-30$  до  $-40^{\circ}\text{C}$ . Образующийся слой льда удаляют с охлаждаемых поверхностей путем плавления.

В **контактных** конденсаторах пары непосредственно контактируют с жидким хладагентом. Образующиеся при этом кристаллы льда выводятся из конденсатора вместе с отработанным хладагентом. Далее лед отделяется от хладагента.

Сублимационную сушку можно проводить в периодическом или непрерывном режиме. В настоящее время в промышленности и в лабораторной практике используются преимущественно установки *периодического* действия. Это связано с трудностями загрузки и выгрузки продуктов из вакуумных аппаратов.

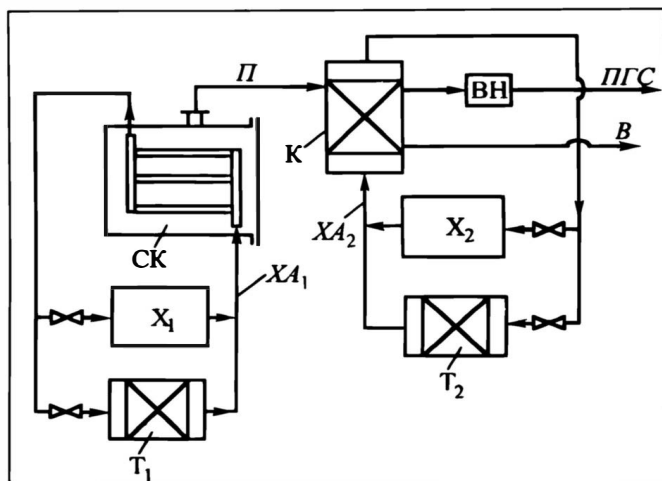


Рис. 18.12. Схема установки периодической сублимационной сушки влажных материалов

Принципиальная схема типичной сублимационной сушильной установки периодического действия показана на рис. 18.12. Она состоит из сушильной камеры СК, холодильников  $X_1$  и  $X_2$ , теплообменников  $T_1$  и  $T_2$ , конденсатора пара К и вакуум-насоса ВН. Сушильная камера представляет собой герметичный аппарат, в котором размещена этажерка из полых полок. Последние охлаждаются на стадии замораживания с помощью хладагента  $X_{A1}$ , поступающего из холодильной установки  $X_1$ . Высушиваемый материал загружают во флаконы, ампулы или специальные противни, устанавливаемые на охлаждаемых полках. Иногда замораживание производят в отдельном аппарате, и тогда в сушильную камеру загружают уже замороженный исходный материал.

После замораживания сушильную камеру вакуумируют, и начинается стадия испарения влаги. Образующиеся при сублимации льда пары воды  $P$  поступают в конденсатор К, где происходит их десублимация на поверхностях, охлаждаемых хладагентом  $X_{A2}$  из холодильной установки  $X_2$ . Пары воды десублимируются в виде льда или снега (инея). Несконденсированная парогазовая смесь (ПГС) отводится из конденсатора с помощью вакуум-насоса ВН.

Для подвода теплоты к материалу на стадии испарения в СК используется теплообменник  $T_1$ , а для расплавления льда в конденсаторе К после окончания стадии сушки — теплообменник  $T_2$ . Образующийся при плавлении льда конденсат  $B$  отводит из конденсатора\*. Время сушки обычно составляет 40 — 120 мин.

Иногда процесс сушки проводят в две стадии. На первой влага удаляется при фазовом переходе льда в пар. При этом достигается влажность материала 1—2%. На второй стадии материал постепенно подогревают до температуры нагревателя, и окончательное досушивание материала ведется уже выше криогенной точки (температуры плавления раствора). В результате такого процесса достигается весьма низкая конечная влажность продукта (0,5% и меньше).

В обычных сублимационных сушилках операции загрузки исходного и выгрузки конечного продуктов весьма трудоемки,

\* Более подробно аппаратное оформление процесса сублимационной сушки представлено в [4, 5].

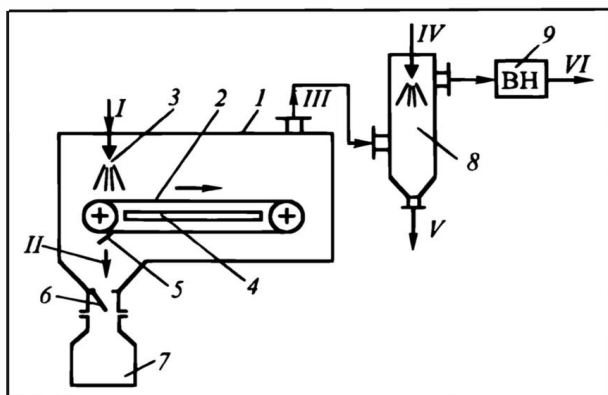


Рис. 18.13. Схема установки непрерывной сублимационной сушки:

1 — сушильная камера, 2 — ленточный транспортер, 3 — форсунка, 4 — нагреватель, 5 — ножовое устройство, 6 — шлюзовая камера, 7 — бункер, 8 — конденсатор, 9 — вакуум-насос;

I — исходный жидкий продукт, II — сухой продукт, III — пары (ПГС), IV — хладагент, V — отработанный хладагент с кристаллами льда, VI — отходящая ПГС

поэтому при разработке более совершенных установок стараются максимально механизировать и даже автоматизировать эти операции. Механизации стадии загрузки наиболее легко достичь при сушке исходных жидких продуктов, так как они хорошо транспортируются по трубам. В этом случае в сушильных камерах можно устанавливать стационарные полки, на которые исходный продукт поступает самотеком из питателя. При этом уровень жидкости на полках регулируется переливными устройствами. Для выгрузки сухих продуктов используют различные механизмы, снабженные ножами, скребками и т.п.

Конечно, наиболее удобными в эксплуатации и экономичными являются сушильные установки *непрерывного* действия, в которых загрузка продуктов и выгрузка производятся без нарушения вакуума в сушильной камере. Однако такие установки конструктивно сложнее, так как они должны иметь специальные шлюзовые камеры, накопительные бункеры и другие вспомогательные устройства.

Одна из конструкций сублимационной сушилки непрерывного действия показана на рис. 18.13. В сушильной камере 1 располагается транспортер с непрерывно движущейся металлической лентой 2. Исходный жидкий продукт I с помощью форсунки 3 наносится тонким слоем на движущуюся ленту. За счет частичного испарения влаги под вакуумом исходный продукт (раствор) *самозамораживается*. Подвод теплоты в процессе сушки производится с помощью нагревателя 4. Высушенный продукт II снимается с ленты ножовым устройством 5 и поступает через шлюзовый затвор 6 в приемный бункер 7, который периодически разгружается при закрытом затворе. Образующиеся пары III поступают в контактный конденсатор 8, куда подается жидкий хладагент IV. Из конденсатора отводится отработанный хладагент с кристаллами льда V и подается на стадию его регенерации. Несконденсированные пары с примесью воздуха VI

(подсос через неплотности аппарата) из конденсатора отсасываются вакуум-насосом 9. Продолжительность сушки в такой установке составляет несколько минут.

Имеются промышленные туннельные сушилки, в которых сушка производится непрерывно на движущихся поддонах (этажерках), а операции загрузки и выгрузки конечного продукта осуществляются периодически с использованием специальных шлюзовых камер.

Процесс сублимационной сушки можно использовать для получения мелко-дисперсных порошков. При этом исходное вещество растворяют в воде. Полученный раствор (обычно эвтектического состава) быстро замораживают и высушивают сублимационным способом. При такой сушке из твердой эвтектической смеси удаляются кристаллы льда. Полученный таким образом продукт состоит из мельчайших кристаллов растворенного вещества.

## 18.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ

Сублимационно-десублимационная переработка веществ в общем случае может состоять из нескольких последовательных стадий:

- замораживания (полной кристаллизации) исходного вещества перед его сублимацией;
- частичного или полного испарения (сублимации) твердой фазы;
- частичной или полной десублимации парогазовой смеси;
- плавления десублимата.

Естественно, что в зависимости от цели проведения процесса, фазового состояния исходного вещества, а также требований к конечным продуктам переработки — в конкретном случае — та или иная стадия может отсутствовать.

**Стадия замораживания.** Процесс замораживания исходного продукта проводят перед его подачей на следующую стадию — сублимации. При этом исходное вещество может поступать на стадию замораживания в виде раствора либо смеси твердой и жидкой фаз (например, при проведении сублимационной сушки влажных материалов).

При замораживании *растворов* их охлаждают до температуры  $t_3$ , которая должна быть равна или несколько ниже температуры солидуса раствора  $t_c$ . Последнюю можно определить по диаграмме равновесия "твердая фаза—жидкость" либо рассчитать по теоретическим или эмпирическим зависимостям, например используя формулу (18.9).

Количество теплоты, отводимой при замораживании,  $Q_3$  можно определить из теплового баланса данной стадии. Пусть на замораживание поступает раствор в количестве  $F$  с темпера-

турой  $t_F$ . Исходный раствор имеет теплоемкость  $c_{Fp}$ , а полностью замороженный —  $c_{FT}$ . Тепловой баланс (пространственный контур охватывает весь материал) рассматриваемой стадии с учетом выделяющейся теплоты фазового превращения  $r_{kp} = -r_{пл}$  имеет вид:

— для непрерывного процесса

$$Fc_{Fp} t_F - Fc_{FT} t_3 - Q_3 + Fr_{kp} = 0 ; \quad (a)$$

— для периодического процесса (за всю стадию)

$$- Q_3 + Fr_{kp} = Fc_{FT} t_3 - Fc_{Fp} t_F . \quad (б)$$

Из уравнений (а) и (б) в обоих случаях получается следующая зависимость для расчета отводимой при замораживании теплоты:

$$Q_3 = F(r_{kp} + c_{Fp} t_F - c_{FT} t_3) . \quad (18.10)$$

Значения теплофизических свойств смесей  $r_{kp}$ ,  $c_{Fp}$  и  $c_{FT}$  при отсутствии экспериментальных данных можно оценить по аддитивности, исходя из теплофизических свойств компонентов и концентрации раствора.

Пусть теперь замораживается продукт, состоящий из *твердой и жидкой фаз* с массовой долей последней  $\phi_{ж}$ ; теплоемкости твердой и жидкой фаз исходного продукта равны  $c_T$  и  $c_{ж}$ . Тогда уравнение теплового баланса при полном замораживании жидкости имеет вид (например, для непрерывного процесса):

$$F(1 - \phi_{ж})c_T t_F + F\phi_{ж}c_{ж} t_F - Fc_{FT} t_3 - Q_3 + F\phi_{ж}r_{kp} = 0 ;$$

отсюда получаем:

$$Q_3 = F[\phi_{ж}(r_{kp} + c_{ж}t_F) + (1 - \phi_{ж})c_T t_F - c_{FT} t_3] . \quad (18.11)$$

При сублимационной сушке величина  $\phi_{ж}$  представляет собой абсолютную влажность исходного материала.

**Стадия сублимации.** При частичной сублимации исходного вещества  $F$  с концентрацией легколетучего компонента  $x_F$  без использования газа-носителя (рис. 18.14,а) получают пар  $\Pi$  с концентрацией  $x_{\Pi}$  и твердый остаток  $G$  с концентрацией  $x_T$ . В этом случае материальные балансы по массовым потокам фаз и легколетучего компонента для контура, охватывающего сублиматор С, можно записать в виде системы уравнений:

$$F - \Pi - G = 0 ; \quad (в)$$

$$Fx_F - \Pi x_{\Pi} - Gx_T = 0 . \quad (г)$$

При совместном решении (в) и (г) получают формулы (составленные с использованием правила рычага) для расчета выхода продуктов разделения. Так, выход паровой фазы

$$\Pi = F \frac{x_F - x_T}{x_{\Pi} - x_T} . \quad (18.12)$$

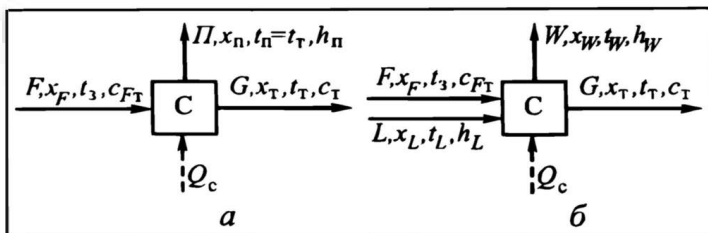


Рис. 18.14. К расчету стадии сублимации без использования (а) и с использованием (б) инертного газа-носителя

Заметим, что концентрации  $x_{\Pi}$  и  $x_T$  могут быть найдены из условий фазового равновесия рассматриваемой системы.

Если при сублимации образуются *чистые* пары легколетучего компонента ( $x_{\Pi} = 1$ ), то из уравнения (18.12) имеем:

$$\Pi = F \frac{x_F - x_T}{1 - x_T}. \quad (18.13)$$

Если к тому же в твердом остатке  $G$  не остается летучих компонентов ( $x_T = 0$ ), то выход паров

$$\Pi = Fx_F. \quad (18.14)$$

При *полной* сублимации исходного вещества  $\Pi = F$  и, соответственно,  $x_{\Pi} = x_F$ .

На стадии сублимации к продукту необходимо подводить определенное количество теплоты  $Q_c$  для компенсации теплоты фазового перехода. Величину  $Q_c$  определим из уравнения теплового баланса данной стадии. В сублиматор поступает исходное вещество  $F$  с температурой  $t_3$ , а уходят насыщенные пары  $\Pi$  с энтальпией  $h_{\Pi}$  и твердый остаток  $G$  с температурой  $t_T$  (см. рис. 18.14,а). Теплоемкость исходного вещества равна  $c_{FT}$ , а твердого остатка —  $c_T$ . Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Fc_{FT}t_3 + Q_c - \Pi h_{\Pi} - Gc_Tt_T = 0. \quad (д)$$

При этом энтальпию паров можно представить как

$$h_{\Pi} = r_{\text{суб}} + c_{\Pi}t_{\text{кон}}, \quad (ж)$$

где  $c_{\Pi}$  — теплоемкость сконденсированных паров при температуре их конденсации  $t_{\text{кон}} = t_T$ .

Из уравнения (д) с учетом (ж) получим зависимость для расчета  $Q_c$ :

$$Q_c = \Pi(r_{\text{суб}} + c_{\Pi}t_T) + Gc_Tt_T - Fc_{FT}t_3. \quad (18.15)$$

Если принять, что теплоемкости  $c_{FT}$ ,  $c_{\Pi}$  и  $c_T$  близки между собой, а температура продукта на стадии сублимации остается постоянной  $t_T = t_3$ , то из уравнения (18.15) с учетом (в) можно

получить приближенную зависимость

$$Q_c \approx Pr_{\text{суб}} . \quad (18.16)$$

При сублимации с использованием инертного газа-носителя  $L$  из исходного материала  $F$  получаем твердый остаток  $G$  с концентрацией легколетучего компонента  $x_T$  и парогазовую смесь  $W$  с концентрацией легколетучего компонента  $x_W$  (рис. 18.14,б). В этом случае уравнения материального баланса по потокам фаз и легколетучему компоненту применительно к непрерывному процессу будут иметь вид:

$$F + L - W - G = 0 ; \quad (з)$$

$$Fx_F + Lx_L - Wx_W - Gx_T = 0 , \quad (и)$$

где  $x_L$  — концентрация (содержание) легколетучего компонента в исходном инертном газе-носителе (при рециркуляции последнего и в некоторых других случаях  $x_L \neq 0$ ).

При совместном решении (з) и (и) получается зависимость для расчета выхода парогазовой смеси:

$$W = \frac{F(x_F - x_T) + L(x_L - x_T)}{x_W - x_T} . \quad (18.17)$$

Если концентрация легколетучего компонента в свежем исходном газе-носителе  $x_L = 0$ , то уравнение (18.17) принимает вид

$$W = \frac{Fx_F - (F + L)x_T}{x_W - x_T} . \quad (18.18)$$

Если же при сублимации происходит *полное* извлечение легколетучего компонента из твердого остатка ( $x_T = 0$ ), то выход парогазовой смеси

$$W = \frac{Fx_F - Lx_L}{x_W} . \quad (18.19)$$

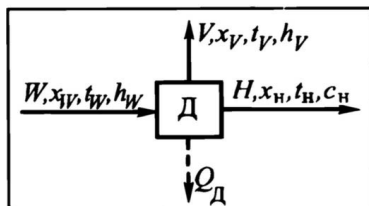
Как уже указывалось выше, процесс сублимации с использованием газа-носителя можно проводить двумя способами: путем подвода теплоты через теплообменные поверхности или с потоком предварительно нагретого газа-носителя. В первом случае количество подводимой теплоты  $Q_c$  находим из уравнения теплового баланса сублиматора С:

$$Fc_{F_T} t_3 + Lh_L + Q_c - Wh_W - Gc_{T_T} t_T = 0 , \quad (к)$$

где  $h_L$  и  $h_W$  — энтальпии газа-носителя и получаемой насыщенной парогазовой смеси.

Значения энтальпий  $h_L$  и  $h_W$  можно определить, используя правило аддитивности. Обозначим:  $c_{\text{л}}$  и  $c_{\text{пт}}$  — теплоемкости легколетучего компонента в па-

Рис. 18.15. К расчету стадии десублимации парогазовой смеси



рообразном и твердом состояниях при температуре насыщения парогазовой смеси;  $t_L$  — исходная температура газа-носителя;  $t_k$  — температура насыщения газа-носителя с концентрацией  $x_L$  легколетучего компонента;  $t_W$  — температура отводимой парогазовой смеси. Тогда

$$\left. \begin{aligned} h_L &= x_L[r_{\text{суб}} + c_n(t_L - t_k) + c_{\text{п}}t_k] + (1 - x_L)c_Lt_L; \\ h_W &= x_W(r_{\text{суб}} + c_{\text{п}}t_W) + (1 - x_W)c_Lt_W. \end{aligned} \right\} \quad (л)$$

Из уравнения (к) найдем значение  $Q_c$ :

$$Q_c = Wh_W + Gc_Tt_T - Fc_{F_T}t_3 - Lh_L. \quad (18.20)$$

В случае подвода необходимой для сублимации теплоты с нагретым газом-носителем ( $Q_c = 0$ ) из (18.20) можно рассчитать расход нагретого газа-носителя:

$$L = \frac{Wh_W + Gc_Tt_T - Fc_{F_T}t_3}{h_L}. \quad (18.21)$$

Если задано значение  $L$ , то из уравнений (л) и (18.21) можно определить начальную температуру газа-носителя  $t_L$ , обеспечивающую необходимый выход парогазовой фракции (степень сублимации).

**Стадия десублимации.** При десублимации (рис. 18.15) из парогазовой смеси  $W$  с концентрацией  $x_W$  получают твердую фазу (десублимат)  $H$  с концентрацией легколетучего компонента  $x_H$  и остаточную парогазовую смесь  $V$  с концентрацией  $x_V$ . Материальный баланс данного процесса по потокам фаз и легколетучего компонента для контура, охватывающего десублиматор  $D$ , описывается уравнениями:

$$W - V - H = 0; \quad (м)$$

$$Wx_W - Vx_V - Hx_H = 0. \quad (н)$$

Рассматривая эти уравнения совместно, можно получить зависимости (с использованием правила рычага) для расчета выхода продуктов разделения. В частности, выход десублимата

$$H = W \frac{x_W - x_V}{x_H - x_V}. \quad (18.22)$$

Количество теплоты  $Q_d$ , которую необходимо отводить на стадии десублимации, определим из уравнения теплового баланса десублиматора. Обозначим:  $t_H$  — конечная температура охлаждения на стадии десублимации;  $c_H$  — теплоемкость десублимата;  $h_V$  — энтальпия отходящей парогазовой смеси. Тогда

$$Wh_W - Vh_V - Hc_Ht_H - Q_d = 0,$$

откуда

$$Q_d = Wh_W - Vh_V - Hc_H t_H. \quad (18.23)$$

Если принять, что отходящая парогазовая смесь  $V$  уходит из десублиматора в насыщенном состоянии, соответствующем ее температуре  $t_V = t_H$ , то с учетом  $c_{пт} \approx c_H$

$$h_V = x_V(r_{суб} + c_{пт}t_H) - (1 - x_V)c_L t_H.$$

Заметим, что для расчета процессов сублимации и десублимации веществ с применением инертного газа-носителя можно использовать энтальпийную диаграмму, аналогичную применяемой для процесса сушки. При этом вводятся понятия абсолютно сухого инертного газа, приведенного (условного) теплосодержания парогазовой смеси, относительного ее насыщения и др. С помощью такой диаграммы легко определить параметры парогазовой смеси на различных стадиях и движущую силу процесса.

**Стадия плавления десублимата.** Как уже отмечалось, стадия плавления десублимата используется для его удаления с теплообменных поверхностей. Иногда плавление десублимата производят с целью его последующего гранулирования.

Поступающий на стадию плавления десублимат  $H$  обычно имеет температуру  $t_H$  ниже точки его плавления  $t_{пл}$ , а полученный расплав отводится в несколько перегретом состоянии (при температуре  $t_p > t_{пл}$ ). Тепловой баланс данной стадии с учетом поглощаемой (сток) теплоты фазового перехода  $r_{пл}$  описывается уравнением:

$$Hc_H t_H + Q_{п} - Hc_p t_p - Hr_{пл} = 0, \quad (o)$$

где  $c_p$  — теплоемкость расплавленного десублимата.

Из (o) найдем количество теплоты  $Q_{п}$ , которую необходимо подвести для полного плавления десублимата и нагрева расплава до заданной температуры  $t_p$ :

$$Q_{п} = H(r_{пл} + c_p t_p - c_H t_H). \quad (18.24)$$

Особенности тепломассообмена и кинетика процессов, протекающих на различных стадиях сублимационно-десублимационной переработки веществ, рассмотрены в специальной литературе\*.

#### ЛИТЕРАТУРА к главе 18

1. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия, 1986. 272 с.
2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 388 с.
3. Левинский Ю.В.  $p$ — $T$ -диаграммы состояния двухкомпонентных систем. М.: Металлургия, 1982. 112 с.
4. Шумский К.П., Мякин А.И., Максимовская И.С. Основы расчета вакуумной сублимационной аппаратуры. М.: Машиностроение, 1967. 224 с.
5. Шумский К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения. М.: Машиностроение, 1974. 576 с.

\* См., например, [1, 2, 4, 5].

### ГРАНУЛИРОВАНИЕ

Процессы гранулирования широко применяются в химической и смежных с ней отраслях промышленности для придания твердофазным продуктам необходимых потребительских свойств и улучшения их товарного вида. Выпуск этих продуктов в гранулированном виде уменьшает их потери при транспортировке, хранении и переработке, улучшает технологические, экономические и экологические показатели их дальнейшего использования.

#### 19.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

**Гранулированием** называется процесс придания твердофазным продуктам определенной (требуемой) формы и необходимых потребительских свойств. Получаемые в результате гранулирования частицы твердой фазы называются **гранулами**. Гранулы представляют собой чаще всего двухфазные, иногда — трехфазные **агрегаты**, имеющие сложную (нередко — пористую) структуру. Гранулы могут либо состоять исключительно из гранулируемого вещества (или веществ), либо включать наряду с ним еще и вещество, *скрепляющее* исходные частицы гранулируемого продукта в агрегат (гранулу). Это вещество называют **связующим**. Частицы гранулируемого продукта в грануле могут быть связаны между собой за счет образования **кристаллических “мостиков”**, возникающих при кристаллизации расплава (раствора) связующего или при десублимации последнего, при перекристаллизации и полиморфных превращениях в твердой фазе под давлением. Упомянутая выше связь может возникнуть за счет *вязких, капиллярных, электростатических* и других *поверхностных сил* различной физической природы. Она может также образоваться при *химическом взаимодействии* связующего или компонентов связующего с гранулируемым материалом.

Основными характеристиками гранулированных продуктов являются:

— их **гранулометрический (фракционный) состав** (см. разд. 2.7.1);

— **статическая прочность**, определяемая статическим усилием (отнесенным к миделеву сечению гранулы), необходимым для разрушения гранулы;

— **пористость** гранулы (см. разд. 14.1);

— **слеживаемость**, определяемая статическим усилием, необходимым для разрушения слежавшегося (обычно цилиндрической формы) образца — при фиксированных усилиях прессования, температуре и влажности гранулированного материала.

Ряд требований предъявляют только к *отдельным* видам гранулированных продуктов. Это:

— **гигроскопичность** гранулированного материала (способность последнего поглощать влагу);

— **устойчивость гранул к термическим циклам нагрев—охлаждение** (обычно для веществ, претерпевающих в определенном диапазоне температур полиморфное превращение, например  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ); устойчивость определяется числом термических циклов, предшествующих появлению первых разрушенных гранул;

— **впитывающая способность** гранул (обычно для веществ, гранулы которых для придания им потребительских свойств “пропитывают” жидкими компонентами, например промышленные взрывчатые вещества на основе аммиачной селитры); такая способность определяется объемной (массовой) долей впитавшегося жидкого компонента;

— **статическая (обменная) емкость** гранулированных адсорбентов (ионообменных смол) (см. разд.14.7.1) и ряд других показателей.

### 19.1.1. Стадии гранулообразования

Гранулообразование включает в себя два этапа: формирование и структурирование гранулы. На этапе **формирования** исходному гранулируемому материалу придают форму, которую он должен иметь в гранулированном виде. На этапе **структурирования** в теле гранулы окончательно формируются связи между образующими ее частицами (кристаллами), и возникает гетерофазная структура, обеспечивающая требуемые потребительские свойства гранулированного продукта. В различных процессах гранулирования эти этапы могут протекать последовательно и параллельно во времени.

Типичными примерами *последовательного* протекания этапов являются процессы гранулирования кристаллизацией капель расплава в потоке хладагента или на охлаждаемых поверхностях либо гранулирование паст и влажных порошков экструзией. В первом случае на этапе **формирования** расплав диспергируют в поток хладагента или на охлаждаемую поверхность в виде капель требуемого размера. Во втором случае подбирают

необходимый диаметр профилированных отверстий (фильер) и частоту вращения ножа для получения цилиндрических агрегатов необходимого размера, из которых после сушки (прокаливания) будут получены гранулы. На этапе **структурирования**, завершающем процесс гранулообразования, в первом случае в ходе кристаллизации капле расплава за счет отвода теплоты к хладагенту образуется кристаллическая и пористая структуры гранулы. Во втором случае в ходе высушивания цилиндрических агрегатов формируются структурирующие гранулу связи — часто в виде кристаллических (твердофазных) “мостиков” между частицами агрегата (гранулы), а также ее пористая структура.

Типичными примерами *параллельного* протекания этапов формования и структурирования гранул являются процессы гранулирования порошков агломерацией с использованием, например, кристаллизующегося связующего, а также гранулирование кристаллизацией расплавов (растворов) веществ на растущих частицах гранулируемого продукта. В ходе этих процессов изменение размеров и формы гранул (их рост) и формирование структуры (например, за счет кристаллизации связующего или гранулируемого вещества) происходят одновременно.

Принципиальные отличия в организации процесса гранулообразования по двум названным выше схемам подразумевают различия и в аппаратно-технологическом оформлении процесса. В первом варианте процессы формования и структурообразования проводят либо *в разных аппаратах*, либо *в разных зонах* одного и того же аппарата (например, зоны гранулирования и сушки гранул в БГС — барабанном грануляторе-сушилке). На стадии **формования** обычно не требуется подвода теплоносителя (хладагента). В то же время именно на этой стадии продукт находится в наиболее неблагоприятном состоянии с точки зрения *уноса* (порошок, капли диспергированного расплава или раствора). На стадии же **структурирования** необходим подвод теплоносителя, однако здесь агломерированный (сформованный) продукт менее подвержен уносу. По этим причинам схема с последовательным протеканием стадий формования и структурирования может оказаться более экологически чистой, чем гранулирование с совмещением стадий (следовательно, и зон) формования и структурирования продукта. Понизить унос пыли при реализации такого варианта можно — с помощью гранулированного продукта, который “перегревается” (“пересушивается”) теплоносителем *вне* зоны гранулирования, а потом вводится в нее и обеспечивает ход процесса за счет своих тепломассоаккумулирующих свойств.

Повышенное внимание к экологической проблеме пылеуноса объясняется тем, что в современных технологических схемах

гранулирования стоимость системы очистки газовых выбросов и ее эксплуатации достигает 50% от общей стоимости процесса.

### 19.1.2. Основные механизмы взаимодействия частиц в грануле

Для реализации стадий формирования и структурирования необходимо обеспечить *взаимодействие* частиц гранулируемого вещества — чаще всего это делается за счет подвода *механической энергии* в гранулируемый слой. Она сообщается слою гранулируемого вещества:

- *рабочими органами* грануляторов (лопастями, тарелками, движущимися частями барабанов, лент, дисков, валками, бегунами и т.д.),

- *теплоносителями* в виде кинетической и потенциальной энергии (гранулирование в псевдоожиженном, вихревом, фонтанирующем и других слоях — см. разд. 2.7.1),

- либо аккумуляруется в виде потенциальной или кинетической энергии *гранулируемого вещества*, вводимого в гранулятор (при диспергировании капель расплавов, растворов в поток теплоносителя или в гранулируемый слой).

Взаимодействие частиц гранулируемого вещества между собой *необходимо*, но не достаточно для гранулообразования. Нужно еще, чтобы силы *межчастичного сцепления* были *больше* сил *разрушения агрегатов* (гранул). В целом процесс гранулирования представляет собой последовательность множества элементарных актов присоединения и отрыва частиц гранулируемого вещества от образующегося агрегата. При этом чем больше силы *межчастичного сцепления* и меньше силы *разрушения агрегатов*, тем выше вероятность элементарных актов присоединения и ниже — отрыва частиц гранулируемого вещества от гранулы. Разумеется, при превалировании сил сцепления возрастает интенсивность процесса гранулирования. В противном случае может начаться обратный процесс — *дробление* или *истирание* зерен материала.

Рост *величины удельной* (на единицу объема гранулируемого материала) *механической энергии*, рассеиваемой в слое, повышает, с одной стороны, частоту взаимодействия частиц гранулируемого материала с растущим агрегатом, что способствует интенсификации процесса гранулообразования, а с другой — увеличивает силы разрушения агрегатов, следовательно, и вероятность отрыва частиц от гранулы, что снижает интенсивность гранулообразования. Поэтому интенсивность процесса гранулообразования *экстремально* зависит от подводимой удельной энергии.

Другим важнейшим фактором, определяющим ход и результат процесса гранулирования, являются *силы межчастичного*

**сцепления.** Связи между частицами при формировании и структурировании гранул можно подразделить на три основных класса: твердофазные мостики; жидкофазные мостики; механические связи и притяжение между твердыми частицами.

**Твердофазные мостики** возникают за счет:

- диффузии молекул или атомов в точках контакта между частицами;
- плавления и затвердевания вещества в этих точках;
- кристаллизации растворенных веществ при сушке;
- химической реакции.

Скорость диффузии, как правило, увеличивается с повышением температуры. Вещества с низкой температурой плавления (органические соединения, термопласты, некоторые неорганические продукты — сера, карбамид) в процессе гранулирования с подводом тепла или при его выделении за счет внутреннего трения в точках контакта между частицами легко переходят в расплавленное состояние за счет понижения температуры плавления при уменьшении положительного радиуса кривизны поверхности. Возможна также подача исходного расплава в слой в качестве связующего — при его кристаллизации образуются твердофазные мостики. В случае гранулирования увлажненных продуктов и последующей сушки гранул выкристаллизуются твердофазные мостики в местах контакта твердых частиц. При химическом взаимодействии компонентов связующего друг с другом или с гранулируемым веществом образуются мостики нового вещества или комплексного соединения.

**Жидкофазные мостики** возникают за счет:

- поверхностного натяжения пленки жидкости;
- вязких свойств связующего;
- молекулярного притяжения в адсорбированных тонких слоях.

В качестве связующего, образующего жидкофазные мостики, на практике часто используют воду. В связующее для улучшения его смачивающих свойств и увеличения поверхностного натяжения нередко добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Предложено несколько механизмов связывающего действия жидкофазных мостиков за счет поверхностного натяжения. При *малом количестве связующего* жидкость заполняет лишь часть пространства между частицами, не образуя сплошной пленки на поверхности агрегата. В точках соприкосновения твердых частиц образуются жидкофазные мостики, внутри которых понижено капиллярное давление вследствие отрицательного радиуса кривизны межфазных поверхностей. Оценить это давление, а значит, и усилие "сцепления" частиц можно по формуле Томпсона (см. формулу (а) в разд.14.2). Если же меж-

частичные промежутки *целиком* заполнены жидким связующим, образующим пленку на поверхности агрегата, то при оценке сил "сцепления" нужно учесть еще поверхностное натяжение в системе твердое—жидкость—газ на внешней границе агрегата. При большом *избытке связующего* (гранулирование суспензий) частицы твердой фазы "плавают" в капле связующего. Устойчивость такого агрегата определяется силами поверхностного натяжения и вязкостью суспензии. Для оценок в этом случае используются формулы, описывающие диспергирование жидкостей.

Пластичные связующие вещества с большой вязкостью сохраняют иногда заданную форму поверхности, ибо энергия их деформации намного превышает поверхностную энергию. В этом случае наряду с поверхностными силами сцепления нужно учитывать также силы молекулярного взаимодействия поверхности частиц и связующего.

Адсорбционные тонкие слои (толщиной менее  $3 \cdot 10^{-9}$  м) обеспечивают молекулярную связь между частицами в местах их контакта. Активному проявлению действия этих сил может способствовать повышение давления в местах контакта (например, при гранулировании прессованием).

**Притяжение между твердыми частицами** возникает у мелкодисперсных порошков за счет молекулярного взаимодействия контактирующих твердых поверхностей (силы Ван-дер-Ваальса) или электростатического воздействия. Силы Ван-дер-Ваальса начинают проявляться, когда расстояние между частицами не превышает  $10^{-8}$  м. Особенно заметны они при взаимодействии свежесколотых поверхностей — сразу же после проведения тонкого размола. При движении частиц вследствие их трения возникают электростатические заряды, величина которых зависит от свойств материала, условий гранулирования и отвода электричества.

**Механические связи** возникают за счет сцепления шероховатых поверхностей.

На практике при гранулировании на этапах формирования и структурирования гранул силы сцепления могут действовать одновременно за счет нескольких описанных выше механизмов. Причем на этапах формирования и структурирования эти механизмы могут быть *различны*. Например, при формировании гранул из влажных порошков преобладает сцепление за счет жидкофазных мостиков и механических связей, а при структурировании таких гранул на стадии сушки и в сухом грануляте — за счет твердофазных мостиков.

### 19.1.3. Классификация процессов гранулирования

Классификация процессов гранулирования возможна по разным признакам.

Прежде всего, все процессы гранулирования подразделяются на **непрерывные** и **периодические**.

По способу формирования гранул выделяют:

— **гранулирование окатыванием**, когда процесс гранулообразования происходит за счет качения зерна при подводе механической энергии — с послойным наращиванием поверхности за счет гранулируемого продукта (или за счет истирания выступов в "полирующих" грануляторах). Для данного процесса характерно получение сферических гранул с гладкой поверхностью и высокопрочной структурой. В этом случае легко можно получить многослойные (или *капсулированные* — см. разд. 19.6) гранулы требуемого состава и структуры. Процесс проводят в барабанных, тарельчатых, дисковых, ленточных, чашеобразных, конических, качающихся, скоростных, вихревых, виброгрануляторах, в конических аппаратах с фонтанирующим слоем, в аппаратах типа "пьяная бочка" (емкостной аппарат, при вращении которого материал перемещается в трех плоскостях);

— **гранулирование диспергированием расплавов в потоке хладагента**; оно состоит из двух стадий — *диспергирования* расплава на капли (формование) и *кристаллизации* (отверждения) образовавшихся капель (структурирование). Отвод тепла от кристаллизующихся гранул осуществляют с помощью газообразного, жидкого, кипящего, газокпельного (тумана), пылевидного или возгоняющегося потоков хладагента. В ходе процесса образуются сферические гранулы с гладкой поверхностью. Недостатками процесса являются связь высоты аппарата с временем кристаллизации капель расплава и сложность получения многослойных гранул и гранул заданной структуры. Процесс проводят в грануляционных башнях в потоке воздуха и в колонных аппаратах различных конструкций;

— **гранулирование кристаллизацией на поверхности частиц**; расплав (раствор) или суспензию гранулируемого вещества диспергируют на капли в гранулируемом слое или над ним. Последний находится чаще всего в псевдооживленном состоянии либо движется в режимах пересыпания или уноса, например в барабанных грануляторах. Капли расплава (раствора), суспензии попадают на растущие гранулы и смачивают их, а гранулируемое вещество кристаллизуется на таких гранулах при движении хладо- или сушильного агента через слой. Аналогично реализуется процесс гранулирования десублимацией из паровой фазы, пропускаемой через слой, в который подается, например, испаряющийся хладагент. В ходе процесса получают прочные гранулы, поверхность которых, однако, не столь гладкая, а форма не столь сферическая, как в описанных ранее процессах. Достоинство процесса состоит в совмещении стадий формования и структурирования, недостаток — повышенный пылеунос;

— **гранулирование агломерацией порошков**; его проводят, связывая мелкие частицы гранулируемого порошка в агрегаты (гранулы) путем введения связующего. Последнее диспергируют в слой порошка или получают подплавлением из исходного продукта. Указанный способ особенно эффективен с позиций повышения экологической чистоты процесса. Например, при гранулировании расплавов экологически чистым методом (кристаллизацией на охлаждаемых поверхностях) отверждают большую часть расплава; затем охлажденные чешуйки окомковывают в сферические гранулы, используя оставшийся расплав в качестве связующего. Подобный прием позволяет избежать непосредственного контакта хладоагента и гранул, а следовательно, и необходимости очистки хладоагента. Этот прием используется для увеличения размера имеющихся гранул, для получения многослойных гранул и т.д.;

— **гранулирование прессованием и формованием**; в процессах прессования гранулы могут быть получены путем дробления плиток (прессовок) и отсева. Продукт имеет неправильную форму и часто требует дальнейшей обработки. Процесс проводят обычно на валковых прессах с гладкой поверхностью валков. Главное достоинство этих процессов — высокая производительность при малых габаритах грануляторов; однако необходимость обширного вспомогательного оборудования (сит, транспортеров, дробилок, полировочных барабанов и т.д.) может свести на нет это преимущество.

В процессах **формования** гранулируемому материалу путем прессования придают заданную форму, чаще всего — цилиндрическую или чечевицеобразную. Если сформованные гранулы имеют *строго одинаковые* форму и размеры, то такой процесс называется **таблетированием**, а полученные гранулы — **таблетками**. Обязательным элементом таблетировающих машин является наличие **пресс-формы** требуемых габаритов и **дозировочного устройства**.

Некоторые дополнительные сведения приводятся в разд. 19.2.2.

В грануляторах формования основными элементами являются система подачи гранулируемого материала, обеспечивающая его прессование (шнеки, валки, бегуны, плунжеры и т.д.), и перфорированная поверхность, формирующая (в результате силового воздействия) материал в виде цилиндров. Иногда после перфорированной поверхности устанавливают нож, обеспечивающий нарезание цилиндров (гранул) равной длины. Процесс гранулирования прессованием проводят как с использованием, так и без использования связующего.

В зависимости от *способов контакта с теплоносителем (сушильным агентом)* процессы гранулирования можно подразделить на:

— **гранулирование без использования теплоносителя (сушильного агента)** — в основном это процессы гранулирования прессованием. Достоинство этих процессов — отсутствие системы отделения хладагента от мелкодисперсных частиц гранулируемого вещества;

— **гранулирование при отсутствии контакта теплоносителя (сушильного агента) и гранулируемого вещества** — это процессы гранулирования на поверхностях, разделяющих две названные среды. Здесь то же достоинство, что и в предыдущем случае;

— **гранулирование при контакте с теплоносителем (сушильным агентом)** — к этим процессам относится большая часть описанных выше способов гранулирования. Их *преимущество* — высокая интенсивность, низкая удельная материалоемкость и стоимость грануляторов. *Недостаток* — необходимость создания системы отделения теплоносителя от частиц гранулируемого вещества.

В зависимости от *физико-механического состояния гранулируемого вещества и связующего* различают:

— **гранулирование порошков** с использованием связующего, изменяющего или не изменяющего агрегатное состояние, либо без связующего;

— **гранулирование расплавов** кристаллизацией капель в потоке хладагента на охлаждаемых поверхностях или частицах, вводимых извне либо содержащихся в возвращаемом гранулированном продукте (ретуре). Сюда же относят комбинированные методы — получение мелких гранул (порошка, мелкого ретура) кристаллизацией капель расплава в потоке хладагента или отверждением на охлаждаемых поверхностях, а далее — использование схемы гранулирования порошков;

— **гранулирование обезвоживанием растворов или суспензий** — варианты организации процесса аналогичны изложенным для гранулирования расплавов;

— **гранулирование десублимацией целевого компонента из паровой фазы** проводят на частицах ретура с использованием теплоносителей, изменяющих и не изменяющих агрегатное состояние;

— **гранулирование с выделением целевого компонента за счет химического взаимодействия компонентов связующего или гранулируемого вещества и связующего**. Процесс чаще всего проводят на частицах мелкого ретура при химическом взаимодействии в паровой или жидкой (в том числе в суспензии) фазах.

#### 19.1.4. Элементы типовой технологической схемы гранулирования

Типовая технологическая схема процесса гранулирования (рис. 19.1) обычно включает в себя следующие узлы:

— приема и подготовки гранулируемого продукта (1), состоящий из бункерного (емкостного), транспортирующего (тру-

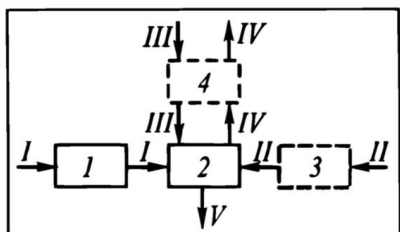


Рис. 19.1. Типовая технологическая схема гранулирования:

1 — узел приема и подготовки гранулируемого материала, 2 — узел гранулирования, 3 — узел подготовки и подачи связующего, 4 — узел подачи теплоносителя и его отделения от частиц гранулируемого материала;

I — исходный гранулируемый материал, II — исходные компоненты связующего, III — исходный поток теплоносителя, IV — поток отработанного теплоносителя, V — гранулированный продукт

бопроводного), размольного, классифицирующего, смесительного и дозирующего оборудования;

— собственно гранулирования (2), имеющий в зависимости от способа гранулообразования отдельные или совмещенные зоны (аппараты) формования и структурирования гранул, их рассева, дробления крупных кусков и возврата мелкого ретуря;

— подготовки и подачи связующего (3), состоящий из емкостного, смесительного, запорного оборудования и диспергирующих устройств;

— подачи теплоносителя (сушильного агента) и его отделения от частиц гранулируемого материала (4), состоящий из побудителей потока теплоносителя, теплообменного оборудования, различного рода аппаратуры для отделения теплоносителя от частиц гранулируемого материала.

Заметим, что узел 3 может отсутствовать при гранулировании прессованием и при получении связующего за счет плавления исходного продукта, а узел 4 отсутствует при гранулировании прессованием (на рис. 19.1 эти узлы оконтурены штриховой линией).

Можно предположить, что узел собственно гранулирования далеко не всегда является самой дорогой и энергоемкой частью технологической схемы гранулирования. Поэтому при выборе способа гранулирования необходимо оценивать эффективность технологической схемы в целом.

## 19.2. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГРАНУЛИРОВАНИЯ

Производительность гранулятора по готовому продукту  $G_r$  обуславливается конструктивным оформлением и технологическими параметрами его работы, а также необходимым для гранулообразования временем  $\tau_k$ , определяемым кинетикой превращения. Связь производительности с этими факторами устанавливается в зависимости от типа гранулятора и структуры движения сплошной и дисперсной фаз (см. гл. 8).

Многообразие грануляционной аппаратуры и сложность протекающих в ней процессов не позволяют конкретизировать

эту связь в рамках данного курса\*. Решающее влияние на аппаратное оформление процесса и способ его расчета оказывает механизм гранулообразования. С учетом этого фактора аппаратуру для гранулирования можно подразделить на грануляторы для окатывания и агломерации; прессования, формования (таблетирования); кристаллизации диспергированных капель расплава.

### 19.2.1. Гранулирование окатыванием и агломерацией

Для гранулирования *окатыванием* используют грануляторы барабанного, тарельчатого, ленточного, дискового и других типов. В них гранулируемый материал "катится" по образующей поверхности гранулятора. Для гранулирования *агломерацией* используют аппараты с псевдоожиженным слоем, в которых формирование гранул происходит за счет соударений частиц порошка с гранулами и между собой.

Разумеется, для конкретного гранулятора следует говорить лишь о *преобладающем* влиянии указанных выше механизмов. В аппаратах некоторых типов гранулообразование происходит за счет *обоих* механизмов: виброгрануляторы, аппараты с механическим взвешенным слоем (скоростные грануляторы), с направленным движением "взвешенной" дисперсной фазы (фонтанирующий, вихревой слой).

Внутри указанных классов аппаратуру можно разделить на **монофункциональную** и **полифункциональную**\*\*. В первом случае в аппарате осуществляется лишь стадия гранулообразования, остальные стадии протекают в других аппаратах; во втором случае в том же аппарате происходит и дальнейшая обработка полученного продукта (сушка, охлаждение, классификация, дробление, "полировка" (окатывание) поверхности гранул, нанесение капсул из других веществ (капсулирование) и др.).

Ниже рассматриваются устройство и принципы работы некоторых из названных выше аппаратов.

**Барабанные грануляторы**, работающие на принципе *окатывания*, выпускают в монофункциональном и полифункциональном исполнении. Барабанный гранулятор, показанный на рис. 19.2, представляет собой медленно вращающийся цилиндр 1 с закрепленными на нем банджами 2, катящимися по роликовым опорам 3. Для уменьшения налипания влажного материала на внутреннюю стенку барабана ее футеруют резиной, тефлоном и т.д. Гранулированный материал выводят из гранулятора через разгрузочный узел 4. Отсос паров и пыли производят с помощью вентилятора, присоединенного к патрубку в верхней части узла выгрузки. Шихту увлажняют связующим с помощью форсунки, установленной в 1—1,5 м от разгрузочного устройства гранулятора.

---

\* Некоторые сведения о влиянии основных факторов на процесс гранулообразования приведены в специальной литературе, например [2—4].

\*\* См. [3, 4].

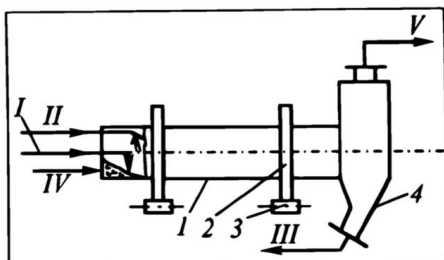


Рис. 19.2. Гранулятор барабанного типа:  
1 — обечайка (корпус), 2 — бандж,  
3 — опорная станция, 4 — узел выгрузки;  
I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы; IV — исходный теплоноситель, V — отработанный теплоноситель

Достоинство грануляторов такого типа — их простота и большая производительность, недостаток — полидисперсный гранулометрический состав продукта.

От этого недостатка свободен барабанный гранулятор с *встроенным классификатором* — цилиндрическим ситом. Мелкий отсеянный ретур может транспортироваться расположенным вне барабана транспортером к входному устройству гранулятора. Данный аппарат является уже полифункциональным. Главный его недостаток — внешний транспортер ретура, не исключающий пылеобразования и потерь при транспортировке.

Преодолеть этот недостаток позволяет внутренний (встроенный) обратный шнек 6 (рис. 19.3). Он представляет собой закрытый винтовой короб, закрепленный на внутренней стенке барабана 1. При вращении барабана этот шнек транспортирует мелкий ретур от перфорированного, встроенного внутри обечайки конуса 4, расположенного на выходе из барабана, к его входу, где мелкий порошок орошается связующим с помощью форсунки 8. Представленный на рис. 19.3 барабанный гранулятор выполняет также роль сушилки, удаляющей испаряющееся связующее. Такой полифункциональный аппарат называют **барабанным гранулятором-сушилкой-классификатором**. В аппаратах этого типа возможны различные конструкции встроенных классифицирующих устройств, в том числе с псевдоожиженным слоем\*.

Модификация этого аппарата — дополнение его шаровой мельницей за классифицирующим устройством (для дробления крупных кусков в мелкий ретур) и наличие зоны охлаждения, расположенной после зоны гранулирования и сушки по ходу продукта. Такой полифункциональный аппарат называют **барабанным гранулятором-сушилкой-классификатором-холодильником**.

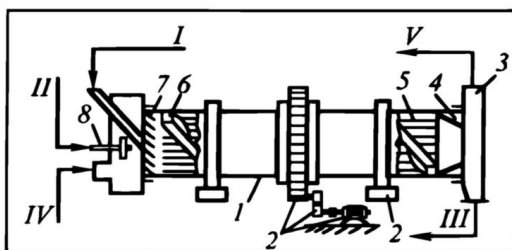


Рис. 19.3. Барабанный гранулятор-сушилка с встроенным обратным шнеком и коническим классификатором:

1 — барабан, 2 — устройство, обеспечивающее вращение барабана, 3 — выгрузочная камера, 4 — классифицирующий конус, 5 — подъемно-лопастная насадка, 6 — обратный шнек, 7 — приемная насадка, 8 — форсунка;

I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы, IV — исходный теплоноситель, V — отработанный теплоноситель

\* См. [4].

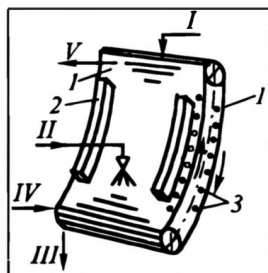
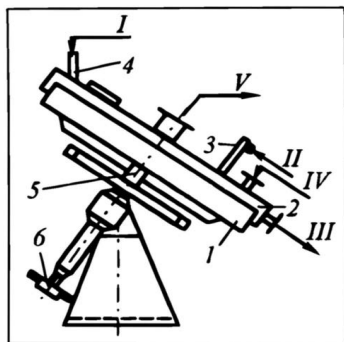


Рис. 19.4. Тарельчатый гранулятор:

1 — тарелка, 2 — кожух, 3 — форсунка, 4 — штуцер ввода гранулируемого продукта, 5 — приводной вал, 6 — регулятор;

I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы, IV — исходный теплоноситель, V — отработанный теплоноситель

Рис. 19.5. Ленточный гранулятор:

1 — лента, 2 — направляющие борта, 3 — ролики;

I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы, IV — исходный теплоноситель, V — отработанный теплоноситель

Изложенные конструктивные решения позволяют сделать установку более компактной, уменьшить потери теплоты и выбросы пыли в окружающую среду. Как уже отмечалось, пылеобразование происходит в основном в зоне диспергирования связующего форсункой и ввода порошкообразного исходного продукта. Инженерные решения направлены на исключение подачи теплоносителя в эту зону. Сушку и охлаждение проводят в зоне уже сформированных гранул, что достигается промежуточным отводом воздуха из барабана и вводом его в зону выгрузки. Иногда в барабан со стороны входа продукта встраивают циклон или батарею циклонов, через которые перед выходом из барабана пропускают сушильный агент, а собранную пыль в качестве мелкого ретурна возвращают для гранулирования.

**Тарельчатые грануляторы** (рис. 19.4) также реализуют механизм гранулообразования *окатыванием*. На станине установлена тарелка 1, закрываемая кожухом 2 с форсункой 3. При работе гранулятора порошок I через загрузочный штуцер 4 подают на наклонную вращающуюся тарелку 1, где он увлажняется из форсунок 3 и окатывается до гранул заданной величины. Угол наклона тарелки можно регулировать с помощью устройства 6. Тарельчатые грануляторы отличаются высокой удельная производительностью и хорошим классифицирующим эффектом. Однако это в основном монофункциональные аппараты: в них сложно организовать сопутствующие тепломассообменные процессы.

Основной рабочий орган **ленточных грануляторов** (рис. 19.5) — движущаяся бесконечная отбортованная лента 1, расположенная под углом к горизонту. И здесь за счет пересыпания порошка по движущейся ленте реализуется гранулирование *окатыванием*. Главное *достоинство* аппарата — простота конструкции и доступность слоя материала для обработки связующим. *Недостатки* — низкая производительность, сложность герметизации, трудность организации сопутствующих тепломассообменных процессов. Эти грануляторы имеют значительно меньшее распространение в промышленности, нежели барабанные и тарельчатые.

Гранулообразование *агломерацией* происходит в различного рода аппаратах с *псевдоожиженным* слоем (ПС). Эти аппараты, как правило, изначально полифункциональны: оживающий агент обеспечивает существование псевдоожижен-

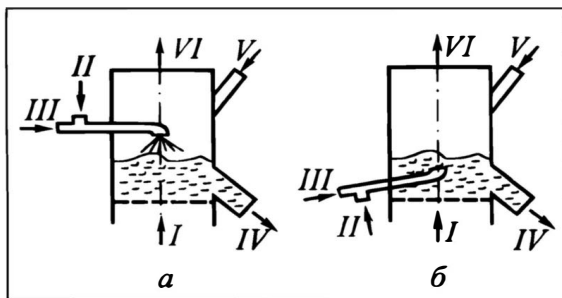


Рис. 19.6. Аппараты для гранулирования в псевдоожиженном слое:

*а* — с подачей раствора на поверхность слоя, *б* — с подачей раствора или расплава внутрь слоя;

*I* — ожижающий агент, *II* — гранулируемое вещество, *III* — распыливающий агент, *IV* — гранулированный продукт, *V* — ретур, *VI* — отработанный воздух

ного слоя, следовательно, режим интенсивной "нуклеации" (кинетического взаимодействия частиц) и одновременно протекание сопутствующих тепломассообменных процессов (сушки, нагревания, охлаждения). Кроме того, в псевдоожиженном слое без труда реализуются процессы классификации гранул. Для осуществления процесса гранулирования в слой, содержащий гранулы, подают связующее (часто в виде суспензии-пульпы) и порошок гранулируемого продукта. Нередко гранулируемый продукт подают в виде расплава (раствора).

Грануляторы с ПС различаются в основном\* способом подачи пульпы в слой (рис. 19.6):

— на поверхность слоя (рис. 19.6,а) часто с обдувом факела распыляемого раствора гранулируемого вещества высокотемпературным теплоносителем для интенсификации испарения связующего в распыле. *Достоинство* — сравнительно равномерный гранулометрический состав. *Недостаток* — повышенный пылеунос и высокая шероховатость гранул;

— в слой форсунками, установленными в боковой части аппарата (рис. 19.6,б) с организацией горизонтального факела распыла или установленными вертикально в прирешеточной зоне. *Достоинство* — меньший пылеунос и более гладкая поверхность гранул. *Недостаток* — сложность регулировки процесса.

Теплоноситель чаще всего подают в ПС в виде горячего ожижающего или распыливающего агента при диспергировании пульпы либо комбинацией этих двух способов. Теплоту также подводят в слой погружными горелками или размещением в нем теплообменных поверхностей. Пульпу обычно диспергируют форсунками, являющимися одновременно и эффективными тепломассообменными устройствами.

Псевдоожижение позволяет в одном аппарате совместить процессы гранулирования и классификации (рис. 19.7). Исходный продукт в виде пульпы подают форсункой *1* в зону гранулирования *5*, отделенную от зоны классификации *7* наклонной перегородкой *6* с переточными окнами. Гранулированный продукт постепенно перетекает в зону классификации, сужающуюся по высоте. В надслоевом пространстве зоны классификации происходит разделение полидисперсной смеси на два продукта: верхний — мелкий внутренний ретур и нижний — достигшие заданных размеров гранулы (готовый продукт). Верхний продукт выдувается из зоны классификации и поступает для наращивания размеров в зону гранулирования, нижний — выводится через разгрузочную точку аппарата.

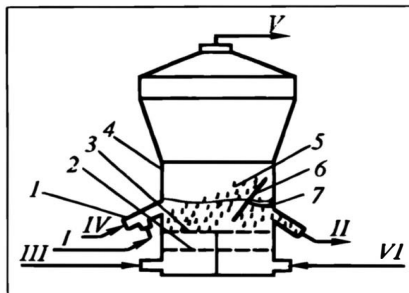
Для гранулирования предложены различные конструкции аппаратов с фонтанирующим слоем (рис. 19.8). Среди них — грануляторы конической или ци-

\* Подробнее см. [2].

**Рис. 19.7. Гранулятор-классификатор с псевдоожженным слоем:**

1 — форсунка, 2 и 3 — подпорная и газораспределительная решетки, 4 — корпус аппарата, 5 — зона гранулирования, 6 — наклонная перегородка, 7 — зона классификации;

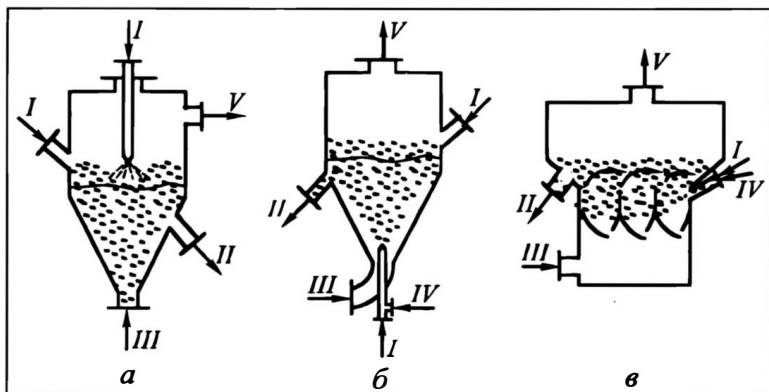
*I* — исходный (гранулируемый) продукт, *II* — гранулированный продукт, *III* — охлаждающий агент, *IV* — распыливающий агент, *V* — отработанный воздух, *VI* — воздух, подаваемый в классификатор



линдроконической формы с подачей пульпы по оси аппарата — сверху на слой (рис. 19.8,а) и снизу в слой (рис. 19.8,б). Недостатками этих аппаратов являются унос пыли и истирание материала. В дальнейшем распространение получили аппараты с несимметричным (щелевым) вводом охлаждающего агента (рис. 19.8,в), обеспечивающие большую интенсивность циркуляции и надежность работы. Недостатками этих аппаратов являются неравномерность газораспределения по периметру и большое гидравлическое сопротивление.

Общий недостаток аппаратов с псевдоожженным слоем — повышенный пылеунос, в том числе из-за совмещения стадий гранулообразования, сушки и охлаждения. Частично проблема решается за счет использования грануляторов с **механическим взвешенным слоем** — вибро- и скоростных — гранулы в них образуются как за счет агломерации частиц порошка, так и за счет окатывания.

**Виброгрануляторы** обеспечивают образование гранул (“нуклеацию” и перемещение частиц в слое) за счет вибрации рабочих органов (чаще всего корпуса или его части). Преобладание того или иного механизма гранулообразования определяется конструктивно-технологическими параметрами аппарата. Изображенный на рис.19.9 виброгранулятор представляет собой комбинацию виброформователя 3 и виброокатывателя 1. Виброформователь состоит из наклонного



**Рис. 19.8. Грануляторы-сушилки с фонтанирующим слоем:**

*а* — цилиндрикоконический аппарат с подачей материала на слой, *б* — то же с подачей материала в слой, *в* — многосекционный щелевой аппарат с тангенциальным подводом газа;

*I* — исходный продукт, *II* — гранулированный продукт, *III* — охлаждающий агент, *IV* — распыливающий агент, *V* — отработанный воздух

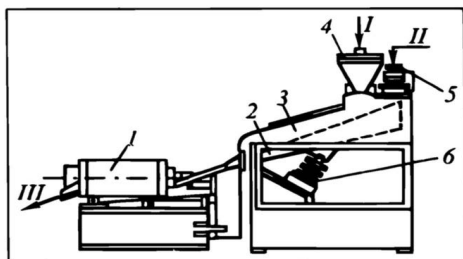


Рис. 19.9. Виброгранулятор:

1 — виброокатыватель, 2 — лоток, 3 — виброформователь, 4 — питатель, 5 — капельница, 6 — вибратор;

I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы

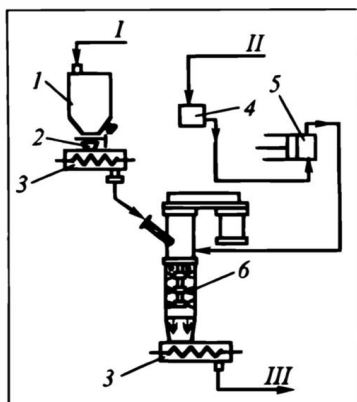


Рис. 19.10. Схема скоростного гранулятора:

1 — бункер, 2 — вибратор, 3 — шнековые питатели, 4 — емкость связующего, 5 — насос-дозатор, 6 — скоростной гранулятор;

I — гранулируемый продукт, II — связующее, III — гранулы

прямоугольного лотка 2, установленного на вибраторе 6 дебалансного типа (привод — от электродвигателя). Амплитуду колебаний вибратора можно регулировать набором съемных дебалансов. Исходная смесь I секторным питателем 4 подается на вибрирующий лоток 2, образуя виброкипящий слой. Связующая жидкость поступает на слой из капельницы 5. Сформированные таким способом гранулы для сглаживания их поверхности и придания сферической формы перемещают в виброокатыватель 1.

Другие конструкции виброгрануляторов приводятся в специальной литературе\*.

**Скоростные грануляторы** обеспечивают нуклеацию и перемещение частиц порошка за счет движения (чаще всего — вращательного) рабочих органов аппарата — лопастей, мешалок и т.д. Эти грануляторы представляют собой обычно вертикальный или горизонтальный цилиндрический корпус со скоростными (окружная скорость лопастей — 3—10 м/с) вращающимися механическими перемешивающими устройствами различной формы. Последние иногда для направленного перемещения продукта располагаются по винтовым линиям. Типичная схема скоростного гранулятора представлена на рис. 19.10.

**Достоинство** грануляторов этого типа — компактность и высокая производительность. **Особенность** и главный **недостаток** — повышенная по сравнению с другими типами грануляторов вероятность раскалывания и агломерации гранул, что ухудшает качество продукта.

Отличительная черта аппаратов механического взвешенного слоя — **последовательное** проведение в отдельных аппаратах стадий гранулообразования и сопутствующего тепломассообмена при сушке (охлаждении) гранулированных материалов. Это позволяет снизить унос пыли, поскольку на стадию гранулообразования, наиболее опасную с точки зрения образования пыли, теплоноситель не подается.

## 19.2.2. Гранулирование прессованием и формованием

При гранулировании прессованием и формованием процесс агрегирования частиц осуществляется под действием сил **давления**, создаваемого рабочими органами гранулятора. Удержание частиц в агрегированном состоянии происходит за счет **"сухого"**

\* См. [3, 4].

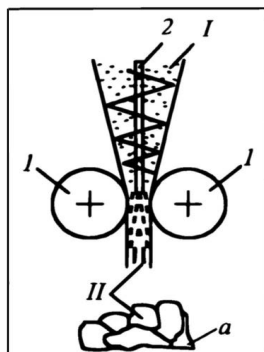


Рис.19.11. Схема валкового пресса для уплотнения сухих продуктов:

1 — прессующие валки, 2 — подпрессовыватель;  
I — исходный порошок, II — продукт (плитка, куски, лента);  
a — вид кусков после дробления

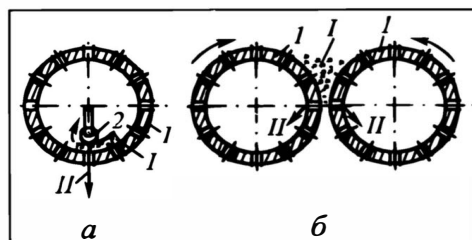


Рис.19.12. Принципиальные схемы роторных экструдеров:

a — роликовый, б — валковый;  
1 — перфорированная обечайка (матрица), 2 — бегун;  
I — гранулируемый материал, II — продукт

(в отсутствие связующего) *взаимодействия твердых частиц* (силы Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие, механические связи, твердофазные мостики) или за счет *использования связующего* (жидкофазные мостики, адсорбционные тонкие слои).

Чаще всего процесс *прессования* проводят на *прессах непрерывного действия* с *гладкими* вращающимися цилиндрическими валками (рис.19.11). Реже используют валки с профилированной поверхностью. Прессующее усилие в валковых прессах создается за счет пружин, прижимающих валки 1 друг к другу, или за счет специальных гидравлических (реже — других) прижимных устройств. Конструкции и принцип действия этих грануляторов во многом сходен с валковыми дробилками (разд. 22.3.1). Отличительной особенностью таких грануляторов является наличие подпрессовывателя 2, который предварительно (с небольшим усилием прессования) уплотняет исходный порошкообразный продукт, увеличивая его насыпную плотность. Этот прием позволяет заметно повысить массовую производительность гранулятора. Спрессованный продукт в виде плиток, ленты, кусков поступает в дробилку, а далее — на рассев. Товарная фракция выводится из аппарата; мелкая фракция возвращается в бункер пресса, а крупная — на дробление. *Достоинства* данного гранулятора — его большая производительность при малых габаритах и относительная простота конструкции. Кроме того, выбросы пыли из аппаратов такого типа невелики. *Недостатки* — неправильная форма и посредственный товарный вид гранул, а также громоздкая вспомогательная часть схемы гранулирования — дробление, рассев, возврат ретур.

Гранулирование *формованием* реализуется на практике в процессах *экструзии* (продавливания материала через круглые или профилированные отверстия — фильеры), *формования* на профилированных валках и *таблетирования*. Как и в случае прессования, различают формование со связующим и "сухое".

По способу создания усилия формования экструдеры делят на шнековые, плунжерные и роторные.

Для *шнековых* экструдеров характерно создание больших давлений прессования, что обеспечивает хорошую гомогенизацию шихты и прочность гранул. Недостаток — повышенная энергоемкость.

**Плунжерные** экструдеры используют для формирования пластичных веществ. К недостаткам аппаратов этого типа относится периодичность работы и необходимость очистки рабочих поверхностей перед новой загрузкой.

Повышение производительности обеспечивают **роторные** экструдеры — **роликовые** (рис. 19.12,а), в которых усилие прессования развивается за счет качения ролика ("бегуна") по внутренней перфорированной поверхности валька (цилиндрической обечайки), и более производительные **валковые** (рис. 19.12,б), где такое усилие возникает между вращающимися перфорированными вальками.

**Таблетировующие машины** представляют собой различные варианты комбинации дозирующих устройств, пресс-форм и подвижных или неподвижных пуасонов (поршневидных стержней). Эти грануляторы малопроизводительны, конструктивно сложны, энергоемки. Поэтому их использование оправдано только тогда, когда к продукту предъявляют особые требования по его форме, составу, массе, физико-химическим свойствам и возможности упаковки. Основной потребитель этих грануляторов — фармацевтическая промышленность, в меньшей мере — бытовая химия, пищевая промышленность и производство катализаторов. Конструкции этих аппаратов приведены в специальной литературе\*.

### 19.2.3. Гранулирование кристаллизацией капель расплава

Процессы гранулирования кристаллизацией расплавов, когда стадии формирования и структурирования гранул разделены в пространстве и во времени, проводят при непосредственном контакте кристаллизующихся гранул с хладагентом или на охлаждаемых поверхностях.

При гранулировании *в потоке хладагента* диспергирование расплава на капли осуществляется с помощью специальных устройств — **диспергаторов**, устанавливаемых в *верхней* части гранулятора, если плотность расплава  $\rho_{\text{ж}}$  больше плотности хладагента  $\rho_{\text{х}}$ , и в *нижней* части — при  $\rho_{\text{ж}} < \rho_{\text{х}}$ . Режим диспергирования бывает *капельным*, когда капли расплава образуются сразу на выходе из отверстий диспергатора, и *струйным*, когда струя расплава распадается на капли за счет волнообразных колебаний ее поверхности, обусловленных шероховатостями кромки отверстий и другими возмущающими воздействиями. Распад струи происходит на некотором расстоянии от выхода из отверстий диспергатора — в местах максимальных сужений, периодически повторяющихся по ее длине. Именно в этих местах при разрыве струи неизбежно образуются мелкие (и разного размера) капли-спутники. Для уменьшения полидисперсности на поток расплава накладывают гармонические колебания с частотой, равной частоте собственных колебаний струи. Наложенные колебания, резонируя с собственными, способствуют разрыву струи на капли одинакового размера.

Диспергаторы по принципу действия делят на центробежные, статические и вибрационные.

**Центробежный диспергатор** (рис. 19.13,а) представляет собой вращающиеся с частотой 3—10 об/с перфорированные конус или цилиндр (иногда с распределительными или скребковыми устройствами внутри), в который подается расплав. Под действием центробежной силы (в меньшей степени — статического напора) струйки расплава вытекают из отверстий и дробятся на капли.

Отличительной чертой таких диспергаторов является малый (не более 0,3) коэффициент сжатия струи в отверстиях. Это обусловлено проскальзыванием расплава над отверстиями перфорированной поверхности. В результате при отверстиях относительно большого размера можно получать мелкие капли. С

\* См. [4].

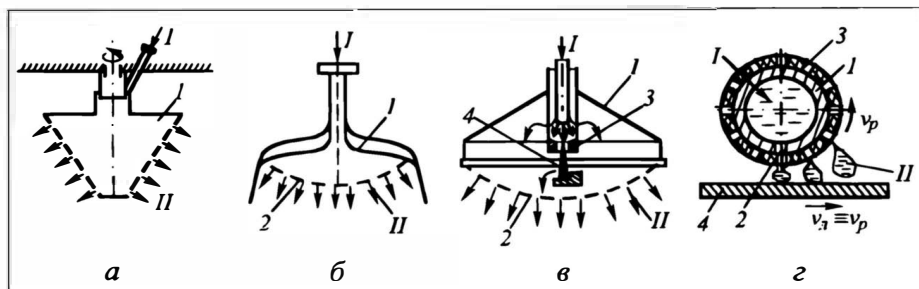


Рис. 19.13. Схемы диспергаторов:

а — центробежный полый конический (1 — конический перфорированный вращающийся корпус);

б — статический леечный (1 — корпус, 2 — перфорированное эллиптическое днище);

в — вибрационный акустический (1 — корпус, 2 — перфорированное днище, 3 — вибрирующий элемент, 4 — сопло);

г — статический трубчатый (1 — неподвижная труба, 2 — щелевое отверстие, 3 — перфорированная вращающаяся цилиндрическая обечайка, 4 — охлаждаемая поверхность);

I — исходный поток расплава, II — диспергированный поток расплава

ростом окружной скорости эффект проскальзывания возрастает. Поэтому для получения капель приблизительно одинакового размера в конических диспергаторах (у них разная окружная скорость по высоте конуса) по мере увеличения радиуса надо делать отверстия большего диаметра. Более равномерный гранулометрический состав капель дают цилиндрические оболочки, но они менее равномерно орошают сечение аппарата. Чтобы жидкость не проскальзывала над отверстиями, конусы (цилиндры) секционируют радиальными перегородками. Для очистки отверстий в центробежных грануляторах применяют неподвижно закрепленные скребки. Для улучшения распределения расплава в диспергаторе используют неподвижно закрепленные распределительные каналы (перегородки). *Достоинство* диспергатора заключается в возможности использования его для разбрызгивания суспензий и загрязненных механическими примесями расплавов. Основной *недостаток* — небольшая ( $0,02-0,05 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ) и весьма неравномерная плотность орошения.

Указанный недостаток в меньшей мере выражен у **статических** (леечных) диспергаторов (рис. 19.13,б). Истечение расплава здесь происходит под действием статического напора столба жидкости (и/или внешнего давления). Однако для этих диспергаторов характерны сильная зависимость качества диспергирования от величины статического напора и чувствительность к механическим примесям в жидкости, а значит, необходимость ее предварительной фильтрации.

Оба рассмотренных диспергатора дают неравномерный гранулометрический состав продукта. Резко улучшить последний удается наложением на жидкость резонансных (с собственной частотой колебаний струи) вибраций. Эта идея реализуется в вибрационных диспергаторах (рис. 19.13,в). При этом для возбуждения колебаний на практике используют электродинамическое, механическое или акустическое воздействие.

При гранулировании кристаллизацией капель расплава *на охлаждаемых поверхностях* избежать появления капель-"спутников" можно, используя **ротационные статические грануляторы** (рис. 19.13,г) — с неподвижной трубой 1 и вращающейся перфорированной коаксиально расположенной цилиндрической обечайкой 3. Окружная скорость движения отверстий последней равна скорости движения охлаждаемой поверхности 4. Поэтому разрыв "шейки" капли происходит над каплей, уже расположенной на охлаждаемой поверхности. Все капли-"спутники" при этом "втягиваются" в каплю расплава, превращающуюся после кристаллизации в гранулу.

Диаметр капель  $d_k$ , образующихся при капельном режиме истечения, определяется по формуле (2.776) при  $\rho_{ж} \gg \rho_{г}$ . Подробно расчет процесса диспергирования истекающей из отверстия струи см. в разд.5.4.2.

При гранулировании кристаллизацией капель расплава на охлаждаемых поверхностях используют известные (см. разд.16.4.2) конструкции кристаллизаторов (ленточные, валковые, дисковые). Иногда организуют дополнительный контакт с хладагентом той части поверхности гранулы, которая соприкасается с охлаждаемой поверхностью. *Достоинство* таких грануляторов — экологическая чистота процесса, *недостаток* — малая удельная производительность.

Аппараты для гранулирования при контакте капель расплава с хладагентом можно разделить на колонные и емкостные.

**Колонные** аппараты наиболее распространены в промышленности; процесс гранулирования в них происходит, как правило, в противотоке хладагента и капель расплава (гранул). Эти аппараты по агрегатному состоянию хладагента классифицируют на грануляторы с использованием:

- *газообразного* хладагента (обычно — воздуха) — грануляционные башни;
- *испаряющегося* хладагента — аппараты с хладагентом в виде потока испаряющейся газокapельной смеси (если последняя не представляет собой туман типа воздух—вода, организуют замкнутый цикл с конденсацией испарившегося хладагента и возвратом его в процесс);
- *кипящего* хладагента; обычно такие грануляторы также работают в замкнутом цикле, обеспечивают высокие интенсивность теплообмена и удельную производительность;
- *жидкого* хладагента — также аппараты с высокой удельной производительностью.

Реже используют грануляторы с хладагентом в виде псевдооживленного слоя пылевидных частиц или возгоняющихся хлопьев (например, твердого диоксида углерода с замкнутым циклом по  $\text{CO}_2$ ).

Грануляторы **емкостного** типа обычно снабжены мешалкой и теплообменными поверхностями (рубашки, змеевики). В емкость загружают хладагент, подают гранулируемое вещество, причем на этой стадии температура хладагента должна быть *выше* температуры кристаллизации гранулируемого вещества. Затем с помощью мешалки получают эмульсию гранулируемого расплава в хладагенте и при перемешивании охлаждают ее *ниже* температуры кристаллизации. Образовавшиеся в ходе процесса гранулы отделяют от хладагента.

При проектном расчете описанной выше аппаратуры определяют габариты гранулятора, обеспечивающие время пребывания в нем кристаллизующихся гранул, требуемое для достижения степени кристалличности, которая исключала бы деформацию гранул при ударе о дно аппарата или о псевдооживленный слой продукта на нем, а также необходимую температуру продукта на выходе из аппарата.

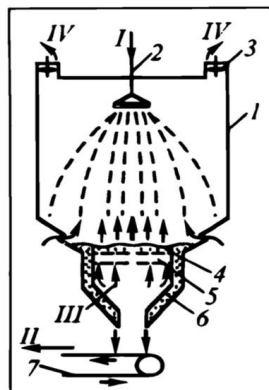
Более подробно рассмотрим одну из конструкций грануляционных башен\* (это наиболее широко применяемые и типичные грануляторы данного класса). В верхней части башни (рис. 19.14) расположена напорная емкость для расплава (на рисунке не показана) и диспергирующие устройства 2 центробежного, статического или вибрационного типа. Капли расплава подают навстречу восходящему потоку воздуха, при этом они охлаждаются, кристаллизуются и переохлаждаются ниже температуры кристаллизации. Воздух в башню засасывается вентиляторами 3, чаще всего устанавливаемыми на ее крыше. Воздушные выбросы IV из башни подвергают очистке от пыли. Смягчения удара гранул (во избежание их разрушения) и более глубокого их охлаждения удалось достичь, располагая на дне башни псевдооживленный слой гранул 4. Иногда охладитель гранул с псевдооживленным слоем продукта выносят за пределы башни.

\* Различные конструкции грануляционных башен подробно описаны в [3].

**Рис. 19.14.** Схема грануляционной башни:

1 — корпус башни, 2 — диспергаторы, 3 — вентилятор для создания потока хладагента (воздуха), 4 — псевдооживленный слой гранул, 5 — газораспределительная решетка, 6 — устройство для перетока гранул, 7 — ленточный транспортер;

I — гранулируемый расплав, II — гранулы, III — исходный воздух, IV — отработанный воздух

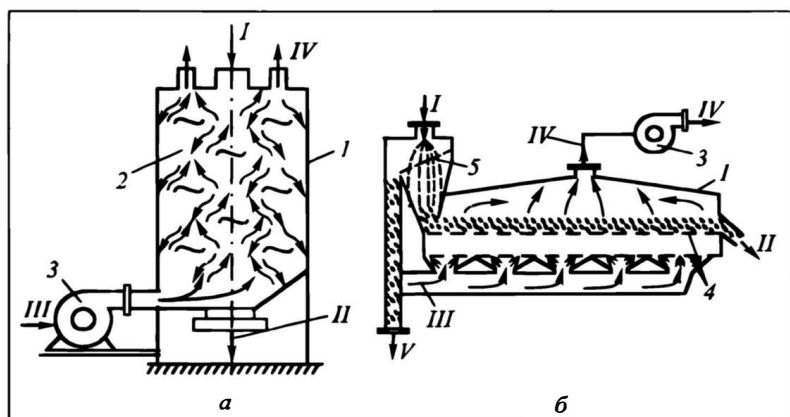


**Рис. 19.15.** Схемы охладителей гранул:

а — с движущимся слоем гранул, б — с псевдооживленным слоем гранул;

1 — корпус, 2 — распределительная насадка, 3 — вентилятор, 4 — газораспределительная решетка, 5 — сито;

I — горячие гранулы, II — охлажденные гранулы, III — исходный воздух, IV — отработанный запыленный и нагретый воздух, V — комки



Используемые в настоящее время конструкции охладителей гранул можно подразделить на две группы. В первой из них охлаждение происходит в продуваемом охлаждающим воздухом *пересыпающемся слое* гранул (рис. 19.15,а). *Достоинство* таких охладителей — малые истираемость гранул и пылеунос, а также отсутствие термических циклов нагрев—охлаждение, наблюдаемых при перемещении гранул по высоте псевдооживленного слоя. *Недостаток* — сложность конструкции и невысокая интенсивность охлаждения. К другой группе относятся разнообразные охладители с *псевдооживленным* слоем продукта (рис. 19.15,б). В них очень интенсивен теплообмен между воздухом и гранулами, однако повышено истирание последних и могут иметь место термические циклы нагрев—охлаждение, а значит, вероятно растрескивание гранул и возникают проблемы с улавливанием пыли.

Аппараты для гранулирования кристаллизацией *расплавов* с совмещением стадий формования и структурирования представляют собой описанные в разд. 19.2.1 грануляторы с формированием гранул окатыванием (барабаны, тарелки, виброгрануляторы и т.д.). Кроме того, здесь применяют также гранулирование в псевдооживленном и фонтанирующем слоях, когда расплав диспергируется форсунками на слой (в слой) растущих гранул. Основным недостатком подобного рода аппаратуры является повышенное образование пыли. Избежать этого удает-

ся, охлаждая гранулы в выносных холодильниках (см., например, рис. 19.15), вводя их затем в гранулятор, работающий без подачи хладагента, а отвод теплоты кристаллизации осуществляя за счет теплоаккумулирующих свойств ретур, циркулирующего между холодильником и гранулятором.

### 19.3. ГРАНУЛИРОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мелкодисперсные материалы (порошки) гранулируют окатыванием, агломерацией и прессованием. Процесс гранулообразования порошков существенно зависит от их физико-механических свойств.

#### 19.3.1. Физико-механические свойства дисперсных материалов

Рассмотрим наиболее важные свойства порошков, определяющие эффективность процесса гранулирования.

**Коэффициент внутреннего трения**  $f'_T$  представляет собой коэффициент пропорциональности, устанавливающий связь между величиной касательных  $\tau_T$  и нормальных  $p_H$  напряжений в слое порошкообразного материала:

$$\tau_T = f'_T p_H + c_{cc}, \quad (a)$$

где  $c_{cc}$  — напряжение сцепления.

Увеличение  $f'_T$  способствует интенсификации перемешивания и гранулообразования в порошках. При прочих равных условиях  $f'_T$  существенно зависит от концентрации связующего, причем эта зависимость носит экстремальный характер.

**Сыпучесть** характеризуется углом естественного откоса порошка  $\beta_0$  (см. разд. 23.2.3), а иногда рядом других параметров. С ростом сыпучести повышаются скорость прессования порошка на вальцевых прессах и качество прессовки. Увеличение сыпучести способствует повышению качества гранулообразования.

**Смачиваемость** порошка связующими характеризуют величиной угла смачивания  $\theta_c$ . Различают три способа смачивания: адсорбционное, пропиткой и растеканием по поверхности гранулы. С ростом смачиваемости эффективность гранулообразования возрастает.

**Диффузия связующего** (часто — влаги) в частицах порошка и в гранулах — ее интенсивность выражают эффективным коэффициентом диффузии  $D_3$ . Эта характеристика определяет динамику увлажнения пористых дисперсных материалов связующим. С ростом  $D_3$  интенсивность агломерации порошков падает, а качество поверхности гранул растет.

---

\* Более подробно см. [3, 4].

Адгезионные свойства характеризуются нормальным напряжением отрыва  $p_{ад}$  двух приведенных во взаимодействие твердых поверхностей. Рост силы адгезии увеличивает интенсивность гранулообразования, однако затрудняет работу с материалом из-за налипания его на стенки аппаратов. При прочих равных условиях  $p_{ад}$  существенно зависит от концентрации связующего, причем эта зависимость носит экстремальный характер.

Пластическая прочность порошка выражает "сопротивляемость" сыпучей среды действию механической нагрузки и измеряется глубиной погружения стандартного конуса в исследуемую среду под действием постоянной нагрузки. Данный параметр тоже экстремально изменяется с влажностью. Бóльшая его величина приводит к получению прессовок более высокого качества.

Разумеется, на процесс гранулирования оказывают влияние также теплофизические параметры (теплопроводность, теплоемкость, теплоты превращения) связующего и гранулируемого материала.

### 19.3.2. Материальные и тепловые балансы гранулятора

Процесс непрерывного гранулирования, как было сказано выше, часто проводят с использованием связующего в виде раствора или расплава.

Для первого случая схема материальных и тепловых потоков приведена на рис. 19.16,а. Исходный порошок с массовым расходом  $G_{п}$  (в расчете на сухую массу), концентрацией в нем связующего  $u_{п}$ , теплоемкостью  $c_{п}$  (теплоемкость влажного материала в расчете на сухую массу) и температурой  $t_{п}$  поступает в гранулятор. Туда же подается "внешний" ретур, полученный при дроблении крупных гранул и возвращаемый на вход гранулятора "внешними" транспортирующими устройствами, с соответствующими параметрами  $G_{р}$ ,  $u_{р}$ ,  $c_{р}$ ,  $t_{р}$ , а также мелкий "внутренний" ретур с параметрами  $G_{р}^{внут}$ ,  $u_{г}$ ,  $c_{г}$ ,  $t_{г}$ . В гранулятор подается связующее с массовым расходом  $G_{св}$ , теплоемкостью  $c_{св}$  и температурой  $t_{св}$  — оно может содержать в виде раствора или суспензии гранулируемый продукт с параметрами  $G_{п}^{св}$ ,  $c_{п}$ ,  $t_{св}$ ,  $L_{кр}^{п}$  (где  $L_{кр}^{п}$  — теплота кристаллизации гранулируемого продукта, растворенного в связующем). Из гранулятора выходит гранулированный продукт с параметрами (после отбора внутреннего ретура)  $G_{г}$ ,  $u_{г}$ ,  $c_{г}$ ,  $t_{г}$ . Для удаления связующего (сушки гранулируемого продукта) в гранулятор подают сушильный агент — его массовый расход  $L_1$  (в расчете на абсолютно сухой), влагосодержание по связующему  $x_0$ , температура  $t_0$ , относительная энтальпия  $I_0$ , относительная влажность  $\phi_0$  (см. разд. 15.2.2) и концентрация пылевидного гранулируемого

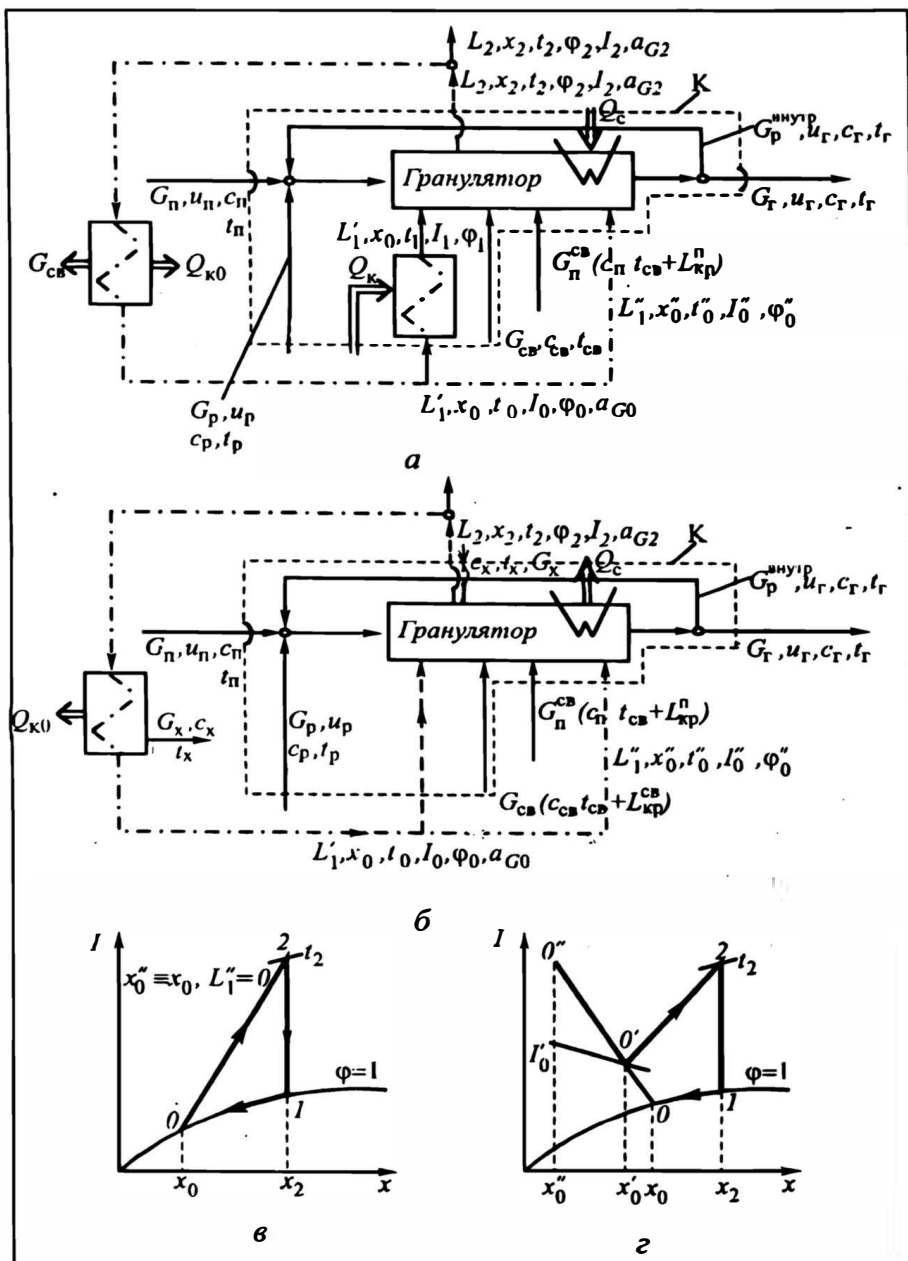


Рис. 19.16. Схемы материальных и тепловых потоков при гранулировании: а — при использовании испаряющегося связующего, б — при использовании кристаллизующегося связующего, в — изображение процесса (б) в диаграмме  $I-x$  в случае отсутствия распыляющего связующего теплоносителя, г — то же, при наличии последнего

продукта  $a_{G_0}$ . Часть сушильного агента с параметрами  $L_1''$ ,  $x_0''$ ,  $t_0''$ ,  $\phi_0''$ ,  $I_0''$  может подаваться в форсунку для диспергирования связующего или растворенного в нем исходного гранулируемого продукта (либо суспензии). Сушильный агент подогревается в калорифере (или используют топочные газы), где ему сообщается теплота  $Q_k$  (см. разд. 15.2.2). После калорифера он имеет параметры  $L_1'$ ,  $x_0$ ,  $t_1$ ,  $I_1$ ,  $\phi_1$ , а на выходе из гранулятора  $L_2$ ,  $x_2$ ,  $t_2$ ,  $I_2$ ,  $\phi_2$ ,  $a_{G_2}$ , где  $a_{G_2}$  — концентрация в нем пыли (гранулируемого материала) в расчете на абсолютно сухой сушильный агент. Иногда по экологическим соображениям сушку осуществляют в замкнутом цикле (штрих-пунктирная линия). Тогда поток  $L_2$  "осушают" конденсацией из него в холодильнике части паров связующего  $G_{св}$ , отбирая теплоту  $Q_{к0}$ . Здесь происходит обеспыливание газового потока за счет, по существу, его "мокрой" очистки; выделенный при этом раствор (или суспензию) связующего можно возвратить в гранулятор. Иногда в гранулятор в том или ином виде подают дополнительное количество теплоты  $Q_c$ .

Отличительная черта схемы на рис. 19.16,б — использование в качестве связующего практически не испаряющегося кристаллизующегося расплава, при этом сушильный агент (скажем, воздух) несет пары другого вещества (например, воды). Теплоту  $Q_{к0}$  от теплоносителя отбирают в холодильнике. Иногда организуют дополнительный отвод теплоты из гранулятора —  $Q_c$ . Одним из способов увеличения количества отводимой теплоты является испарение впрыскиваемой в хладогент капельной влаги с параметрами  $G_x$ ,  $c_x$ ,  $r_x$ ,  $t_x$ .

Материальные и тепловые балансы процесса гранулирования записывают по общим правилам, изложенным в разд. 1.3.1, — с выделением пространственного контура, фиксацией временного интервала (для непрерывных процессов — это единица времени) и записью Приходов и Уходов вещества или теплоты, а при наличии химических процессов — еще и Источников, Стоков (Накопление для непрерывных процессов равно нулю).

Материальный баланс по потоку целевого компонента без учета связующего записывается для контура К (см. рис. 19.16,а, б) и единицы времени (процесс предполагается непрерывным):

$$G_{\Pi} + G_p + L_1' a_{G_0} + G_{\Pi}^{св} - G_r - L_2 a_{G_2} = 0. \quad (19.1)$$

Из уравнения (19.1) можно определить производительность гранулятора по исходному порошку  $G_{\Pi}$  или гранулируемому продукту  $G_r$ .

Материальный баланс по потоку связующего для этого же контура при игнорировании переноса связующего с пылью имеет вид:

$$G_{p\mu_p} + G_{\Pi\mu_{\Pi}} + G_{св} + L_1' x_0 + L_1'' x_0'' - G_r \mu_r - L_2 x_2 = 0. \quad (19.2)$$

Из уравнения (19.2) определяют расход связующего.

При сушке в замкнутом цикле, когда  $L_2 = L_1' + L_1''$  и  $x_0'' = x_0$ , количество конденсируемого связующего  $G_{св}$  получается из материального баланса по связующему для холодильника:

$$L_2 x_2 - L_1' x_0 - L_1'' x_0 - G_{св} = 0.$$

Тепловой баланс процесса с испарением связующего для контура К (см. рис. 19.16,а) имеет вид:

$$Q_k + L_1' I_0 + G_{пс} t_{пс} + G_{рс} t_{рс} + G_{св} c_{св} t_{св} + G_{п}^{св} (c_{п} t_{св} + L_{кр}''') + L_1'' I_0 + Q_c - G_{гс} t_{гс} - L_2 I_2 - Q_0 = 0, \quad (19.3)$$

где  $Q_0$  — потери теплоты в окружающую среду (включая перенос теплоты пылью).

Пусть параметры воздуха после калорифера и подаваемого на форсунку близки, т.е.  $x_0 = x_0''$ ;  $t_1 = t_0''$ ;  $I_1 = I_0''$ . В этом случае, поделив почленно уравнение (19.3) на расход растворителя  $G_{св}$  и раскрыв  $Q_k = L_1' (I_1 - I_0)$ , получим выражение, по существу совпадающее с известным уравнением простой реальной сушилки (см. разд.15.3.4):

$$\frac{L_2}{G_{св}} (I_2 - I_1) = \frac{G_{пс} c_{п} t_{пс}}{G_{св}} + \frac{G_{рс} c_{рс} t_{рс}}{G_{св}} + c_{св} t_{св} + \frac{G_{п}^{св}}{G_{св}} (c_{п} t_{св} + L_{кр}''') + \frac{Q_c}{G_{св}} - \frac{G_{гс}}{G_{св}} c_{гс} t_{гс} - \frac{Q_0}{G_{св}}, \quad (6)$$

или

$$l_2 (I_2 - I_1) = g_{пс} c_{п} t_{пс} + g_{рс} c_{рс} t_{рс} + g_{п}^{св} (c_{п} t_{св} + L_{кр}''') + c_{св} t_{св} + q_c - g_{гс} c_{гс} t_{гс} - q_0 \equiv \Delta q. \quad (19.4)$$

Далее расчет по уравнению (19.4) для системы воздух—вода можно проводить с использованием диаграммы  $I-x$  по методике, принятой для процесса сушки (см. гл.15).

Расход теплоты в конденсаторе определяется из теплового баланса для него:

$$L_2 I_2 - L_2 I_0 - Q_{к0} = 0, \quad (в)$$

откуда

$$Q_{к0} = L_2 (I_2 - I_0). \quad (19.5)$$

Материальный баланс по испаряющемуся в грануляторе компоненту хладоагента записывается в виде:

$$L_1' x_0 + L_1'' x_0'' + G_x - L_2 x_2 = 0. \quad (г)$$

Для удельного (на 1 кг испаряющегося хладоагента) потока абсолютно сухого воздуха  $l_{1,2}$  при  $x_0 \equiv x_0''$  (памятуя, что  $L_1' +$

+  $L_1'' \equiv L_2$ ) или при  $L_1'' = 0$  из уравнения (г) получим:

$$l_2 = \frac{1}{x_2 - x_0} . \quad (д)$$

*Тепловой баланс* для контура К (см. рис. 19.16,б) с кристаллизацией связующего имеет вид:

$$G_{\pi} c_{\pi} t_{\pi} + G_p c_p t_p + L_1' I_0 + L_1'' I_0 + G_{\text{св}} (c_{\text{св}} t_{\text{св}} + L_{\text{кр}}^{\text{св}}) + \\ + G_{\pi}^{\text{св}} h_{\pi}^{\text{св}} + G_x c_x t_x - G_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma} - L_2 I_2 - Q_c - Q_0 = 0 , \quad (19.6)$$

где для суспензии исходного вещества в связующем  $h_{\pi}^{\text{св}} = c_{\pi} t_{\text{св}}$ , для раствора исходного вещества в связующем  $h_{\pi}^{\text{св}} = c_{\pi} t_{\text{св}} + L_{\text{кр}}^{\pi}$ .

*Тепловой баланс* для удельных (на 1 кг испаряющегося хладоагента) потоков запишем, поделив в уравнении (19.6) каждое слагаемое на  $G_x$  и обозначив все удельные потоки малыми (строчными) символами:

$$g_{\pi} c_{\pi} t_{\pi} + g_p c_p t_p + l_2 I_0' + g_{\text{св}} (c_{\text{св}} t_{\text{св}} + L_{\text{кр}}^{\text{св}}) + \\ + g_{\pi}^{\text{св}} h_{\pi}^{\text{св}} + c_x t_x - g_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma} - l_2 I_2 - q_0 - q_c = 0 . \quad (е)$$

Отсюда

$$l_2 (I_2 - I_0') = g_{\pi} c_{\pi} t_{\pi} + g_p c_p t_p + g_{\text{св}} (c_{\text{св}} t_{\text{св}} + L_{\text{кр}}^{\text{св}}) + \\ + g_{\pi}^{\text{св}} h_{\pi}^{\text{св}} + c_x t_x - g_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma} - q_0 - q_c \equiv \Delta q ; \quad (19.7)$$

здесь  $I_0'$  — усредненная относительная энтальпия входящего в гранулятор влажного воздуха:

$$I_0' = \frac{L_1' I_0 + L_1'' I_0''}{L_1' + L_1''} .$$

Далее расчет по уравнению (19.7) можно проводить с использованием диаграммы  $I-x$  по методике, принятой для сушки. Приведем два примера такого расчета.

Для замкнутого по хладоагенту цикла и использования испарительного охлаждения построение процесса в диаграмме  $I-x$  представлено на рис. 19.16,в при  $x_0'' \equiv x_0$ . На участке 0—2 происходит повышение температуры хладоагента в грануляторе за счет отвода им теплоты кристаллизации связующего. Участок 2—1 отвечает охлаждению хладоагента (воздуха) в холодильнике-конденсаторе, а участок 1—0 — конденсации там же части хладоагента. Отводимая теплота рассчитывается аналогично уравнению (19.5):

$$Q_{\text{к0}} = L_2 (I_2 - I_0) . \quad (19.8)$$

В более общем случае параметры воздуха, подаваемого на форсунку (точка 0''), отличаются от параметров воздуха, пода-

ваемого в качестве хладагента (точка 0) — рис.19.16,з. Стадия смещения этих потоков в грануляторе изображается отрезком 0"—0. При отсутствии испарительного охлаждения линия, изображающая изменение состояния хладагента в процессе гранулирования, представляет собой вертикальную линию ( $x_0 = x_2 = \text{const}$ ).

### 19.3.3. Кинетика и расчет гранулирования окатыванием и агломерацией

#### *Кинетика образования зародышей и роста гранул*

В процессе гранулообразования в порошках за счет обработки связующим или воздействия других факторов возникают поверхностные силы, способные обеспечить *слипание* сталкивающихся частиц, движущихся в условиях случайного распределения энергии, подводимой извне в объем материала. Такой процесс можно *формально* трактовать как **фазовое превращение, основанное на структурной перестройке** дисперсной системы. При этом за фазу с "неупорядоченным" строением принимается исходный порошок, а за фазу с "упорядоченным" строением — гранулы. Механическая энергия, рассеиваемая в объеме порошка и обеспечивающая присоединение частиц друг к другу, подводится рабочими органами грануляторов. В такой трактовке процесс гранулирования порошков, как и любой другой процесс фазового превращения (кристаллизация, конденсация, десублимация и др.), происходит за счет образования и роста центров новой фазы. Отношение объема новой фазы — гранул ( $V'_r$ ) — к объему исходной фазы — порошка ( $V_n$ ) — называется **степенью превращения**  $\eta = V'_r / V_n$ ; в ходе гранулирования  $\eta$  изменяется от 0 до максимальной величины  $\eta_{\text{max}} \leq 1$ .

При гранулировании в порошках агломерацией и окатыванием каждая гранула является результатом большого числа актов присоединения—отрыва при взаимодействии частиц порошка и агрегатов (гранул) между собой. Гранулообразование в этом случае является типичным *случайным* процессом, **скорость зародышеобразования**  $w_3$  в котором по аналогии с классической теорией кристаллизации (см. разд. 16.2) трактуется как наиболее вероятное число центров гранулообразования  $M(\tau)$ , возникающих в объеме "неупорядоченной" фазы (порошка)  $V_n$  в единицу времени  $\tau$ :

$$w_3 = \frac{1}{V_n} \frac{dM(\tau)}{d\tau}. \quad (19.8)$$

Другой кинетической характеристикой процесса является (см. разд. 16.2) **линейная скорость роста гранул**  $v_d$ . Ее можно выразить через изменение во времени объема гранулы  $V_r$ , по-

стоянную, зависящую от формы гранулы  $\beta$ , и параметр роста агрегата  $n$ :

$$v_L = \frac{1}{\beta^{1/n}} \frac{dV_r^{1/n}}{d\tau}. \quad (19.9)$$

Для шара  $\beta = 4/3\pi$ ; для куба  $\beta = 8$ ; для диска толщиной  $\delta$   $\beta = \pi\delta$ ; для "иглы" сечением  $s$   $\beta = 2s$  и т.д.;  $n = 3$  — для трехмерного роста гранулы,  $n = 2$  для двухмерного и  $n = 1$  — для одномерного.

Согласно (19.9) объем растущей гранулы к моменту окончания процесса  $\tau_k$  определяется выражением:

$$V_r = \beta \left[ \int_0^{\tau_k} v_L(\tau) d\tau \right]^n. \quad (19.10)$$

Поскольку скорость зарождения центров гранулообразования конечна, то появлению первого центра предшествует **индукционный период**  $\tau_{инд}$ , величина которого определяется интегральным соотношением, связанным с (19.8):

$$V_{\Pi} \int_0^{\tau_{инд}} w_3 d\tau = 1. \quad (19.11)$$

При подстановке  $w_3$  по (19.8) получается, что

$$\int_0^{\tau_{инд}} dM(\tau) = 1,$$

т.е. за время  $\tau_{инд}$  зарождается один (первый) центр гранулообразования. В случае  $w_3 = \text{const}$

$$\tau_{инд} = \frac{1}{V_{\Pi} w_3}. \quad (19.11a)$$

Для практического использования кинетических зависимостей гранулообразования необходимы данные о скоростях зарождения и роста гранул.

Вероятность  $P(k, \tau)$  возникновения за время  $\tau$  числа  $k$  центров гранулообразования следует распределению Пуассона:

$$P(k, \tau) = \frac{[M(\tau)]^k}{k!} \exp[-M(\tau)], \quad (ж)$$

хорошо описывающему случайные процессы, у которых вероятность самого события мала, а число актов, в результате которых оно наступает, велико\*. Это

\* См. [1].

вполне отвечает механизму процесса зарождения центров гранулообразования в порошках, описанному выше.

Вероятность образования одного и более центров превращения ( $k \geq 1$ ), т.е.  $1 - P(0, \tau)$ , выражается зависимостью, полученной из (ж) при  $k = 0$ :

$$P(k, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)] . \quad (з)$$

Эта вероятность может быть экспериментально определена по данным о числе опытов  $n(\tau)$ , в которых ко времени  $\tau$  гранулирование началось, отнесенным к общему числу опытов  $n_{\Sigma}$  (плюс 1, как это принято в теории вероятностей\*):

$$P(k, \tau) = \frac{n(\tau)}{n_{\Sigma} + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad k \geq 1. \quad (и)$$

Выражая  $M(\tau)$  из уравнения (и) и подставляя его в (19.8), получаем зависимость для расчета скорости зарождения гранул  $w_3$  по фиксируемым в экспериментах моментам появления первой гранулы в объеме порошка (с набором соответствующей статистики:  $n_{\Sigma} \approx 20 \div 50$  опытов):

$$w_3 = - \frac{1}{V_n} \frac{d \left\{ \ln \left[ 1 - \frac{n(\tau)}{n_{\Sigma} + 1} \right] \right\}}{d\tau} . \quad (к)$$

Переходя в уравнении (к) от бесконечно малых к конечным приращениям  $\Delta$ , перепишем (к) в виде:

$$w_3 = - \frac{1}{V_n} \frac{\Delta \ln \left[ 1 - \frac{n(\tau)}{n_{\Sigma} + 1} \right]}{\Delta \tau} . \quad (19.12)$$

**Скорость зарождения центров гранулообразования** существенно зависит от технологических параметров процесса. Так, эта скорость возрастает с ростом концентрации связующего, уменьшением эквивалентного диаметра частиц порошка, экстремально зависит от скорости движения рабочего органа гранулятора и слабо — от типа гранулятора и массы загрузки (при обеспечении хорошего перемешивания порошка и равномерности подведения энергии к этой массе). Иными словами: все, что способствует превышению вероятности присоединения частиц порошка над вероятностью их отрыва от агрегата, увеличивает частоту и эффективность нуклеации частиц порошка в гранулируемом слое и приводит к росту скорости зарождения центров гранулообразования.

**Линейная скорость роста гранул** зависит от режима гранулирования и свойств гранулируемого материала. Продолжая пользоваться формальной аналогией между процессами гранулообразования в порошках и кристаллизации, напомним, что в последнем случае известны (см. разд. 16.2) три основных механизма роста кристаллов — нормальный, послойный, а также дислокационный (последний здесь не рассматривается).

**Нормальный рост** характеризуется *равновероятным* присоединением элементарных "кирпичиков" роста (кластеров при кри-

сталлизации и частиц порошка при гранулировании) к *любой* точке растущей поверхности. При гранулировании порошков такой механизм роста гранул с наибольшей вероятностью реализуется в грануляторах с псевдооживленным слоем без организации направленного движения дисперсной фазы. Косвенным свидетельством этого является образование в таких аппаратах гранул, по форме напоминающих плоды малины. Иными словами, такой механизм роста гранул реализуется при гранулировании порошков агломерацией.

Причиной нормального механизма роста является высокая вероятность присоединения частиц порошка к грануле и низкая — их отрыва. При этом частичка порошка присоединяется к любой точке поверхности гранулы, с которой она столкнулась. Скорость роста гранулы в этом случае максимальна, а поверхность гранулы — шероховата. Прочность агрегатов далека от максимальной, а товарный вид оставляет желать лучшего. Его улучшают, используя полировочные барабаны и тарельчатые грануляторы.

**Послойный рост** характеризуется *последовательными* актами присоединения друг к другу "кирпичиков" роста с приращением линейного размера гранулы или кристалла. При гранулировании порошков такой механизм роста обычно наблюдается в режиме *окатывания* гранул. Косвенным свидетельством его реализации служит образование в этом режиме округлых гранул с достаточно гладкой поверхностью.

Послойный рост гранул, как правило, имеет место, когда вероятность присоединения частиц порошка, из которых строится поверхность гранулы, хотя и превышает вероятность их отрыва, однако в общем соизмерима с ней. В результате поверхность гранулы образуется за счет цепи элементарных актов присоединения—отрыва кирпичиков роста, когда каждый кирпичик ищет наиболее *выгодное* (в аспекте малой вероятности его отрыва) место, иными словами, — такое, где поверхность его контакта с гранью гранулы максимальна. У гранулы (кристалла), растущей по такому механизму, это — выступы растущей грани. Подобный механизм роста граней кристаллов хорошо изучен в теории кристаллизации и имеет достоверное математическое описание (см. разд.16.2). Самая медленная стадия при таком механизме роста — появление двухмерного зародыша нового слоя на гладкой поверхности выросшего слоя. В этом случае линейная скорость роста пропорциональна скорости двухмерного "гетерогенного" зародышеобразования. Прочность получаемых агрегатов здесь близка к максимально возможной для данных вещества и связующего. Линейную скорость роста гранул устанавливают экспериментально.

Линейная скорость роста гранул наряду со скоростью их зарождения определяет не только качество гранулируемого про-

дукта, но и удельную производительность гранулятора. Соответствующая кривая зависимости степени превращения от времени  $\eta = f(\tau_k)$  по внешнему виду напоминает изопотенциальные кривые — объемной изотермической кристаллизации, изотермического полиморфного превращения, изобарической десублимации (см. разд. 16.3.4 и 18.3), описываемые уравнением типа Колмогорова—Авраами.

Отметим характерную особенность гранулирования порошков: *максимально возможная* степень превращения здесь может быть меньше единицы. Дело в том, что при определенной степени превращения достигается динамическое равновесие в актах присоединения частиц к грануле и отрыва их от нее, следовательно, равновесие между количествами гранул и порошка.

Линейная скорость роста гранул зависит от технологических параметров гранулирования. Она повышается с увеличением концентрации связующего и эквивалентного диаметра частиц порошка, экстремально зависит от скорости движения рабочего органа гранулятора. Иными словами, факторы, повышающие частоту и эффективность "нуклеации" частиц порошка, приводят к увеличению линейной скорости роста гранул.

### *Расчет процесса гранулирования*

Пусть гранулирование происходит в изотропных по объему гранулятора условиях, например при постоянной концентрации связующего в объеме исходного порошка и равномерной интенсивности перемешивания. Тогда динамика превращения порошка в гранулы может быть описана по аналогии с изопотенциальным объемным фазовым превращением (например, изотермической объемной кристаллизацией — см. разд. 16.3).

Процесс гранулирования по аналогии с процессом объемной кристаллизации (см. разд. 16.2) проводят при самопроизвольном (гомогенном) зарождении центров гранулообразования в объеме порошка в ходе гранулирования либо с введением исходных центров гранулообразования — **затравки**, — на которых происходит дальнейший рост гранул, или же при сочетании этих эффектов. В первом случае, разумеется, получают наиболее равномерный гранулометрический состав, во втором — наибольшую полидисперсность гранулированного продукта.

Первоначально рассмотрим процесс гранулообразования *без введения в исходный порошок центров гранулообразования*. Здесь бесконечно малое приращение количества гранул, образующихся за время  $d\tau'$  в остающемся к моменту времени  $\tau$  объеме порошка  $V_n - V_r'$ , равно  $dN_r = w_3(V_n - V_r')d\tau'$ . Объем гранулы данной фракции, образовавшейся при ее росте от текущего момента ее появления  $\tau'$  до окончания процесса гранулирова-

ния  $\tau_k$ , в соответствии с (19.10) равен:

$$V_r = \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_L(\tau) d\tau \right]^n.$$

Тогда бесконечно малое изменение объема  $dV_r$  всех  $dN_r$  гранул, образовавшихся за промежуток времени  $d\tau'$ , можно представить в виде произведения  $dN_r$  на  $V_r$ :

$$dV_r' = V_r dN_r = \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_L(\tau) d\tau \right]^n w_3 (V_{\Pi} - V_r') d\tau'. \quad (19.13)$$

Поделив обе части уравнения (19.13) на  $V_{\Pi}$ , получим приращение степени превращения за время  $d\tau'$ :

$$d\eta = \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_L(\tau) d\tau \right]^n w_3 [1 - \eta(\tau')] d\tau'. \quad (19.14)$$

Степень превращения определяется после интегрирования (19.14) от момента появления первого центра гранулообразования  $\tau_{\text{инд}}$  до момента окончания процесса  $\tau_k$ :

$$\eta(\tau_k) = \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_L(\tau) d\tau \right]^n w_3 [1 - \eta(\tau')] d\tau'. \quad (19.15)$$

При больших степенях превращения увеличивающиеся в размерах гранулы могут влиять на взаимный рост (аналог объемной кристаллизации при больших степенях превращения — см. разд. 16.2). При этом скорость  $v_L$  максимальна при нестесненном превращении; с ростом  $\eta$  она чаще всего падает.

На начальной стадии превращения (обычно при  $\eta \leq 0,2$ ) растущие гранулы еще не влияют на рост друг друга. В таких условиях величины  $w_3$ ,  $v_L$ ,  $\beta$  можно считать постоянными. Это позволяет выразить аналитически некоторые интегралы в уравнении (19.15):

$$\eta(\tau_k) = \beta v_L^n \left\{ w_3 \left[ \frac{(\tau_k - \tau_{\text{инд}})^{n+1}}{n+1} - \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \eta(\tau') (\tau_k - \tau')^n d\tau' \right] \right\}. \quad (19.16)$$

Заметим, что при  $\beta$ ,  $v_L$ ,  $w_3 = \text{const}$  и  $\tau_{\text{инд}} \rightarrow 0$  интегрирование зависимости (19.14) приводит к уравнению Колмогорова—Авраами:

$$\int_0^{\eta} \frac{d\eta}{1 - \eta} = \beta v_L^n w_3 \int_0^{\tau_k} (\tau_k - \tau')^n d\tau'; \quad (л)$$

отсюда

$$\eta = 1 - \exp\left(-\beta \frac{1}{n+1} w_3 v_{\text{л}}^n \tau_{\text{к}}^{n+1}\right). \quad (19.17)$$

Это выражение широко используется для описания, например, изотермической объемной кристаллизации (см. разд. 16.2).

При "стесненном" гранулировании (когда  $\eta > 0,2$ ) скорости зарождения и роста центров гранулообразования переменны. Тогда уравнение (19.15) решают численно.

Часто *центры гранулообразования вносят* в исходный порошок извне *перед началом гранулирования*. Число этих центров  $N$ , отнесенное к объему порошка  $V_{\text{п}}$ , именуют их удельным количеством:

$$N_{\text{уд}} = \frac{N}{V_{\text{п}}}. \quad (\text{м})$$

Назовем отношение общего объема центров гранулообразования  $V_{\text{р}}$ , представляющих собой частицы мелкого ретура, к объему порошка  $V_{\text{п}}$  коэффициентом рециркуляции  $R$ . Тогда, учитывая, что объем одного центра гранулообразования, имеющего линейный размер  $r$ , равен  $\beta r^n$ , получим связь между  $R$  и  $N_{\text{уд}}$ :

$$R = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{п}}} = \frac{N\beta r^n}{V_{\text{п}}} = N_{\text{уд}} \beta r^n. \quad (19.18)$$

Коэффициент рециркуляции  $R$  может задаваться либо он определяется режимом гранулирования и его аппаратным оформлением.

В отличие от описанного выше безретурного процесса рассматриваемый процесс гранулирования называется **ретурным** и является аналогом гетерогенной объемной кристаллизации (см. разд.16.2).

В ретурном процессе образовавшийся к данному моменту времени  $\tau_{\text{к}}$  объем гранулированного продукта  $V_{\text{г}}'''(\tau_{\text{к}})$  складывается из объема  $V_{\text{г}}''(\tau_{\text{к}})$  гранул, выросших на *частицах ретура*

$$V_{\text{г}}''(\tau_{\text{к}}) = V_{\text{п}} N_{\text{уд}} \beta \left( r + \int_0^{\tau_{\text{к}}} v_{\text{л}}(\tau') d\tau' \right)^n, \quad (\text{н})$$

и объема  $V_{\text{г}}'(\tau_{\text{к}})$  гранул, образовавшихся за счет "гомогенного" зарождения центров гранулообразования в порошке. Таким образом:

$$V_{\text{г}}'''(\tau_{\text{к}}) = V_{\text{г}}'(\tau_{\text{к}}) + V_{\text{г}}''(\tau_{\text{к}}). \quad (\text{о})$$

Объем вносимых центров гранулообразования равен  $V_{\text{п}} N_{\text{уд}} \beta r^n$ ; уменьшающийся в ходе гранулирования объем

остающегося порошка определяется выражением  $V_{\Pi} - [V_{\Gamma}'''(\tau') - V_{\Pi} N_{\text{уд}} \beta r^n]$ . Тогда объем  $V_{\Gamma}'(\tau_k)$ , если следовать канве вывода выражений (19.13)–(19.15), может быть описан формулой:

$$V_{\Gamma}'(\tau_k) = \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_{\text{Л}}(\tau) d\tau \right]^n w_3 \left\{ V_{\Pi} - [V_{\Gamma}'''(\tau') - V_{\Pi} N_{\text{уд}} \beta r^n] \right\} d\tau', \quad (\text{п})$$

или с учетом (19.18):

$$V_{\Gamma}'(\tau_k) = \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_{\text{Л}}(\tau) d\tau \right]^n w_3 \left\{ V_{\Pi} - [V_{\Gamma}'''(\tau') - V_{\Pi} R] \right\} d\tau'. \quad (\text{р})$$

Очевидно, что степень превращения порошка в гранулы в этом случае не должна включать объем исходных частиц ретура  $V_{\Pi} R$ :

$$\eta(\tau_k) = \frac{V_{\Gamma}'''(\tau_k) - V_{\Pi} R}{V_{\Pi}} = \frac{V_{\Gamma}'''(\tau_k) - V_{\Pi} N_{\text{уд}} \beta r^n}{V_{\Pi}}. \quad (\text{с})$$

Если в выражение (с) для степени превращения к моменту времени  $\tau_k$  для ретурного процесса подставить  $V_{\Gamma}'''(\tau_k)$  по (о) и использовать выражения (н) и (п), то получим более общее соотношение:

$$\begin{aligned} \eta(\tau_k) = N_{\text{уд}} \beta \left\{ \left[ r + \int_0^{\tau_k} v_{\text{Л}}(\tau) d\tau \right]^n - r^n \right\} + \\ + \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau'}^{\tau_k} v_{\text{Л}}(\tau) d\tau \right]^n w_3 [1 - \eta(\tau')] d\tau'. \end{aligned} \quad (19.19)$$

Выражение (19.19) при отсутствии ретура ( $N_{\text{уд}} = 0$ ) переходит в уравнение (19.15) для безретурного гранулирования и в последующие более простые зависимости (19.16), (19.17). Если же гранулирование идет только на частицах затравки, получаемой из ретура, а зародышеобразование в объеме порошка в ходе процесса исключено, то можно полагать  $w_3 = 0$ , и в правой части выражения (19.19) останется лишь первое слагаемое. Такой режим гранулирования часто применяют для уменьшения полидисперсности продукта. Уравнение (19.19), как и уравнение (19.15), позволяет рассчитать не только динамику изменения во времени степени превращения, но и гранулометрический состав продукта.

Представленное математическое описание процесса гранулирования *игнорирует* процессы агломерации и раскалывания агрегатов. Это допустимо, когда в процессах гранулирования режим удастся подобрать так, чтобы исключить эти явления; в противном случае образуются гранулы неправильной формы.

### 19.3.4. Расчет гранулирования прессованием

В процессе гранулирования порошков прессованием (см. рис. 19.12) их кажущаяся плотность изменяется от насыпной  $\rho_H$  в питающем бункере аппарата до плотности плитки (ленты)  $\rho_L$  на выходе из пресса (перед поступлением в дробилку). По мере движения порошка в сужающемся зазоре между валками давление в прессуемом материале возрастает до максимального значения, определяющего в основном качество гранулированного материала.

Механизм уплотнения порошков в валковом прессе изучен недостаточно; математическое описание тех или иных его модельных представлений\* весьма громоздко. Можно лишь считать установленным, что плотность ленты  $\rho_L$  прямо пропорциональна плотности материала порошка  $\rho_T$  и насыпной плотности  $\rho_H$ ; кроме того, она зависит от гранулометрического состава порошка (существует состав, обуславливающий максимальную  $\rho_L$ ) и является сложной функцией  $\sigma_c$  — среднего нормального напряжения в слое:  $\rho_L = \rho_H f(\sigma_c)$ . Если порозность слоя исходного порошка равна  $\varepsilon_0$ , а пористость плитки  $e_0$ , то из приведенного в разд. 2.7.1 соотношения  $\rho_H = \rho_T(1 - \varepsilon_0)$  и аналогичного ему  $\rho_L = \rho_T(1 - e_0)$  получается (путем приравнивания и исключения  $\rho_T$ ) зависимость:

$$\rho_T = \frac{\rho_H}{1 - \varepsilon_0} = \frac{\rho_L}{1 - e_0}. \quad (т)$$

Величина  $\varepsilon_0$  обычно известна, так что выражение (т) фактически однозначно устанавливает соотношение между  $\rho_L$  и  $e_0$ .

Производительность гранулятора  $G_T$  при прочих равных условиях зависит от скорости вращения валков и может изменяться в пределах от максимально возможной  $G_T^{\max}$  до минимальной  $G_T^{\min}$  ( $G_T^{\min} < G_T < G_T^{\max}$ ). Если длина валков  $b$ , ширина зазора между ними  $2e$ , то при отсутствии проскальзывания плитки относительно валка на выходе из гранулятора линейная скорость  $u_b$  движения поверхности валка радиусом  $R$  связана с массовой производительностью гранулятора  $G_T$  уравнением расхода:

$$G_T = \rho_L u_b b \cdot 2e. \quad (19.20)$$

В свою очередь,  $u_b = \omega R = R \cdot 2\pi n$ , где  $n$  — частота вращения валков, об/с.

Минимальная производительность гранулятора  $G_T^{\min}$  определяется условием просыпания порошка из бункера аппарата через зазор между неподвижными валками площадью  $b \cdot 2e$ . Удельный массовый расход порошка  $g_n$  в этом случае является непрос-

\* См. [2].

Рис. 19.17. Расчетная схема валкового пресса

той функцией критерия  $Ag$ , ширины зазора между валками  $2e$ , угла  $\varphi$ , образованного стенками бункера и валками, соотношения ширины зазора и диаметра  $d_{\Pi}$  частиц порошка  $2e/d_{\Pi}$ :

$$g_{\Pi} = f(Ag, 2e, \varphi, 2e/d_{\Pi}). \quad (y)$$

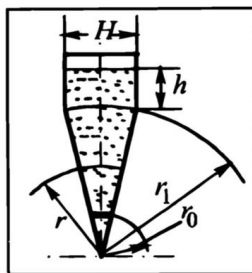
С учетом изложенного производительность  $G_r^{\min}$  равна:

$$G_r^{\min} = b \cdot 2e \cdot g_{\Pi}^{\min}. \quad (19.21)$$

Непрерывное уплотнение порошка ( $e_0 < \varepsilon_0$ ) на валковых прессах вызывает интенсивное "выдавливание" газа из просветов между частицами и его фильтрацию в слой порошка, заполняющего зазор между валками, в направлении, противоположном движению порошка. Таким образом, возникает рассмотренная в разд. 2.7 проблема течения сплошной среды (газа) через слой дисперсного материала. До определенных пределов увеличение скорости потока газа полезно, так как при этом разрушается свод, образующийся в бункере аппарата при истечении порошка. Однако при больших встречных потоках газа истечение порошка в зазор между валками может вообще прекратиться. Поэтому существует критическая скорость фильтрации газа через слой порошка, ограничивающая производительность гранулятора  $G_r^{\max}$ . В самом деле, при весьма высоких скоростях прессования порошков в канале между валками (в зоне уплотнения) материал может переходить в псевдооживленное состояние, хотя выше он находится в неподвижном состоянии. Максимальную производительность гранулятора оценивают по скорости начала псевдооживления в зоне уплотнения между валками.

В дальнейших рассуждениях примем, что зазор узла "валки—бункерное устройство" (см. рис. 19.11) имеет форму, изображенную на рис. 19.17.

Для расчета максимальной производительности необходимо определить скорость начала псевдооживления  $w_0$  на границе валки—стенки бункера на радиусе  $r$  (см. разд. 2.7.4). Объемный расход газа  $V_g$ , "выдавливаемого" при прессовании с максимальной скоростью (при  $u_b = u_b^{\max}$ ), определяется из условия постоянства массового расхода твердой фазы. Объемный расход порошка, подаваемого на прессование, складывается из объемного расхода выдавливаемого из него газа  $V_g$  и объемного расхода спрессованного материала, проходящего через щель между вращающимися валками, который в условиях отсутствия проскальзывания материала относительно валков равен



$2ebu_B^{\max}$ . Если сумму этих расходов умножить на  $\rho_H$ , то получим массовый расход твердой фазы, который, с другой стороны, равен  $2ebu_B^{\max}\rho_L$ :

$$(V_r + 2ebu_B^{\max})\rho_H = 2ebu_B^{\max}\rho_L,$$

откуда

$$V_r = \left( \frac{\rho_L}{\rho_H} - 1 \right) 2ebu_B^{\max} = \frac{\varepsilon_0 - e_0}{1 - \varepsilon_0} 2ebu_B^{\max}. \quad (\Phi)$$

В то же время

$$V_r = w_0 \cdot 2eb = Re_0 \frac{2ebv}{d},$$

где  $d$  — диаметр частиц порошка, а  $Re_0$  — критерий Рейнольдса для скорости начала его псевдооживления.

Тогда максимально допустимая линейная скорость движения поверхности вала  $u_B^{\max}$  равна

$$u_B^{\max} = \frac{Re_0}{(\rho_L/\rho_H - 1)} \frac{v}{d}, \quad (19.22)$$

а максимальная производительность пресса  $G_r^{\max}$  по гранулированному продукту определяется уравнением расхода:

$$G_r^{\max} = u_B^{\max} \rho_L b \cdot 2e. \quad (19.23)$$

Проведенный анализ позволяет сделать ряд практически важных выводов:

— для увеличения массовой производительности пресса следует увеличивать  $\rho_H$ , т.е. производить "подпрессовку" шихты, поступающей на валки;

— в тех же целях (во избежание выдувания мелких фракций) на прессование должна поступать шихта по возможности более крупного гранулометрического состава, близкого к мономодальному;

— из бункера с порошком целесообразно организовать эвакуацию газа (вакуумирование).

На качество прессуемых продуктов решающее влияние оказывают: давление прессования, время выдержки прессовок, температура прессования. Изменение прочности и плотности прессовок с повышением **давления прессования** характеризуется восходящей кривой. С ростом **времени выдержки** прессовок их прочность возрастает за счет явлений *перекристаллизации*; соответствующие зависимости также характеризуются восходящими кривыми. С увеличением **температуры** прессования прочность прессовок возрастает быстрее их плотности, так как с увеличением температуры особенно интенсивно протекают процессы *перекристаллизации* (см. разд. 16.2) и формирование твердофазных, а иногда и жидкофазных мостиков — в резуль-

тате плавления вещества в областях концентрации механических напряжений. Существенное влияние на качество прессовок оказывает **концентрация связующего**: с ее ростом прочность прессовок и производительность пресса проходят через максимум. Часть порошка просыпается (особенно при сухом прессовании) между валками, не успевая превратиться в прессовки, либо образуется за счет их истирания при дроблении. Этот порошок называют **просыпью**.

Приведенные выше выражения для производительности валкового пресса непрерывного действия описывают массовый расход проходящего через пресс материала  $G_r^{\min} < G_r < G_r^{\max}$ . Производительность же по прессованному продукту  $G_r'$  характеризуется, как уже отмечалось ранее, величиной  $G_r$  и степенью превращения исходного порошка  $\eta$ , которая даже при "сухом" прессовании обычно не менее 90%:

$$G_r' = \eta G_r. \quad (19.24)$$

Выход же *товарного* гранулированного продукта  $G_r^T$  зависит от требований к его гранулометрическому составу и условий работы узла дробления прессовок. Прессованный продукт, не удовлетворяющий требованиям товарной фракции, вместе с просыпью возвращается в процесс в качестве внешнего ретура  $G_p$ :  $G_r^T = G_r' - G_p$ .

### 19.3.5. Расчет гранулирования формованием

Гранулирование формованием реализуется на практике в процессах **экструзии** — продавливания материала через круглые или профилированные отверстия (*фильеры*) в рабочей поверхности (*матрице*), **формования на профилированных валках и таблетирования**.

**Плунжерные экструдеры** используют обычно для формования пластичных материалов. К недостаткам аппаратов этого типа относятся периодичность работы и необходимость очистки рабочих поверхностей перед новой загрузкой.

Если рабочая площадь матрицы с отверстиями, через которые продавливается материал, равна  $F$ , средняя скорость течения гранулируемого материала в фильерах —  $\bar{v}$ , а доля поверхности матрицы, занятая отверстиями, —  $\psi$ , то производительность экструдера из уравнения массового расхода составляет:

$$G_r = F \psi \bar{v} \rho_{\text{л}}. \quad (19.25)$$

Конструктивными параметрами матрицы являются удельное (на 1 м<sup>2</sup> ее площади) количество отверстий  $n_{\text{уд}}$  и диаметр отверстий  $d_0$ . Очевидно,  $\psi = \pi d_0^2 n_{\text{уд}} / 4$ . На практике толщина матрицы больше диаметра отверстий. Формуемые продукты обычно являются сплошными средами, для которых длина

участка гидродинамической стабилизации не превышает  $l_{\text{ст}} \approx \approx d_0$ . При этом условии среднюю скорость течения среды в каналах можно рассчитывать по уравнениям, полученным в разд. 2.5 для течения неньютоновских жидкостей по трубам.

Производительность **роторных экструдеров** (см. рис. 19.12) определяется уравнением, аналогичным (19.25):

$$G_r = F \psi \psi' \bar{v} \rho_d, \quad (19.26)$$

где  $\psi'$  — доля площади матрицы, покрытой продавливаемым через отверстие материалом.

## 19.4. ГРАНУЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ

Среди процессов гранулирования расплавов выделяют следующие:

- с *раздельно* (в пространстве и времени) протекающими стадиями формования и структурирования (кристаллизация капель расплавов при непосредственном контакте с хладоагентами или на охлаждаемых поверхностях);

- с *одновременно* протекающими стадиями формования и структурирования (кристаллизация мелких капель расплава, растекающихся по поверхности растущих гранул);

- процессы, *совмещающие* оба варианта (в них мелкий ретур образуется за счет кристаллизации капель расплава, а затем полученные мелкие гранулы наращиваются диспергированием на них расплава).

При контакте гранулированного материала с хладоагентом обеспечиваются высокая производительность и интенсивность процесса, при контакте с охлаждаемыми поверхностями — экологическая чистота.

### 19.4.1. Материальные и тепловые балансы гранулятора

В гранулятор 1 (рис. 19.18) поступает массовый поток расплава  $G_p$  с температурой  $t_p$ , теплоемкостью  $c_p$  и энтальпией  $h_p$ . В общем случае охлаждаемый расплав кристаллизуется при температуре  $t_{кр}$ , отдавая теплоту перегрева  $c_p(t_p - t_{кр})$  и теплоту кристаллизации  $L_{кр}$ . Поэтому энтальпия исходного расплава  $h_p$  равна:

$$h_p = c_p(t_p - t_{кр}) + L_{кр} + c_k t_{кр}. \quad (a)$$

На выходе из гранулятора массовый расход гранул  $G_r < G_p$ , так как часть продукта уносится с потоком хладоагента  $G_x$  в виде пылевидных частиц, относительная (на 1 кг абсолютно сухого хладоагента) концентрация которых в выходящем потоке составляет  $a_k^n$ . Энтальпия гранулированного про-

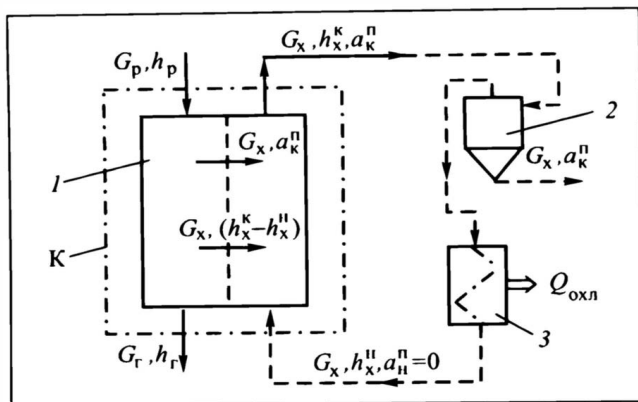


Рис.19.18. Схема материальных и тепловых потоков при гранулировании из расплавов в случае неизменного агрегатного состояния хладагента:

1 — гранулятор, 2 — пылеосадительное устройство, 3 — холодильник

дукта  $h_T$  равна:

$$h_T = c_K \bar{t}_K. \quad (6)$$

Здесь  $\bar{t}_K$  — средняя температура потока гранул на выходе из гранулятора. Она определяется при решении задачи о динамике кристаллизации и охлаждения гранул в аппарате.

Используемый в качестве хладагента массовый поток  $G_x$  в ходе процесса не может изменять своего агрегатного состояния. Поэтому его энтальпия на выходе из аппарата при температуре  $\bar{t}_x$  равна  $h_x^k = c_x \bar{t}_x$ , где  $c_x$  — теплоемкость хладагента. При изменении агрегатного состояния хладагента (например, при его кипении), полагая массовый расход испарившегося хладагента  $\Delta G_x$ , а теплоту испарения  $r_x$ , энтальпию хладагента на выходе из аппарата можно представить в виде

$$h_x^k = c_x t_{\text{кип}} + \frac{\Delta G_x}{G_x} r_x.$$

Наконец, возможно в качестве хладагента использовать частично испаряющийся газокapельный поток. Пусть расход испаряющейся жидкости —  $\Delta G_{\text{ж}}$ , теплота ее испарения —  $r_{\text{ж}}$ , а теплоемкости газообразной и жидкой составляющих —  $c_x$  и  $c_{\text{ж}}$  соответственно. Здесь при абсолютной исходной массовой концентрации жидкости в потоке  $a_{\text{ж}}$  энтальпия хладагента на выходе из аппарата равна:

$$h_x^k = [c_x(1 - a_{\text{ж}}) + c_{\text{ж}}a_{\text{ж}}] \bar{t}_x + \frac{\Delta G_{\text{ж}}}{G_x} r_{\text{ж}}.$$

Схема гранулирования может быть замкнута по хладагенту; тогда после узла пылеочистки 2, где в единицу времени улав-

ливается массовое количество пыли  $G_x a_{п}^k$ , необходимо предусмотреть узел охлаждения хладоагента 3, а возможно — и конденсации испарившейся его части  $\Delta G_x$ . В этом случае в холодильнике отводится теплота  $Q_{охл} = G_x(h_x^k - h_x^h)$ , где  $h_x^h$  — энтальпия хладоагента на входе в гранулятор. При *разомкнутой* по хладоагенту схеме предусматривают лишь узел пылеочистки.

Материальный баланс непрерывно действующей установки *по гранулируемому веществу* (контур К на рис. 19.18) при отсутствии его Источников, Стоков и Накопления, а также введения пылевидного продукта с хладоагентом имеет вид:

$$G_p - G_r - G_x a_{п}^k = 0. \quad (19.27)$$

Уравнение (19.27) позволяет определить массовый расход гранулируемого продукта  $G_r$  при эксплуатационной постановке задачи или расход расплава  $G_p$  — при проектной.

*Тепловой баланс* гранулятора для того же контура К составим, полагая, что уносимая пыль принимает температуру хладоагента на выходе из аппарата  $\bar{t}_x$  и имеет энтальпию  $h_{т,x} = c_k \bar{t}_x$ :

$$G_p h_p + G_x h_x^h - G_r h_r - G_x h_x^k - G_x a_{п}^k h_{т,x} = 0. \quad (19.28)$$

Из уравнения (19.28) определяют энтальпию  $h_x^k$ , а следовательно, и температуру хладоагента  $\bar{t}_x$  на выходе из гранулятора.

#### 19.4.2. Кинетика кристаллизации капель расплава

Капли расплава превращаются в гранулы в результате весьма сложного процесса их кристаллизации. Поэтому его приходится анализировать при существенных упрощающих допущениях:

- капли имеют форму сферы;
- условия теплообмена неизменны по поверхности гранулы;
- температура хладоагента изменяется только по высоте аппарата (в поперечном сечении хладоагент идеально перемешан);
- процесс кристаллизации в капле происходит за счет последовательного перемещения вглубь последней четкой сферической межфазной границы "расплав—кристаллы";
- циркуляция расплава в формирующейся грануле отсутствует, так что перенос тепла в фазах является кондуктивным;
- термическая усадка гранулы за счет изменения плотности с температурой игнорируется;
- теплота полиморфных превращений (см. разд.16.1) игнорируется;
- из-за разности плотностей расплава  $\rho_{ж}$  и кристаллической фазы  $\rho_k$  (при  $\rho_k > \rho_{ж}$ ) в центре гранулы на самом деле образуется усадочная полость и возникает конвективный поток теплоты, переносимый "натекающим" на межфазную границу расплавом; эти явления также игнорируются.

Напомним, что теплота кристаллизации, приводимая в справочной литературе и определяемая экспериментально, включает в себя теплоту, возникающую при фазовом превращении за счет различия теплоемкостей расплава и кристаллической фазы ( $c_{ж}$  и  $c_{к}$  соответственно).

Принятые допущения наиболее близки к условиям процесса кристаллизации капель расплава *в потоке хладагента*. При кристаллизации же *на охлаждаемых поверхностях* капли расплава теряют сферическую форму, приобретая чечевицеобразную; кроме того, здесь ярко выражена неравномерность интенсивности охлаждения по поверхности капли. Это делает задачу многомерной и еще более усложняет ее строгую формулировку и решение.

С учетом изложенных упрощающих допущений рассмотрим для простоты процесс кристаллизации одиночной капли расплава внешним радиусом  $R_r$ , движущейся с потоком аналогичных капель противотоком к хладагенту. Отсчет времени  $\tau = 0$  начнем с момента вылета капли из отверстия диспергатора. В этот момент кристаллическая фаза в капле отсутствует, а расплав перегрет до температуры  $t_{ж,н} > t_{кр}$ , причем температура кристаллизации  $t_{кр}$  неизменна по всей радиальной координате  $r$  капли:  $0 \leq r \leq R_r$ .

При противотоке капель и хладагента последний с начальной температурой  $t_{хн}$  подается в колонный аппарат высотой  $H$ , которую условимся отсчитывать сверху — от диспергатора:  $t_x(H) = t_{хн}$ . На этой основе сформулируем начальные условия математического описания процесса:

$$t(r, 0) = t_{жн}; \quad 0 \leq r \leq R_r; \quad t_x(H) = t_{хн}. \quad (в)$$

При падении в потоке хладагента капля расплава охлаждается с поверхности. При температуропроводности расплава  $a_{ж}$  для симметричного нестационарного теплопереноса в сферической системе координат справедливо выражение (см. разд. 1.6.2):

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a_{ж} \left[ \frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (г)$$

Наконец, температура расплава на поверхности капли становится равной, а затем и ниже температуры кристаллизации:  $t(R_r, \tau) \leq t_{кр}$ . Здесь появляется возможность зарождения кристаллической фазы. Известно (см. разд. 16.2), что скорость зарождения центров кристаллизации  $w_3$  зависит от переохлаждения  $\Delta t_s = t_{кр} - t(r, \tau)$  расплава относительно равновесной температуры кристаллизации  $t_{кр}$ , т.е.  $w_3 = w_3(\Delta t_s)$ . В то же время  $\Delta t_s$  изменяется по текущим  $r$  и  $\tau$ , т.е.  $\Delta t_s = \Delta t_s(r, \tau)$ . Это позволяет представить  $w_3$  в зависимости от текущих значений  $r$  и  $\tau$ :  $w_3 = w_3(r, \tau)$ . Время начала кристаллизации  $\tau_{нк}$  можно определить из условия появления первого центра кристаллизации в области существования переохлажденного расплава, ограниченной сферическими поверхностями радиусами  $R_r$  и  $r'(\tau)$ , где  $r'(\tau)$  опреде-

ляется из условия  $t(r', \tau) = t_{кр}$ . Время начала пребывания системы в метастабильном состоянии отсчитывается от  $\tau'$ , определяемого из условия совпадения изотермы  $t_{кр}$  с поверхностью капли радиусом  $R_r$ , т.е.  $t(R_r, \tau') = t_{кр}$ . Таким образом,  $\tau_{нк}$  определяется из решения интегрального уравнения:

$$4\pi \int_{\tau'}^{\tau_{нк}} \int_{r'(\tau)}^{R_r} w_3(r, \tau) r^2 dr d\tau = 1. \quad (д)$$

Интеграл в левой части уравнения (д) представляет собой по существу "накопление" во времени вероятности появления первого центра кристаллизации в подвижном объеме переохлажденного (метастабильного) расплава, заключенного между сферическими оболочками радиусами  $R_r$  и  $r'(\tau)$ . В момент времени  $\tau_{нк}$ , когда вероятность этого события станет равной единице, появится первый центр и начнется процесс кристаллизации. С этого момента в капле расплава появляется кристаллическая фаза. Будем полагать, что она образует на поверхности гранулы сферическую симметричную оболочку с внутренней подвижной границей радиусом  $r_k(\tau)$ , перемещающейся к центру капли.

Перенос теплоты в кристаллической фазе, разумеется, кондуктивный. При температуропроводности кристаллической фазы  $a_k$  для симметричного нестационарного переноса тепла в сферической системе координат имеем выражение:

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a_k \left[ \frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (ж)$$

Для получения однозначного решения систему (в)—(ж) замыкаем следующими граничными условиями:

— в центре капли из-за симметрии задачи теплопереноса и ограниченности значения температуры

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (з)$$

— на границе кристаллизации линейная скорость роста кристаллов зависит от переохлаждения  $\Delta t_s = [t_{кр} - t(r_k, \tau)]$ , т.е.  $v_{л} = v_{л}(\Delta t_s)$ . Кроме того, соблюдается условие баланса потоков. теплоты на межфазной границе, а именно: поток теплоты, отводимой в кристаллическую фазу  $(\lambda_k \frac{\partial t(r_k, \tau)}{\partial r})$ , равен сумме двух тепловых потоков — подводимого к границе кристаллизации из расплава при кондуктивном переносе  $(\lambda_{ж} \frac{\partial t(r_k, \tau)}{\partial r})$  и выделяющегося за счет приращения объема кристаллической фазы при

перемещении с линейной скоростью  $v_{\text{л}} = d\xi/d\tau$  единичной межфазной поверхности ( $L_{\text{кр}}\rho_{\text{к}}v_{\text{л}}$ ):

$$\lambda_{\text{к}} \frac{\partial t(r_{\text{к}}, \tau)}{\partial r} - \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial t(r_{\text{к}}, \tau)}{\partial r} = L_{\text{кр}}\rho_{\text{к}}v_{\text{л}}; \quad (\text{и})$$

вид функциональной зависимости  $v_{\text{л}}(\Delta t_s)$  определяется обычно экспериментально (см. разд. 16.2). Соотношение (и) называется условием Стефана (см. разд. 16.3);

— полагаем, что на внешней границе капли или твердой гранулы теплообмен с хладоагентом переменной по высоте аппарата  $z$  температуры  $t_{\text{х}}(z)$  происходит в граничных условиях III рода. Отметим, что для падающей капли текущая координата  $z$  связана через скорость падения с текущим временем падения  $\tau$ , поэтому справедлива замена переменной  $t_{\text{х}}(z)$  на  $t_{\text{х}}(\tau)$ :

$$-\lambda_i \frac{\partial t(R_{\text{г}}, \tau)}{\partial r} = \alpha_{\text{х}} [t_i(R_{\text{г}}, \tau) - t_{\text{х}}(\tau)], \quad i = \text{ж, к.} \quad (\text{к})$$

В дальнейших рассуждениях будем игнорировать поток тепла, переносимого содержащейся в хладоагенте пылью, ввиду малой ее концентрации и, следовательно, малой погрешности данного упрощения.

Температура хладоагента  $t_{\text{х}}(\tau)$  на расстоянии  $z$  от диспергатора в элементарном объеме  $dV_{\text{а}} = F_{\text{а}}dz$  аппарата сечением  $F_{\text{а}}$  определяется интенсивностью теплообмена с кристаллизующимися каплями, гранулами. Время пребывания  $d\tau$  гранул в объеме аппарата  $dV_{\text{а}}$  при порозности  $\varepsilon$  и движении фаз в режиме идеального вытеснения составляет:

$$d\tau = \frac{dV_{\text{а}}(1 - \varepsilon)\rho_{\text{ж}}}{G_{\text{г}}}. \quad (\text{л})$$

Для сферических частиц удельная поверхность (см. разд. 2.7.2) равна  $F_{\text{уд}} = 3(1 - \varepsilon)/R_{\text{г}}$ . Тогда поверхность гранул  $dF_{\text{г}}$  в объеме  $dV_{\text{а}}$  запишется:

$$dF_{\text{г}} = F_{\text{уд}}dV_{\text{а}} = \frac{3}{R_{\text{г}}} \frac{G_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} d\tau. \quad (\text{м})$$

Поток теплоты, передаваемой от элементарной поверхности гранул,  $dQ = \alpha_{\text{х}}[t_i(R_{\text{г}}, \tau) - t_{\text{х}}(\tau)]dF_{\text{г}}$ , согласно граничному условию III рода (уравнение (к)), приводит к бесконечно малому изменению температуры хладоагента  $dt_{\text{х}}$  за счет аккумуляции им отдаваемой гранулами теплоты  $dQ = -G_{\text{х}}c_{\text{х}}dt_{\text{х}}$ . Соответствующее уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\begin{aligned} dQ &= \alpha_{\text{х}}[t_i(R_{\text{г}}, \tau) - t_{\text{х}}(\tau)]dF_{\text{г}} = \\ &= \frac{3}{R_{\text{г}}} \frac{G_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} \alpha_{\text{х}}[t_i(R_{\text{г}}, \tau) - t_{\text{х}}(\tau)]d\tau = -G_{\text{х}}c_{\text{х}}dt_{\text{х}}. \end{aligned} \quad (\text{н})$$

Уравнение (н) при совместном решении с уравнениями (в) — (к) позволяет определить изменение температуры хладоагента  $t_x(\tau)$  в зависимости от времени пребывания его в аппарате за счет отбора им теплоты от кристаллизующихся и охлаждающихся гранул.

Высота аппарата  $H$  связана со скоростью стесненного витания гранул  $w_c$ , скоростью хладоагента  $w_x$  (в расчете на незаполненный аппарат) и временем пребывания гранул в аппарате  $\tau_k$  зависимостью:

$$H = \int_0^{\tau_k} \frac{w_c - w_x}{\varepsilon} d\tau. \quad (o)$$

Текущие значения высоты аппарата  $z$  и времени  $\tau$  также связаны уравнением типа (o), где вместо  $\tau_k$  и  $H$  фигурируют  $\tau$  и  $z$ .

Коэффициент теплоотдачи от сферических гранул к хладоагенту определяется по эмпирическим и полуэмпирическим формулам (см. разд. 6.4.5) типа

$$Nu = f(Re, Pr). \quad (п)$$

Среди них можно выделить зависимость:

$$Nu = 2 + kRe^{0,5}Pr^{0,33}, \quad k = 0,59 \div 0,74, \quad (р)$$

причем  $Re$  базируется на скорости  $w_c/\varepsilon$  потока сплошной среды относительно поверхности гранулы.

Система (в)—(п) замкнута и может быть решена численными и приближенными аналитическими методами.

Порозность  $\varepsilon$  в аппарате можно определить из соотношения, связывающего массовые количества гранул  $G'_r = Hf_a \rho_{ж}(1 - \varepsilon)$  и хладоагента  $G'_x = HF_a \rho_x \varepsilon$  в аппарате с их расходами  $G_r = F_a(1 - \varepsilon)(w_c - w_x)\rho_{ж}/\varepsilon$  и  $G_x = F_a w_x \rho_x$  соответственно. Отношение массовых количеств гранул и хладоагента равно:

$$\frac{G'_r}{G'_x} = \frac{\rho_{ж}(1 - \varepsilon)}{\rho_x \varepsilon}. \quad (с)$$

Из уравнений для массовых расходов гранул можно получить выражение, стоящее в правой части уравнения (с):

$$\frac{\rho_{ж}(1 - \varepsilon)}{\rho_x \varepsilon} = \frac{G_r}{G_x} \frac{w_x}{\varepsilon} \frac{1}{\left(\frac{w_c - w_x}{\varepsilon}\right)}; (1 - \varepsilon) \frac{\rho_{ж}}{\rho_x} = \frac{G_r}{G_x} \frac{w_x}{\left(\frac{w_c - w_x}{\varepsilon}\right)}. \quad (т)$$

Уравнение (т) позволяет найти порозность  $\varepsilon$ , если известна скорость падения (стесненного осаждения) гранул в хладоагенте  $w_c$ . Методика ее расчета приведена в разд. 2.7.4. Остальные величины, входящие в уравнение (т), заданы либо имеются в справочной литературе. Для гранулирования, например, кристаллизацией капель расплава в грануляционных башнях или высушиванием растворов в распылительных сушилках (см. разд.15.1.1) характерны высокие значения порозности  $\varepsilon = 0,99 \div$

0,998. В этих случаях скорость хладоагента, рассчитанную на пустой аппарат  $w_x$ , можно полагать равной истинной скорости сплошной фазы  $w_x/\varepsilon$ . При этом уравнение (т) для расчета порозности упрощается и принимает вид:

$$\varepsilon = 1 - \frac{G_{\Gamma} \rho_x}{G_x \rho_{ж}} \frac{w_x}{w_c - w_x}. \quad (y)$$

Решение системы уравнений (в)—(у) позволяет рассчитать динамику кристаллизации капель расплава в потоке хладоагента.

#### 19.4.3. Кристаллизация расплава на поверхности растущих гранул

При гранулировании расплавов стадии формирования и структурирования могут быть объединены в пространстве и времени. Расплав в этом случае диспергируется на поверхность растущих частиц ретура или затравки. При этом в перемешиваемом объеме гранул *параллельно* происходят образование центров гранулирования и их рост, а также рост частиц затравки или мелкого ретура. Детальное математическое описание этого процесса весьма затруднительно. Приближенное описание при игнорировании раскалывания и агломерации растущих гранул возможно в рамках модельных представлений, изложенных в разд. 19.3.3 — уравнения (и) — (т), (19.17), (19.18).

### 19.5. ГРАНУЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ И ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Гранулирование кристаллизацией из растворов осуществляют, диспергируя раствор или суспензию гранулируемого вещества на перемешиваемый слой частиц мелкого ретура или на затравочные гранулы. При этом процесс выпаривания раствора происходит как при диспергировании его пневматическими форсунками, так и за счет обдува влажной поверхности растущих гранул сушильным агентом. Тепловой и материальный балансы процессов такого рода подробно рассмотрены в разд. 19.3.2 — они описываются уравнениями (19.1)—(19.4) при  $G_{\Pi} = 0$  (см. рис. 19.16).

Механизм образования и роста гранул в этом случае во многом аналогичен наблюдаемому при гранулировании расплавов, когда совмещены стадии формирования и структурирования гранул. Здесь в перемешиваемом объеме гранул также происходят гомогенное зарождение центров гранулообразования, рост этих центров и параллельно — рост мелких частиц затравки — "гетерогенных центров зарождения" гранул. Детальное математическое описание этого процесса затруднительно из-за большого числа трудноучитываемых факторов. Приближенное описание при игнорировании раскалывания и агломерации растущих гранул возможно в рамках модельных представлений —

см. разд. 19.3.3, уравнения (и)—(т), (19.17), (19.18), относящиеся к кинетике гранулообразования и гранулометрическому составу образующегося продукта.

Аппараты для гранулирования кристаллизацией из растворов обычно совмещают стадии формирования и структурирования гранул. Они представляют собой описанные в разд. 19.2.1 грануляторы с формированием гранул окатыванием (барабанные, тарельчатые, вибрационные грануляторы), а также с псевдоожиженным и фонтанирующим слоями. Основной недостаток здесь — повышенное образование пыли. Уменьшить пылеобразование удастся, высушивая влажные гранулы в отдельном аппарате и перемещая их в зону нанесения на них раствора без подачи сушильного агента.

Процессы гранулирования из паровой фазы значительно реже встречаются на практике. Съем теплоты десублимацией гранулируемого вещества обычно проводят за счет испаряющегося хладагента или расширения газового потока в сопле. Уравнения материального и теплового балансов в этом случае могут быть записаны по аналогии с приведенными в разд. 19.3.2. Кинетику гранулообразования десублимируемого продукта описывают в рамках приближенных модельных представлений, изложенных в разд. 19.3.3: уравнения (и)—(т), (19.17), (19.18). Для организации этого процесса применяют грануляторы с псевдоожиженным, фонтанирующим или движущимся слоями гранул, охарактеризованные в разд. 19.2.1.

## 19.6. О КАПСУЛИРОВАНИИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

**Капсулирование** — это нанесение на поверхность какого-либо тела, содержащего целевой компонент (в частности, на гранулы), инородного вещества, образующего сплошную (замкнутую) оболочку.

*Целью* капсулирования является замедленное или управляемое выделение целевого компонента в окружающую его среду, защита поверхности целевого компонента от воздействия окружающей среды и организация селективного взаимодействия целевого компонента с окружающей средой.

По размеру обрабатываемых частиц процессы капсулирования подразделяют на микрокапсулирование (при размере частиц менее нескольких десятков микрон) и макрокапсулирование (при большем размере частиц).

**Микрокапсулирование** обычно проводят в растворе капсулирующего вещества (**капсулянта**), создавая в последнем эмульсию или суспензию капсулируемого вещества с добавлением или без добавления поверхностно-активных веществ. Затем вводят (или предварительно наносят на капсулируемые частицы) инициатор полимеризации капсулирующего агента, который

чаще всего находится в растворе в виде мономера. За счет изменения температуры, подвода в систему энергии ультрафиолетового, гамма-, ультразвукового или иных видов излучения создают оптимальный режим полимеризации капсулирующего агента на поверхности капсулируемых частиц. При этом толщина капсулирующего покрытия часто не превышает  $10^{-6}$  м. Далее образовавшуюся суспензию капсулированных гранул фильтруют, отделяя раствор капсулянта от продукта, и сушат последний.

Другим перспективным методом микрокапсулирования является капсулирование частиц (гранул) в парах мономера капсулянта с иницированием процесса полимеризации химическим способом или за счет облучения. Данный способ позволяет получать наиболее равномерные по толщине покрытия и капсулировать частицы со сложной формой шероховатой поверхности.

Процессы **макрокапсулирования** подразделяют в зависимости от толщины капсулирующего покрытия на капсулирование *тонкими* (не более 6% (об.)) оболочками (обычно из полимерных материалов) и *толстыми* (более 6% (об.)) оболочками. В последнем случае материал оболочки или его компоненты должны быть выбраны так, чтобы их можно было использовать в качестве целевых компонентов (капсулы в этом случае называют **спансулами**). Например, при капсулировании гранул минеральных удобрений толстыми (10—30% (об.)) оболочками из неорганических материалов последние полностью или частично используются как удобрения, ростовые вещества, структурирующие либо раскисляющие почву агенты.

Макрокапсулирование проводят распадами и растворами капсулянта или с использованием паровой фазы мономера капсулирующего покрытия (по описанной выше технологии). При капсулировании неорганическими покрытиями применяют порошок капсулянта со связующим или суспензию капсулянта.

При высушивании или кристаллизации связующего оно вместе с порошком капсулянта создает на поверхности гранулы капсулирующее покрытие. Обычно оболочки, полученные по такой технологии, являются толстыми (более 10% (об.)).

При капсулировании **раствором** капсулянта его диспергируют на поверхность гранул, по которой он растекается. Это возможно лишь тогда, когда раствор хорошо смачивает капсулируемую поверхность. При высушивании растворителя на капсулируемой поверхности остается обычно тонкая (менее 6% (об.)) сплошная пленка капсулянта. Такой процесс наиболее перспективен при кристаллизации капель расплава гранулируемого вещества в растворе капсулянта, который используется в качестве хладагента. При отделении гранул от хладагента (раствора капсулянта) последний захватывается потоком гранул и служит для их последующего капсулирования. Теплота, аккумулированная еще не остывшим потоком гранул, обеспечивает испарение растворителя. Последний при капсулировании рас-

твором капсулянта регенерируется (например, конденсацией, реже — адсорбцией) в замкнутом цикле и возвращается на стадию растворения капсулирующего вещества.

При капсулировании **расплавами** капсулянта их наносят обычно на поверхность гранул, нагретую выше температуры кристаллизации капсулянта. Поэтому перспективным также является гранулирование кристаллизацией капель расплава гранулируемого вещества в расплаве капсулянта. Капсулирующее покрытие образуется при этом за счет кристаллизации захватываемого гранулами расплава капсулянта. После образования на поверхности гранул равномерно распределенного слоя расплава капсулянта температуру в аппарате постепенно снижают (или переводят капсулируемый поток в более холодные зоны аппарата). При этом капсулирующее покрытие отверждается и охлаждается. По этой технологии получают продукты с содержанием капсулирующего покрытия не менее 6—10% (об.).

Поскольку стоимость капсулирующего покрытия часто имеет решающее значение, перспективным представляется многослойное капсулирование, когда первый (грубый) капсулирующий слой наносят с использованием дешевых капсулянтов. Он выполняет роль армирующей подложки, на которую затем наносится тонкая (0,5—2% (об.)) пленка эффективного, хотя часто и дорогого капсулирующего вещества.

Капсулирование формально можно трактовать как многослойное (по крайней мере двухслойное) гранулирование, и потому аппаратное оформление такого процесса аналогично описанному выше. Это относится и к составлению материальных и тепловых балансов процесса. Кинетика процесса описывается приведенными выше зависимостями для гранулирования на частицах затравки, в качестве которой в данном случае выступают капсулируемые гранулы.

В данном разделе рассмотрены лишь приемы получения капсулированных гранул и подходы к расчету этих процессов. Выделение целевых компонентов из капсул представляет собой самостоятельные задачи массопередачи, которые во многом аналогичны нестационарному переносу целевых компонентов через мембраны (см. разд. 20.3.1).

## ЛИТЕРАТУРА к главе 19

1. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. М.: Наука (ФМ), 1986. 544 с.
2. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 287 с.
3. Класен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 272 с.
4. Класен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 240 с.

# МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

От других процессов разделения с межфазным переносом вещества **мембранные процессы** отличает наличие перегородки (мембраны), отделяющей в пространстве фазы, участвующие в процессе массообмена. Методы мембранного разделения смесей основаны на различной проницаемости мембран для разных компонентов разделяемой смеси.

Процессы мембранного разделения широко применяются в промышленности при разделении жидких и газообразных смесей, концентрировании растворов, опреснении воды, выделении кислорода из воды (искусственные жабры), очистке атмосферы гермоотсеков с биологическими объектами и людьми, в медицине (искусственные легкие, почка, печень, разделение крови на компоненты и др.), в металлургии и биохимии (обогащенное кислородом дутье), в пищевой промышленности (при создании атмосферы, препятствующей порче пищевых продуктов) и в других отраслях\*.

Основная *доля* процессов разделения в объектах живой природы происходит с помощью биологических мембран. Это наводит на мысль, что мембранные процессы разделения не только высокоэффективны (практически — селективны), но и обладают малой удельной энергоемкостью. Последний показатель особенно важен при выборе метода разделения разбавленных систем.

Главным недостатком процессов мембранного разделения является необходимость использовать большие поверхности мембраны, ибо в последней преобладают весьма медленные процессы молекулярного переноса массы.

## 20.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

**Мембрана** — это твердая или жидкая перегородка, через которую могут проникать все или часть компонентов смеси. В первом случае мембрана называется *проницаемой*, во втором — *полупроницаемой*.

---

\* Подробнее см. [1 — 3].

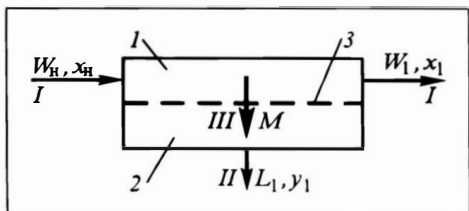


Рис. 20.1. Схема мембранной ячейки:

1 — надмембранное пространство, 2 — подмембранное пространство, 3 — мембрана;

I — проходящий поток, II — пермеат, III — поток вещества через мембрану

**Мембранная ячейка** — аппарат или его элемент для осуществления процесса мембранного разделения смесей, состоящий (рис. 20.1) из двух не сообщающихся между собой полостей — надмембранной 1 и подмембранной 2, разделенных мембраной 3. Поток I, подаваемый на разделение и называемый **проходящим**, движется вдоль мембраны; поток II, отводимый из ячейки (в рассматриваемой схеме он совпадает с потоком III, проникающим через мембрану), называется **пермеатом**. Перемещение *всего* проходящего потока через мембрану из надмембранного пространства в подмембранное, как и *отсутствие* пермеата, естественно, исключает процесс разделения.

Мембраны классифицируют по разным признакам.

1. **По природе мембраны:**

а) **природные мембраны** — мембраны живых организмов и полученные на их основе;

б) **синтетические мембраны** — органические и неорганические;

2. **По структуре мембраны:**

а) **непористые мембраны** — неорганические аморфные и кристаллические стекла, фольга; полимерные пленки — аморфные и со смешанной аморфно-кристаллической структурой; жидкие пленки (обычно поверхностно-активные вещества) на границе раздела жидкость—жидкость или жидкость—газ;

б) **пористые мембраны** — микропористые мембраны с диаметром пор  $d_p \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (прессованные порошки из стекла, вольфрама, серебра и других металлов); микропористая керамика; пористые полимерные структуры (ацетилцеллюлоза, нуклеопоры и др.); макропористые мембраны с диаметром пор  $d_p \geq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (ультрафильтры, миллиметровские фильтры и др.);

3. **По областям применения мембраны:**

а) **газо(паро)фазные процессы разделения;**

б) **системы газ—жидкость** — испарение через мембрану; селективная дегазация жидкостей; поглощение жидкостью газа, проникающего через мембрану (например, насыщение крови кислородом и выделение из нее  $\text{CO}_2$ ); отделение жидких аэрозолей от газового потока на волокнистых мембранах — войлоках;

в) **системы жидкость—жидкость** — диализ; осмос; электролиз; электроосмос; термодиффузия; диффузия с химическими реак-

циями в мембране, например облегченная диффузия, активный массоперенос “против градиента концентрации” (метаболический насос); разрушение устойчивых эмульсий на волокнистых мембранах — войлоках;

г) **системы газ—твердое** — волокнистые мембраны для улавливания аэрозольных твердых частиц (фильтры Петрянова—Соколова); самоочищающиеся волокнистые мембраны для улавливания растворимых твердых аэрозольных частиц; мембраны для селективной десублимации через перегородку; мембраны для нанесения эпитаксиальных покрытий и выращивания кристаллов из газовой фазы, проникающей через мембрану;

д) **системы жидкость—твердое** — различные типы фильтровальных перегородок; капсулирующие покрытия для управляемого растворения (выщелачивания) капсулированных веществ; выращивание кристаллов из растворенных веществ, проникающих через мембрану.

## 20.2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ

Проницаемость отдельных компонентов через мембрану зависит при прочих равных условиях от физико-химической природы мембраны.

Для *непористых* мембран это связано, как правило, с различной скоростью адсорбции компонентов поверхностью мембраны, различной растворимостью компонентов в материале мембраны (иногда с образованием химических соединений с материалом мембраны), разной скоростью диффузии этих компонентов в мембране и разной скоростью десорбционных явлений на обратной стороне мембраны.

Для *пористых* мембран это связано с различной скоростью молекулярного течения разных компонентов (кнудсеновская диффузия) в порах мембраны, а при вязком течении — с “застреванием” крупных частиц потока в пористой перегородке мембраны (или перед ней).

Совокупность названных выше явлений различной физической природы формально объединяется понятием “проникание (проникновение) через мембрану”.

Для определения потока (потоков) “проникающих” компонентов используется основное уравнение массопередачи (см. разд.10.6, 10.8, 10.13). Согласно этому уравнению количество  $M_i$  (поток  $M_i$ ) перенесенного через мембрану компонента при неизменных условиях пропорционально площади мембраны  $F$ ,

продолжительности процесса  $\tau$  и его движущей силе  $\Delta_i$ , где  $i$  — номер переносимого компонента:

$$M_i = K_{pi} F \bar{\Delta}_i \tau; \quad M_i = K_{pi} \bar{F} \Delta_i, \quad \tau = 1, \quad (20.1)$$

причем черта над  $\Delta_i$  — символ осреднения движущей силы по поверхности мембраны.

Коэффициент пропорциональности  $K_{pi}$  называется **коэффициентом проницаемости** для  $i$ -го компонента. В этом коэффициенте “спрятано” все наше незнание механизма “проницания”. Численное значение  $K_{pi}$  определяется чаще всего экспериментально. По формальному подходу к решению проблемы переноса коэффициент проницаемости  $K_{pi}$  — аналог коэффициентов теплопередачи (в теплообмене) и массопередачи (в массообмене).

### 20.2.1. Механизм переноса вещества через непористые мембраны

Рассмотрим *стационарный* перенос компонента через непористую мембрану, используя подходы пленочной модели массопереноса (см. разд.10.6).

Обозначим (рис.20.2):  $y_n = mC_1$ ,  $x_n = mC_2$ ;  $y_n$ ,  $x_n$  — пара равновесных с  $C_1$  и  $C_2$  концентраций компонента — в пермеате и проходящем потоке;  $C_1$  и  $C_2$  — соответствующие концентрации переносимого компонента, “растворенного” в материале мембраны;  $m$  — константа растворимости (по смыслу — коэффициент распределения) этого компонента в материале мембраны;  $\bar{D}$  — среднеинтегральный по диапазону концентраций (согласно теореме о среднем) коэффициент диффузии переносимого компонента в мембране. Тогда для элемента мембраны площадью  $dF$  массовый поток  $dM$  переносимого компонента определяется выражениями:

$$dM = \beta_1 (y - y_n) dF = \frac{\bar{D}}{\delta} (C_1 - C_2) dF = \frac{\bar{D}}{\delta m} (y_n - x_n) dF = \beta_2 (x_n - x) dF. \quad (20.2)$$

С другой стороны, из основного уравнения стационарного массопереноса массовый поток переносимого компонента  $dM$  через площадку  $dF$  равен:

$$dM = K_p (y - x) dF, \quad (20.3)$$

где  $(y - x)$  — разность концентраций переносимого компонента в потоках, разделенных мембраной.

Следуя методам, изложенным в разд.10.6.1, исключаем из рассмотрения трудноопределимые концентрации целевого ком-

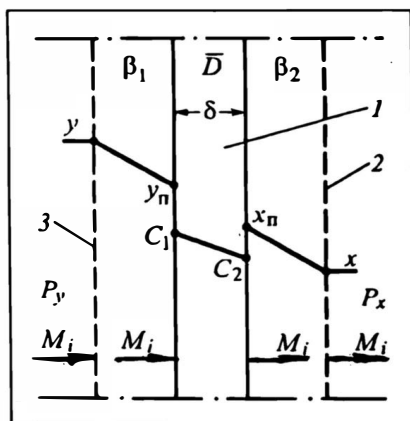


Рис. 20.2. Расчетная схема процесса переноса компонента смеси  $M_i$  через непористую мембрану в стационарных условиях — в рамках пленочной модели массопереноса:

1 — мембрана; 2 и 3 — границы пограничных слоев в проходящем потоке и пермеате

понента на поверхности мембраны  $x_n$  и  $y_n$ . В этих целях выразим из уравнения (20.2) частные движущие силы для отдельных стадий переноса и сложим полученные выражения:

$$+ \begin{cases} y - y_n = \frac{dM}{\beta_1 dF} \\ y_n - x_n = \frac{dM \cdot \delta m}{\bar{D} dF} \\ x_n - x = \frac{dM}{\beta_2 dF} \end{cases} \rightarrow y - x = \frac{dM}{dF} \left( \frac{1}{\beta_1} + \frac{\delta m}{\bar{D}} + \frac{1}{\beta_2} \right). \quad (a)$$

Из совместного решения формул (a) и (20.3) следует:

$$y - x = \frac{dM}{K_p dF}. \quad (6)$$

Отсюда коэффициент проницаемости мембраны (через ее поверхность  $F$ ) по переносимому компоненту  $K_p$  равен:

$$K_p = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{\delta m}{\bar{D}} + \frac{1}{\beta_2}}. \quad (20.4)$$

Из уравнения (20.4) ясно, что коэффициент проницаемости  $K_p$ , строго говоря, не является характеристикой только свойств компонента и параметров мембраны ( $\bar{D}$ ,  $\delta$ ,  $m$ ). Он зависит также от гидродинамики потоков в ячейке, так как связан с коэффициентами массоотдачи  $\beta_1$  и  $\beta_2$  на обеих границах поток—мембрана.

Отношение коэффициентов проницаемости  $\alpha$  для пары компонентов смеси ( $i$ -го и  $s$ -го) называется **селективностью** разделения этой пары компонентов:

$$\alpha \equiv \alpha_{is} \equiv K_{pi} / K_{ps} . \quad (20.5)$$

В подавляющем большинстве случаев технологи заинтересованы в *увеличении* селективности  $\alpha$ : тогда при прочих равных условиях выше частота разделения. Из уравнения (20.4) следует важный вывод: полное сопротивление массопереносу каждого компонента сосредоточено *вне мембраны*

$\left( \frac{1}{\beta_{1,2}} \gg \frac{\delta m}{D} \right)$ , то согласно уравнению (20.5) она *не будет обладать селективностью*, так как  $\alpha_{is} \rightarrow 1$ . С увеличением коэффициентов массоотдачи  $\beta_1$  и  $\beta_2$  селективность  $\alpha_{is}$  возрастает. Таким образом, для увеличения селективности мембраны надо максимально турбулизовать потоки в надмембранном и подмембранном пространствах (т.е. увеличивать  $\beta_1, \beta_2$ ), поскольку при прочих равных условиях  $\alpha_{is}$  принимает максимальное значение при  $\beta_{1,2} \rightarrow \infty$ .

Изложенный выше подход к описанию диффузии компонента в мембране, базирующийся на постулате о линейной связи потоков и движущих сил, справедлив лишь для *малых* концентраций диффундирующих компонентов в материале мембраны и для *небольших* средних скоростей проникающего через мембрану потока. Такая ситуация нередко встречается в практике процессов мембранного разделения.

### 20.2.2. Механизм переноса вещества через пористые мембраны

При использовании пористых мембран выделяют два механизма “проницания” – с ними связаны механизмы разделения смесей. Перенос вещества в порах мембраны может осуществляться за счет свободного молекулярного течения или за счет вязкого течения.

Первый механизм реализуется, если диаметр пор мембраны много меньше длины свободного пробега молекул компонента – обычно это наблюдается при радиусе пор  $r < 0,25 \cdot 10^{-6}$  м, т.е. для микропористых мембран (см. выше классификацию мембранных методов разделения). В этом случае вероятность столкновения молекул друг с другом много меньше вероятности их столкновения со стенкой канала (поры) и отражения от нее (под углом, равным в идеале углу падения). Различие в длине свободного пробега молекул (из-за разных молярных масс проникающих компонентов) приводит к разнице в скоростях движения компонентов в пористом теле мембраны и яв-

ляется причиной отличной от единицы селективности последней. Такое течение называется "свободной молекулярной диффузией", или "кнудсеновским течением".

Пусть компонент молярной массой  $M$  движется изотермически в условиях разрежения через тонкий капилляр длиной  $l$  и радиусом  $r_0$  под действием разности давлений на его концах ( $p_1 - p_2$ ); его мольный поток  $M' = G/M$  составляет (см. разд. 2.9):

$$M' = \frac{8\pi r_0^3}{3(2\pi R_y MT)^{1/2}} \frac{p_1 - p_2}{l}, \quad (20.6)$$

где  $G$  — массовый поток компонента;  $R_y$  — универсальная газовая постоянная.

Применительно к *изотермическому* кнудсеновскому течению в пористом теле мембраны, пронизанном **короткими капиллярами** ( $2r_0 \approx l$ ), расчетные выражения для мольного  $M'$  и массового  $G$  потоков через бесконечно малый элемент площади мембраны  $dF$  имеют вид:

$$dM' = \frac{dF}{\sqrt{2\pi R_y MT}} (p_1 - p_2); \quad (в)$$

$$dG = \sqrt{\frac{M}{2\pi R_y T}} (p_1 - p_2) dF = K_p (p_1 - p_2) dF. \quad (г)$$

Из уравнения (г) ясно, что движущей силой процесса массопереноса компонента через мембрану является разность парциальных давлений компонента на противоположных сторонах мембраны.

При *неизотермическом* кнудсеновском течении компонентов через мембрану процесс переноса происходит не только под действием перепада давлений в над- и подмембранном пространстве элемента  $dF$ , но и в условиях разных температур:

$$dG = \sqrt{\frac{M}{2\pi R_y}} \left( \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) dF = K_p \left( \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) dF. \quad (д)$$

Из уравнений (г, д) видно, что  $K_p \sim f(\sqrt{M})$ , значит, мембрана селективна по отношению к компонентам с разной молярной массой:

$$\alpha_{is} = \frac{K_{pi}}{K_{ps}} = \sqrt{\frac{M_i}{M_s}}. \quad (20.7)$$

Из уравнений (г, д) следует также, что селективность мембраны при кнудсеновском течении в ее порах не зависит от

способа создания движущей силы процесса и определяется выражением (20.7).

Второй механизм переноса характерен для макропористых мембран с эквивалентным диаметром пор ( $d_э \geq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м), существенно превышающим длину свободного пробега молекул. Здесь перенос компонентов через мембраны происходит обычно за счет вязкого течения субстанции через сквозные поры. Массовый поток компонентов через бесконечно малый элемент площади мембраны  $dF$  в этом случае можно рассчитать, используя уравнение для ламинарного течения в каналах или в зернистом слое (см. разд. 2.2.4 и 2.7.2). Применительно к последнему случаю обозначим:  $d$  и  $\varepsilon_0$  — диаметр поры и порозность мембраны;  $\mu$  и  $\rho$  — вязкость и плотность проникающей субстанции;  $\delta$  — толщина мембраны (длина канала). Тогда

$$dG = \frac{1}{150} \frac{\varepsilon_0^3}{(1 - \varepsilon_0)^2} \frac{d^2 \rho}{\mu \delta} \Delta p dF \equiv K_p \Delta p dF. \quad (e)$$

Из уравнения (e) следует, что для компонентов, движущихся в порах мембраны, селективность равна единице. Отсутствие эффекта разделения в вязком потоке объясняется тем, что здесь эквивалентный диаметр пор много больше длины свободного пробега молекул. Разделение потока на компоненты при использовании таких мембран будет происходить лишь тогда, когда один компонент проникает через поры мембраны, а другой "застревает" в них. Селективность мембраны в этом случае ( $K_{ps} \rightarrow 0$ ) равна бесконечности.

## 20.3. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ОРГАНИЗАЦИИ

Массоперенос через мембрану — типичный необратимый процесс, анализируемый (с позиций феноменологического подхода) в соответствии с принципами неравновесной термодинамики — см. разд. 1.3.2. На основе представлений, изложенных в этом разделе, рассмотрим подходы к описанию некоторых процессов мембранного разделения\*.

### 20.3.1. Процессы разделения без химического взаимодействия проникающего компонента и материала мембраны

**Диализ** — это процесс диффузионного проникновения компонентов смеси (раствора) через мембрану за счет разности концентраций  $\Delta_M = x_i - y_i$ . Пусть  $V_x$  и  $V_y$  — объемы надмем-

---

\* Более подробно см. [1].

бранного и подмембранного пространств. Тогда при  $V_x \ll V_y$  массовый поток  $i$ -го компонента через элемент поверхности мембраны площадью  $dF$  определяется основным уравнением массопереноса:

$$dM_i = K_{M_i} (x_i - y_i) dF, \quad (a)$$

где  $K_{M_i}$  — коэффициент проницаемости мембраны по  $i$ -му компоненту за счет разности концентраций.

**Пьезодиализ** — это процесс диффузионного проникновения раствора через мембрану за счет разности давлений — обычно в сторону больших концентраций компонента в растворе (в отличие от диализа). Для увеличения интенсивности процесса разделения компонентов раствора проникающий через мембрану поток может быть направлен и в сторону меньших концентраций и давлений. Тогда обе движущие силы процесса переноса массы (за счет разности концентраций и разности давлений) действуют в одном направлении. Уравнения для расчета потоков компонента, переносимого через элемент мембраны, тоже могут быть записаны на основе уравнений переноса под действием различных движущих сил (см. разд.1.3.2):

$$dM_i = [K_{MM} (x_i - y_i) + K_{Mp} (p_x - p_y)] dF. \quad (b)$$

**Электродиализ** — это процесс, аналогичный пьезодиализу, но вместо перепада давлений организуют перепад электрических потенциалов на различных сторонах мембраны. При этом величина наложенной на мембрану разности потенциалов позволяет управлять потоками переносимых компонентов.

**Осмоз** — это процесс диффузионного проникновения *растворителя* (ниже — индекс "2") через полупроницаемую мембрану из области меньшей концентрации растворенного вещества ( $y$ ) в область большей его концентрации ( $x$ ).

Допустим, что перенос массы через элемент площади мембраны  $dF$  осуществляется под действием двух движущих сил: перепадов концентраций и давлений. Тогда расчетное уравнение имеет вид:

$$dM_2 = [K_{MM} (x_2 - y_2) + K_{Mp} (p_x - p_y)] dF, \quad (в)$$

где  $K_{MM}$  и  $K_{Mp}$  — коэффициенты переноса массы за счет разности концентраций растворителя и разности давлений.

Движущие силы процесса переноса вещества могут вызывать потоки компонента, направленные навстречу друг другу. Тогда не исключена ситуация, когда результирующий поток переносимого вещества равен нулю:  $dM_i = 0$ , при этом  $x_2 \gg y_2$ .

Возможно, что  $p_x = p_a$  — атмосферное давление. Тогда величину  $p_y - p_a \equiv \pi = \rho gh$  называют **осмотическим давлением**; оно

возникает за счет проникновения *растворителя* через мембрану — из надмембранного пространства в подмембранное. При этом уровень растворителя в подмембранном пространстве поднимается на высоту  $h$ , а проникновение растворителя через мембрану прекращается:

$$K_{MM}(x_2 - y_2) = K_{Mp}(p_y - p_x) = K_{Mp}\pi. \quad (\text{г})$$

Для разбавленного ( $y_2 \rightarrow 1$ ) *идеального* раствора  $\pi = (R_y/M)Ty_1$ , а для разбавленного *неидеального* раствора, согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление равно:  $\pi = \Omega(R_y/M)Ty_1$ , где  $\Omega$  — осмотический коэффициент, отличный от 1; индекс "1" обозначает растворенное вещество.

**Обратный осмос** — это процесс диффузионного проникновения растворителя через полупроницаемую мембрану из области большей концентрации растворенного вещества в область меньшей его концентрации.

Процесс применяется в целях "обессоливания" растворителя. Для осуществления процесса надо в надмембранной зоне (т.е. в области более концентрированного раствора) поддерживать давление  $p$ , превышающее осмотическое:  $p > \pi + p_a$ . Тогда массовый поток растворителя, проникающего при  $p_y = p$  через площадку  $dF$ , будет равен:

$$dM_2 = K_{Mp} [p - (p_a + \pi)]dF = K_{Mp} [p_y - (p_a + \pi)]dF. \quad (\text{д})$$

При обратном осмосе при  $p > p_a + \pi$  встречный поток растворителя за счет разности давлений ( $p - p_a$ ) не только компенсирует поток растворителя за счет разности концентраций, но и превосходит его на величину, пропорциональную  $[p - (p_a + \pi)]$ .

**Аномальный осмос** — это осмотический процесс в электролитах, при котором в результате массопереноса компонента противоположные поверхности мембраны получают разноименные заряды, и в теле мембраны проходит ток  $I$ .

Это явление, как следует из уравнений переноса под действием различных движущих сил (см. разд.1.3.2), может ускорять или тормозить массоперенос: наблюдается положительный или отрицательный аномальный осмос соответственно. Здесь качественно все определяется знаком второго слагаемого в уравнении (ж):

$$dM_2 = [K_{MM}(x_2 - y_2) + K_{MU}(U_x - U_y)]dF, \quad (\text{ж})$$

$$dI = [K_{IM}(x_2 - y_2) + K_{IU}(U_x - U_y)]dF, \quad (\text{з})$$

где  $K_{MM}, K_{MU}$  — коэффициенты переноса растворителя за счет разности концентраций и разности электрических потенциалов соответственно;  $K_{IM}, K_{IU}$  — коэффициенты переноса электрического заряда через мембрану под действием разности концентраций и потенциалов соответственно;  $U_x, U_y$  — электриче-

ские потенциалы мембраны со стороны надмембранного и подмембранного пространств.

Уравнение (3) позволяет определить силу тока  $I$  в замкнутой цепи, соединяющей над- и подмембранные пространства, необходимую для организации этого процесса. Включение в эту цепь источника тока, согласно уравнениям (ж) и (з), позволяет управлять процессом переноса растворителя через мембрану.

**Электроосмос** — это аналог процесса обратного осмоса в электролитах, но в этом случае на мембране вместо перепада давлений организуют разность потенциалов, эквивалентную перепаду давлений — сверх осмотического, т.е. сверх величины  $p_y - (\pi + p_a)$ . Расчетные выражения для потоков, переносимых через элемент мембраны  $dF$ , могут быть записаны на основе уравнений (ж) и (з).

**Ультрафильтрация** — это процесс мембранного разделения смесей на компоненты, отличающийся от рассмотренных выше размером пор в мембране и, естественно, механизмом проникновения. Обычно это сочетание кнудсеновской диффузии и адсорбционного течения в порах мембраны. Под последним понимают "течение" адсорбированного компонента по поверхности адсорбента (стенке поры) под действием движущей силы — разности концентраций, поверхностного натяжения, электрического, магнитного и других полей.

Комбинируя движущие силы процессов переноса субстанций различной физической природы, можно предложить широкий спектр и других процессов разделения с помощью мембран.

### **20.3.2. Процессы разделения с химическим взаимодействием проникающих компонентов и материала мембраны**

В описанных выше процессах в ходе переноса компонентов через мембрану не происходит химического взаимодействия переносимых компонентов между собой и с материалом мембраны. Если процессу переноса целевых компонентов в мембране сопутствует химическое превращение, то процесс "транспорта" вещества через мембрану значительно облегчается. Процессы с химическим взаимодействием переносимых компонентов между собой и с материалом мембраны являются преобладающими в природных биологических мембранах. Рассмотрим некоторые из вышеуказанных механизмов.

**Облегченная диффузия** — это процесс диффузионного переноса целевого компонента в мембране с "повышенным" коэффициентом диффузии за счет наличия в мембране **вещества-носителя**. В этом случае целевой компонент "передается" по цепочке молекул носителя (например, кислород в крови с использованием носителя — гемоглобина)\*.

---

\* Более подробно см. [3].

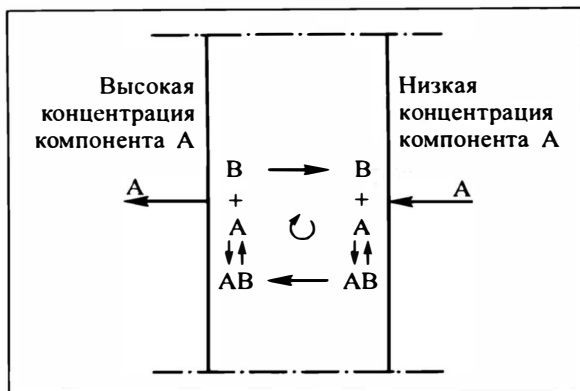


Рис.20.3. Схема переноса компонента А по механизму "активного массопереноса" в мембране

**Активный перенос (метаболический насос)** — это процесс диффузионного переноса вещества "против градиента его концентрации" (иными словами, из области низкой концентрации — в область высокой концентрации этого вещества) за счет химического взаимодействия компонентов между собой внутри мембраны при каталитическом воздействии ее материала.

Для реализации переноса компонента А из области низкой концентрации в область его высокой концентрации необходимо наличие транспортирующего вещества В у поверхности мембраны и ферментов:  $\Phi_1$  — ускоряющего прямую реакцию  $A + B \rightarrow AB$ ;  $\Phi_2$  — ускоряющего обратную реакцию  $AB \rightarrow A + B$ . В этом случае реализуется показанный на рис. 20.3 транспорт веществ АВ и В "по градиенту концентраций" (иными словами, из области высокой концентрации этих веществ — в область их низкой концентрации), обеспечивающий перенос вещества А из области низкой концентрации в область его высокой концентрации (якобы "против градиента концентраций").

## 20.4. ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИИ МЕМБРАННЫХ ЯЧЕЕК

Мембранная ячейка состоит из:

- **надмембранного пространства**, куда подается разделяемая смесь и откуда выходит обедненный выделяемым компонентом *проходящий поток*, не проникший через мембрану, и

- **подмембранного пространства**, куда через мембрану проникает поток *пермеата*, обогащенный выделяемым компонентом.

Подмембранное и надмембранное пространства разделены между собой мембраной, через которую происходит перенос

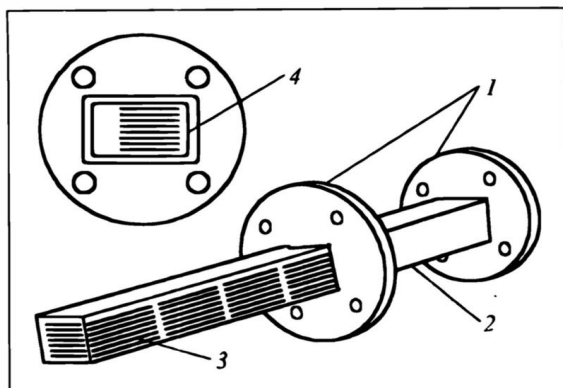


Рис. 20.4. Устройство плоского мембранного модуля:  
1 — фланцы, 2 — корпус, 3 — мембранный модуль, 4 — вид с торца

компонентов разделяемой смеси — согласно описанным выше основным механизмам массопереноса.

В целях увеличения механической прочности мембраны последняя располагается обычно на **подложке** или **между подложками** — механически прочными материалами, внешне напоминающими мембрану, но практически не представляющими сопротивления переносу массы и не обладающими селективностью (обычно это сетки или крупнопористые фильтры из различных материалов). Иногда подложку в целях увеличения механической прочности мембраны располагают внутри материала мембраны или материал мембраны тонким (до нескольких микрометров) слоем наносят на поверхность подложки. Такие мембраны иногда называют **армированными**. Достоинством таких конструкций наряду с повышенной механической прочностью является более высокая проницаемость (из-за малой толщины мембранного слоя) мембраны при практически неизменной ее селективности. Конструктивные варианты расположения мембраны и подмембранного и надмембранного пространств разнообразны. Однако на практике наиболее распространены мембранные ячейки трех типов\*.

**Плоские пакеты (кассеты) мембран** (рис. 20.4). *Достоинства* этих ячеек — простота изготовления, контроля в случае повреждения мембраны и малое гидравлическое сопротивление проходящему потоку. *Недостаток* — малая удельная поверхность (порядка лишь сотен  $m^2$  в  $1 m^3$  мембранной ячейки).

**Мембранные ячейки рулонного типа** (рис. 20.5). Ячейки представляют собой "сэндвич" с наружными непроницаемыми стенками. Между ними закладывается *мембрана* на двух пористых

\* Детальное описание ячеек приведено в [1, 3].

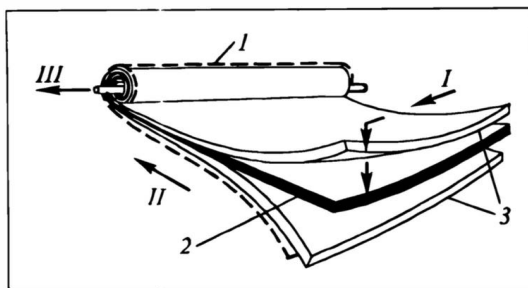


Рис. 20.5. Конструкция мембранного модуля спирального типа:

1 — пространство со стороны концентрированного раствора, 2 — дренаж для очищенной воды, 3 — тело мембраны;

I — концентрированный раствор, II — очищаемая вода, III — очищенная вода



Рис. 20.6. Микрофотография полого волокна

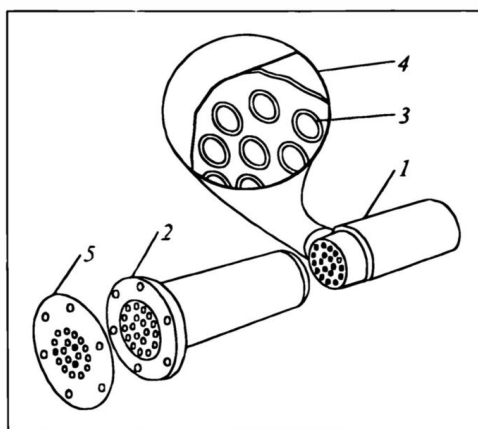


Рис. 20.7. Схема конструкции трубчатого модуля с использованием смолы в качестве связующего:

1 — корпус, 2 — фланец, 3 — трубчатые мембраны, 4 — пористая смола, 5 — прокладка фланца

подложках (с обеих ее сторон), которые образуют надмембранное и подмембранное пространства. Этот "сэндвич" свернут в рулон, что делает его компактным. Потоки разделяемых веществ движутся перекрестным током. *Достоинство* таких ячеек — простота их изготовления; *недостаток* — небольшая удельная поверхность (порядка  $1000 \text{ м}^2$  в  $1 \text{ м}^3$  мембранной ячейки).

**Мембранные ячейки из полых полимерных волокон** (рис. 20.6, 20.7). Они конструктивно оформлены аналогично некоторым видам кожухотрубных теплообменников. Диаметр волокон  $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ , толщина стенок  $(0,7 \div 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ м}$ . Основное *достоинство* — развитая удельная поверхность — до  $4 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Мембранная аппаратура на основе таких ячеек (модулей) наиболее современна и широко используется в промышленности. *Главный недостаток* — сложность определения места разрыва мембранного волокна. Из-за этого при разрыве отдельного волокна обычно приходится заменять весь мембранный модуль.

## 20.5. ОСНОВЫ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В МЕМБРАННЫХ ЯЧЕЙКАХ

Основные проблемы расчета мембранных ячеек состоят:

- в определении потоков, выходящих из над- и подмембранного пространств и концентраций компонентов в них (*задача эксплуатации*);

- в определении необходимой поверхности мембраны и соответствующего перепада давления, возникающего при движении материальных потоков в ячейке (*задача проектирования*).

Разумеется, получаемые соотношения остаются справедливыми в рамках соответствующих модельных представлений о структуре потоков в над- и подмембранном пространствах ячейки.

Ниже при выводе расчетных соотношений будем пользоваться *абсолютными* концентрациями компонентов и потоками их смеси.

### 20.5.1. Идеальное перемешивание потоков в надмембранном и подмембранном пространствах

Будем рассматривать процесс мембранного разделения применительно к газовым смесям. Каждый из потоков в над- и подмембранном пространствах идеально перемешан (рис. 20.8); поэтому концентрации любого из компонентов в каждом из этих пространств ячейки постоянны и равны соответствующим концентрациям на выходе из ячейки.

Обозначим давления в над- и подмембранном пространствах  $P_x$  и  $P_y$ . Средней движущей силой процесса  $\bar{\Delta}_i$  в этом случае

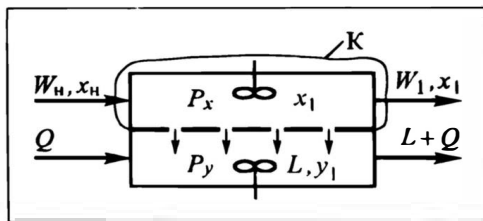


Рис. 20.8. Расчетная схема мембранной ячейки с потоками идеального перемешивания в надмембранном и подмембранном пространствах

является разность парциальных давлений  $i$ -го компонента в надмембранном ( $p_{xi} = P_x x_i$ ) и подмембранном ( $p_{yi} = P_y y_i$ ) пространствах:  $\bar{\Delta}_i = p_{xi} - p_{yi}$ ; напомним, что  $x_1 < y_1$ .

Движущую силу процесса переноса вещества через мембрану из надмембранного пространства (концентрация компонента —  $x_i$ ) в подмембранное (концентрация —  $y_i$ ) в этом случае можно создать за счет:

- перепада давлений в над- и подмембранном пространствах  $P_x > P_y$ ;
- использования (при  $P_x = P_y$ ) потока инертного разбавителя  $Q$ , не взаимодействующего с проникающим потоком пермеата  $L$  и легко отделяющегося от него (например, водяной пар в случае разделения углеводородных газов);
- использования обоих этих факторов.

Если смесь является бинарной и идеальной, то выражения для движущих сил (средних по поверхности мембраны  $F$ ) при различных способах ее создания имеют вид:

- для первого компонента

$$\bar{\Delta}_1 = p_{x1} - p_{y1} = P_x x_1 - P_y \left( \frac{L y_1}{L + Q} \right); \quad (a)$$

- для второго компонента

$$\bar{\Delta}_2 = p_{x2} - p_{y2} = P_x (1 - x_1) - P_y \left[ \frac{L(1 - y_1)}{L + Q} \right]. \quad (b)$$

Для расчета мембранной ячейки необходимо составить уравнения для:

- определения выходящих из нее потоков и концентраций в них (здесь три неизвестных, так как одним из "выходных" параметров обычно задаются по технологическим соображениям);
- расчета необходимой поверхности мембраны  $F$ .

Решение этой задачи применительно к бинарной смеси требует записи четырех независимых уравнений:

- материальных балансов по потокам и компоненту, причем контуром является мембранная ячейка (два уравнения);

— "поперечного" массопереноса для расчета потока  $L$  компонента, проникшего сквозь мембрану (одно уравнение);

— связи (аналог уравнения равновесия) концентраций компонента в потоках на выходе из мембранной ячейки (одно уравнение).

Обозначим проходящие потоки на входе в надмембранное пространство и на выходе из него  $W_H$  и  $W_1$  соответственно. При неизменном потоке  $Q$  инертного разбавителя искомые уравнения для контура К запишутся в виде:

$$W_H - W_1 - L = 0; \quad (20.8)$$

$$W_H x_H - W_1 x_1 - L y_1 = 0; \quad (20.9)$$

$$F = \frac{L y_1}{K_{p1} \bar{\Delta}_1} = \frac{L y_1}{K_{p1} P_x \left( x_1 - \frac{P_y}{P_x} \frac{L}{L+Q} y_1 \right)}; \quad (20.10)$$

$$y_1 = f(x_1). \quad (20.11)$$

При известной "равновесной" зависимости (20.11) система уравнений (20.8)—(20.11) является замкнутой, и расчет мембранной ячейки в эксплуатационной или проектной постановке в принципе можно считать состоявшимся.

Для отыскания зависимости  $y_1 = f(x_1)$  запишем уравнения массопередачи для обоих компонентов, проникающих через мембрану. При идеальном перемешивании потоков вследствие *постоянства* концентраций в рабочих объемах (следовательно, и вдоль поверхности массопередачи) эти уравнения записываются весьма просто:

$$L y_1 = K_{p1} \bar{\Delta}_1 F; \quad (в)$$

$$L(1 - y_1) = K_{p2} \bar{\Delta}_2 F. \quad (г)$$

Поделим выражение (в) на (г); после очевидных преобразований получим для бинарной смеси:

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \alpha \frac{\bar{\Delta}_1}{\bar{\Delta}_2}, \quad \text{или} \quad y_1 = \frac{\alpha \bar{\Delta}_1}{\alpha \bar{\Delta}_1 + \bar{\Delta}_2}. \quad (20.12)$$

Подставив в (20.12) выражения движущих сил из (в) и (г), получим функциональную зависимость  $y_1 = f(x_1)$ :

$$y_1 = \frac{\alpha \left( x_1 - \frac{P_y}{P_x} \frac{L}{L+Q} y_1 \right)}{(\alpha - 1) \left( x_1 - \frac{P_y}{P_x} \frac{L}{L+Q} y_1 \right) + 1 - \frac{P_y}{P_x} \frac{L}{L+Q}}. \quad (20.13)$$

Если движущая сила процесса создается за счет *разности давлений*  $P_x$  и  $P_y$  в над- и подмембранном пространствах, т.е.  $P_x > P_y$ , а  $Q \equiv 0$ , то уравнение (20.13) преобразуется к виду:

$$y_1 = \frac{\alpha \left( x_1 - \frac{P_y}{P_x} y_1 \right)}{(\alpha - 1) \left( x_1 - \frac{P_y}{P_x} y_1 \right) + 1 - \frac{P_y}{P_x}}. \quad (20.14)$$

Если же движущая сила процесса создается лишь за счет использования *инертного разбавителя*, т.е.  $Q > 0$ , а  $P_x \equiv P_y$ , то уравнение (20.13) преобразуется к виду:

$$y_1 = \frac{\alpha \left( x_1 - \frac{L}{L+Q} y_1 \right)}{(\alpha - 1) \left( x_1 - \frac{L}{L+Q} y_1 \right) + 1 - \frac{L}{L+Q}}. \quad (20.15)$$

Сопоставление уравнений (20.14) и (20.15) показывает, что они идентичны при

$$\frac{L}{L+Q} = \frac{P_y}{P_x} \equiv B. \quad (д)$$

В явном виде зависимость  $y_1 = f(x_1)$  определяется как положительный корень общего квадратного уравнения (20.13) либо частных его выражений (20.14) и (20.15).

Выражение (д) дает возможность количественной оценки перехода от одного способа создания движущей силы процесса к другому. Это особенно ценно при экономическом и энергетическом сравнении различных способов создания движущих сил.

При  $P_x \rightarrow \infty$  либо  $Q \rightarrow \infty$ , или  $P_y \rightarrow 0$ , когда движущая сила процесса является максимально возможной, из уравнений (20.13) – (20.15) следует выражение, аналогичное по структуре уравнению равновесия для идеальной бинарной системы “жидкость – пар” (см. разд. 12.2.3):

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{(\alpha - 1)x_1 + 1}. \quad (20.16)$$

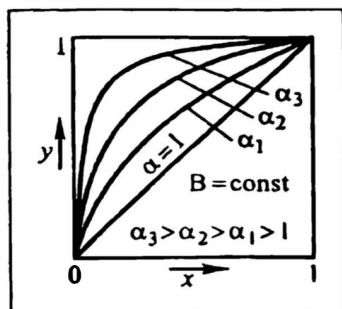


Рис. 20.9. Связь концентраций компонента в потоках, отводимых из надмембранного и подмембранного пространства мембранной ячейки, при идеальном перемешивании обоих потоков

Эта зависимость изображена на рис. 20.9 применительно к различным селективностям мембраны  $\alpha$ . Если полагать зависимость (20.16) аналогом уравнения равновесия, то результат процесса разделения бинарной газовой смеси в мембранной ячейке с идеальным смешением потоков аналогичен эффекту одной теоретической ступени.

### 20.5.2. Идеальное вытеснение потока в надмембранном пространстве с отводом пермеата от поверхности мембраны в подмембранном пространстве

Надмембранное пространство может быть конструктивно устроено так, что поток в нем движется в режиме идеального вытеснения. Это обычно имеет место на практике при движении потока *внутри полимерных волокон* и в мембранных модулях *рулонного типа*.

Подмембранное пространство обычно присоединено ко всасывающей линии побудителя расхода — насоса, компрессора (вакуум-насоса). В этом случае говорят об “отсосе” пермеата из подмембранного пространства, подразумевая отвод пермеата по нормали к мембране — без его взаимодействия вдоль мембраны с соседними порциями пермеата. Уравнение материального баланса по потокам в целом (20.8) остается в этом случае правомерным. Однако концентрации рассматриваемого компонента  $x$ ,  $y$  в потоках (сами потоки — тоже) изменяются по длине (поверхности) ячейки. Поэтому материальные балансы по потоку переносимого компонента (а в целях упрощения записи — и по потоку смеси) приходится записывать для *элементарного* пространственного контура  $K$  (рис. 20.10) с бесконечно малой площадью мембраны  $dF$ . При этом поверхность мембраны отсчитывают от сечения входа потока  $W_n$  по направлению движения последнего.

Для потока смеси:

$$W - (W + dW) - dL = 0, \quad (е)$$

откуда с использованием формулы (е) получим:

$$dL = -dW. \quad (ж)$$

Для потока компонента:

$$Wx - [Wx + d(Wx)] - ydL = 0, \quad (з)$$

откуда с использованием формулы (ж) получим:

$$-d(Wx) = ydL = -ydW. \quad (и)$$

Преобразуем уравнение (и) к виду:

$$xdW + Wdx = ydW. \quad (к)$$

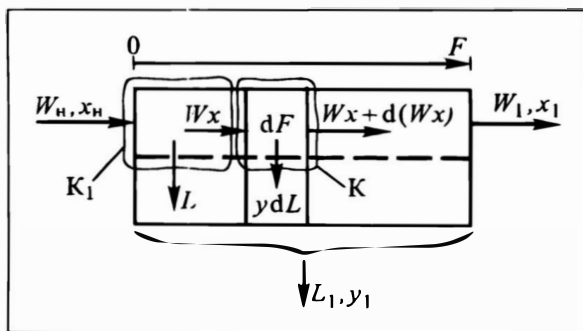


Рис. 20.10. Расчетная схема мембранной ячейки с идеальным вытеснением потока в надмембранном пространстве и отводом пермеата от поверхности мембраны в подмембранном пространстве

Разделим переменные в уравнении (к) и проинтегрируем от начального сечения ( $F = 0$ ) до конечного — выходного по проходящему потоку сечения ( $F = F_1$ ). При этом получим (поменяв пределы интегрирования для перехода к положительным величинам):

$$\int_{W_1}^{W_H} \frac{dW}{W} = \int_{x_1}^{x_H} \frac{dx}{y-x}; \quad (л)$$

$$\ln \frac{W_H}{W_1} = \int_{x_1}^{x_H} \frac{dx}{y-x}. \quad (20.17)$$

Интегрируя уравнение типа (20.17) не до конечных значений  $W_1$  и  $x_1$ , а до текущих  $W$  и  $x$ , получим уравнение (20.18), связывающее *текущие* значения потоков  $W$  и концентраций  $x$  или  $y$ .

$$\ln \frac{W_H}{W} = \int_x^{x_H} \frac{dx}{y-x}. \quad (20.18)$$

Нередко вместо текущего потока  $W$  удобно оперировать *текущим* (интегральным вдоль поверхности мембраны от  $F = 0$  до рассматриваемого текущего сечения  $F$ ) значением потока отобранного пермеата  $L$ . Найдем его из материального баланса по смеси для контура  $K_1$  (см. рис.20.10):

$$W_H - W - L = 0, \text{ откуда } W = W_H - L. \quad (м)$$

Сочетая уравнения (м) и (20.18), имеем:

$$\ln \frac{W_H}{W_H - L} = \int_x^{x_H} \frac{dx}{y-x}. \quad (20.18a)$$

Интегралы в уравнениях (20.17) и (20.18) или (20.18a) берут численными методами с использованием (в качестве функцио-

нальных связей концентраций  $x$  и  $y$ ) уравнений “равновесия” (20.13) — (20.16).

Выражения (20.18) и (20.18а) позволяют найти зависимости  $W = f(x)$  и  $L = f(x)$ . Отсюда, располагая уравнениями “равновесия” (20.13) — (20.16), возможно получить зависимости  $W = f(y)$  и  $L = f(y)$ . Используя последние, рассчитывают необходимую поверхность мембраны  $F$ . С этой целью запишем уравнение баланса — массопередачи для элемента поверхности  $dF$ :

$$dM = ydL = K_{pl} P_x \left( x - \frac{P_y}{P_x} y \right) dF. \quad (м)$$

Отсюда:

$$\int_0^{F_1} dF = F_1 = \int_0^{L_1} \frac{ydL}{K_{pl} P_x \left( x - \frac{P_y}{P_x} y \right)}. \quad (20.19)$$

В частности, при  $K_{pl}, P_x = \text{const}$  получим:

$$F_1 = \frac{1}{K_{pl} P_x} \int_0^{L_1} \frac{ydL}{x - \frac{P_y}{P_x} y}. \quad (20.20)$$

Интеграл в (20.19) и (20.20) определяется с использованием уравнений “равновесия” (20.13) — (20.16) и функциональных зависимостей  $L = f(y)$  или  $L = f(x)$ . Если уравнения (20.19) и (20.20) записаны для *текущей* величины поверхности мембраны  $F \leq F_1$ , то можно установить закономерность изменения потоков  $L$  и  $W$ , а также концентраций  $x$  и  $y$  вдоль поверхности мембраны:

$$F = \int_0^L \frac{ydL}{K_{pl} P_x \left[ x - \frac{P_y}{P_x} y \right]} = \frac{1}{K_{pl} P_x} \int_0^L \frac{ydL}{x - \frac{P_y}{P_x} y} \Big|_{K_{pl}, P_x = \text{const}} \quad (н)$$

Рассмотренные в разд.20.5.1 и 20.5.2 случаи мембранного разделения можно трактовать как предельные. Реальная эффективность переноса в мембранной ячейке с учетом конечной интенсивности продольного перемешивания находится в промежутке между ними.

### 20.5.3. Идеальное вытеснение потока в надмембранном и идеальное перемешивание потока в подмембранном пространствах

Более сложным является случай, когда в надмембранном пространстве поток движется в режиме идеального вытеснения, а в подмембранном — в режиме идеального перемешива-

ния. В качестве примера рассмотрим процесс мембранного разделения с использованием потока разбавителя  $Q > 0$  при перепаде давления на мембране  $P_x > P_y$ . Тогда потоки компонентов бинарной смеси, прошедшие через элемент мембраны площадью  $dF$ , могут быть определены с использованием уравнений (а) — (г):

$$y dL = K_{p1} P_x \left[ x - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} y_1 \right] dF, \quad (o)$$

$$(1 - y) dL = K_{p2} P_x \left[ (1 - x) - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} (1 - y_1) \right] dF; \quad (п)$$

при этом средняя концентрация переносимого компонента в идеально перемешанном потоке пермеата согласно теореме о среднем равна

$$y_1 = \frac{1}{L_1} \int_0^{L_1} y(L) dL.$$

Поделим уравнение (о) на (п); после сокращений получим выражение, связывающее текущие “равновесные” концентрации  $y$  и  $x$ :

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \frac{x - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} y_1}{(1 - x) - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} (1 - y_1)}, \quad (20.21)$$

где  $\alpha \equiv K_{p1}/K_{p2}$  — селективность мембраны.

Уравнения материального баланса для ячейки по потокам в целом и по компонентам при идеальном перемешивании пермеата были получены в разд.20.5.1 — формулы (20.8), (20.9).

Материальный баланс по переносимому компоненту для элементарного объема надмембранного пространства, т.е. для бесконечно малой площади мембраны  $dF$ , запишется (см. вывод формул (е) — (и)) в виде:

$$-d(Wx) = -y dW; \quad x dW + W dx = y dW, \quad (p)$$

откуда в результате разделения переменных и интегрирования по всей ячейке получим:

$$\ln \frac{W_H}{W_1} = \ln \frac{W_H}{W_H - L_1} = \int_{x_1}^{x_H} \frac{dx}{y - x}. \quad (c)$$

С помощью уравнений материального баланса по потокам смеси (20.8) и компонента (20.9) можно следующим образом запи-

сать нижний предел интегрального уравнения (с):

$$\ln \frac{W_H}{W_1} = \ln \frac{W_H}{W_H - L_1} = \frac{\int_0^{x_H} dx}{\frac{W_H x_H - L_1 y_1}{W_H - L_1} y - x} . \quad (\tau)$$

При заданном  $y_1$  и при отсутствии разбавителя ( $Q = 0$ ) поток пермеата  $L_1$  находится численным решением интегрального уравнения (т) с привлечением зависимости  $y = f(x)$  — уравнения (20.21). Последняя для наглядности и простоты вычислений может быть представлена графически “равновесной” кривой в координатах  $y$ — $x$ .

При использовании разбавителя ( $Q > 0$ ) система уравнений (20.21) и (с), (т) может быть решена итерационно.

При решении системы (20.21)—(с), (т) с использованием в уравнении (с) текущего значения  $x$  вместо выходной концентрации  $x_1$  и текущего значения  $L$  вместо  $L_1$  получаем функциональную зависимость  $L = f(x)$ .

Поверхность мембраны  $F_1$  можно определить, интегрируя уравнение (о):

$$F_1 = \int_0^{L_1} \frac{y dL}{K_{pl} P_x \left( x - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} y_1 \right)} , \quad (20.22)$$

или при  $K_p, P_x = \text{const}$ :

$$F_1 = \frac{1}{K_{pl} P_x} \int_0^{L_1} \frac{y dL}{x - \frac{P_y}{P_x} \frac{L_1}{L_1 + Q} y_1} . \quad (y)$$

Интегралы в уравнениях (20.22) и (y) берутся численно с использованием известных зависимостей  $L = f(x)$ ,  $y = f(x)$ , т.е. уравнений (20.21) и аналогичного (с), когда конечные значения  $L_1$  и  $x_1$  заменяют на текущие  $L$  и  $x$ .

Закон изменения потока пермеата вдоль поверхности мембраны  $L = f(F)$  можно получить из уравнений (20.22) и (y), заменив в них конечные значения  $F_1$  и  $L_1$  на текущие значения  $F$  и  $L$ . Располагая зависимостями  $L = f(F)$  и  $L = f(x)$ , приходим к выражению  $x = f(F)$ , а с использованием уравнения “равновесия” — и к  $y = f(F)$ .

Численные расчеты по трем описанным моделям дают существенные расхождения при значительной доле пермеата.

Разумеется, возможны расчеты при других вариантах структуры потоков в над- и подмембранном пространствах ячейки. В этих случаях расчетные выражения получаются значительно более громоздкими.

#### 20.5.4. Перепад давления в потоках, движущихся в подмембранном и надмембранном пространствах

Данные о перепаде давления в потоке, движущемся в подмембранном и надмембранном пространствах, необходимы для подбора побудителей расхода (насосов, компрессоров). Данные об изменении давления по длине этих каналов необходимы для определения величины потока пермеата, так как они определяют закон изменения движущей силы процесса вдоль поверхности мембраны.

Перепад давления в движущемся по каналам мембранной ячейки потоке с живым сечением  $f_k$  может быть найден интегрированием дифференциала Бернулли для реальной жидкости (газа):

$$d\left(z + \frac{p}{\rho g} + \frac{w^2}{2g} + h_{\Pi}\right) = 0. \quad (\Phi)$$

Течение в канале из-за малой величины его характерного размера обычно *ламинарное*. Поэтому коэффициент гидравлического сопротивления  $\lambda_r$  (см. разд.2.2.2 и 2.2.4) равен:

$$\lambda_r = \frac{64}{\text{Re}}, \quad w = \frac{G}{\rho f_k} = \frac{4G}{\rho d_3 \Pi},$$

где массовые потоки  $G = W$  — для надмембранного пространства и  $G = L$  — для подмембранного пространства;  $l$  и  $d_3$  — длина и эквивалентный диаметр канала;  $\Pi$  — смоченный периметр потока.

Тогда уравнение (Ф) переписывается в виде:

$$dz + \frac{dp}{\rho g} + \frac{dw^2}{2g} + \frac{32\mu w}{\rho g d_3^2} dl = dz + \frac{dp}{\rho g} + \frac{dw^2}{2g} + \frac{128\mu G}{\rho^2 g d_3^3 \Pi} dl = 0, \quad (x)$$

где  $z$  — нивелирная высота.

В общем случае текущее значение потока  $G = G(l)$  изменяется по длине канала (аналог трубопровода с путевым расходом).

Для несжимаемой жидкости при стационарном изотермическом течении из уравнения (x) получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$d\left(z + \frac{p}{\rho g} + \frac{w^2}{2g}\right) = -\frac{128\mu}{\rho^2 g d_3^3 \Pi} G(l) dl, \quad (u)$$

причем  $l$  — текущее значение длины канала (изменяется от 0 до  $l_1$ ).

После интегрирования (u) от входного (индекс "н") до выходного (индекс "1") сечений мембранной ячейки получим известное уравнение для расчета ламинарного течения жидкости

по каналу с путевым расходом  $G(l)$ :

$$z_n - z_l + \frac{p_n - p_l}{\rho g} + \frac{w_n^2 - w_l^2}{2g} = \frac{128\mu}{\rho^2 g d_3^3 \Pi} \int_0^l G(l) dl. \quad (20.23)$$

Это частный случай более общего решения, приведенного в разд.2.3.4.

В случае течения газов, следуя допущениям, сделанным при расчете газопровода (см. разд.2.3.5), упрощаем уравнение (в):

$$dp = - \frac{128\mu}{d_3^3 \Pi} \frac{G(l)}{\rho} dl. \quad (ч)$$

Решение дифференциального уравнения (ч) ведется численными методами с учетом  $\rho = \rho(p)$ .

В случае изотермического течения близкого к идеальному газа интегрирование выражения (ч) приводит к следующему уравнению течения с путевым расходом:

$$p_n^2 - p_l^2 = \frac{256\mu}{d_3^3 \Pi} \frac{R_y}{M} T \int_0^l G(l) dl. \quad (20.24)$$

В практических расчетах длину канала  $l_1$  разбивают на ряд участков  $\Delta l$  с давлением в начале и конце каждого участка  $p'$  и  $p''$  соответственно, в пределах которых расход потока  $G$  принимают постоянным, но со ступенчатым изменением от участка к участку. Тогда разностный аналог уравнения (20.24) запишется в виде:

$$p'^2 - p''^2 = \frac{256\mu R_y T}{d_3^3 \Pi M} \bar{G} \Delta l, \quad (20.25)$$

где  $\bar{G}$  — массовый поток, осредненный на участке  $\Delta l$ .

Расчет мембранного элемента ведут итерационными методами — предпочтительно с использованием ЭВМ.

## 20.6. ПРОСТЕЙШИЕ КАСКАДНЫЕ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Целью процессов мембранного разделения является получение выделяемых компонентов требуемой чистоты. Однако селективность мембран ограничена их природой, механизмом проницания компонентов, физико-химическими свойствами последних, конструктивными особенностями мембранной ячейки. Требуемой степени обогащения потока целевым компонентом достигают путем *последовательного соединения* мембранных ячеек. Такие схемы соединения мембранных ячеек называют **каскадными**, а соответствующую аппаратуру — **каска-**

дом мембранных ячеек. Как и при расчете любого процесса, в данном случае возможны две постановки задачи — *проектная* и *эксплуатационная*. В первом случае заданы поток и концентрация исходной смеси и, чаще всего, концентрация получаемого целевого компонента. Требуется определить необходимое число ячеек (ступеней) каскада, поверхность их мембран, значения потоков и концентраций во всех ячейках каскада. При эксплуатационной постановке задачи, напротив, число ступеней каскада и их поверхность известны, а требуется определить значения потоков и концентраций на всех ступенях каскада (включая и значения на выходе каскадной схемы).

Ниже в качестве примера рассмотрены две простейшие каскадные схемы.

### 20.6.1. Разомкнутый каскад с выводом проходящего потока из ячеек

Если мембранные ячейки соединены последовательно, т.е. пермеат из последующей ячейки подается в надмембранное пространство предыдущей, и отсутствует рециркуляция непродиффундировавшего через мембрану потока, то каскад называют **разомкнутым с выводом проходящих потоков из ячеек каскада** (рис. 20.11). Такая схема обеспечивает последовательное концентрирование пермеата от ячейки к ячейке и в конечном итоге — требуемую чистоту целевого компонента.

Для определения значений потоков смеси и концентраций целевого компонента для всех ячеек каскада запишем уравнения материального баланса по потокам смеси и компонента для  $n$ -й ступени каскада (контур К на рис. 20.11,а):

$$L_{n-1} - W_n - L_n = 0 ; \quad (а)$$

$$L_{n-1} y_{n-1} - W_n x_n - L_n y_n = 0 . \quad (б)$$

Введя понятие о доле проникающего потока  $\Psi_n \equiv L_n / L_{n-1}$ , из (а) и (б) получим уравнение перехода от концентрации  $y_{n-1}$  к  $y_n$ :

$$y_{n-1} = x_n(1 - \Psi_n) + y_n \Psi_n . \quad (20.26)$$

При этом концентрации  $y_n$  и  $x_n$  связаны "равновесным" соотношением — например, по уравнениям (20.13), (20.16), (20.21), — ему отвечает штриховая линия на рис.20.11,б. Уравнению (20.26) на этом рисунке соответствует сплошная линия. Очевидно, что этих двух линий, как и двух уравнений (связи (20.26) и "равновесия"), достаточно для определения всех концентраций в потоках каскада.

Если параметры ступени (ячейки) каскада — разные (например, из-за различных по ступеням давлений, селективностей мембран, долей проникающего

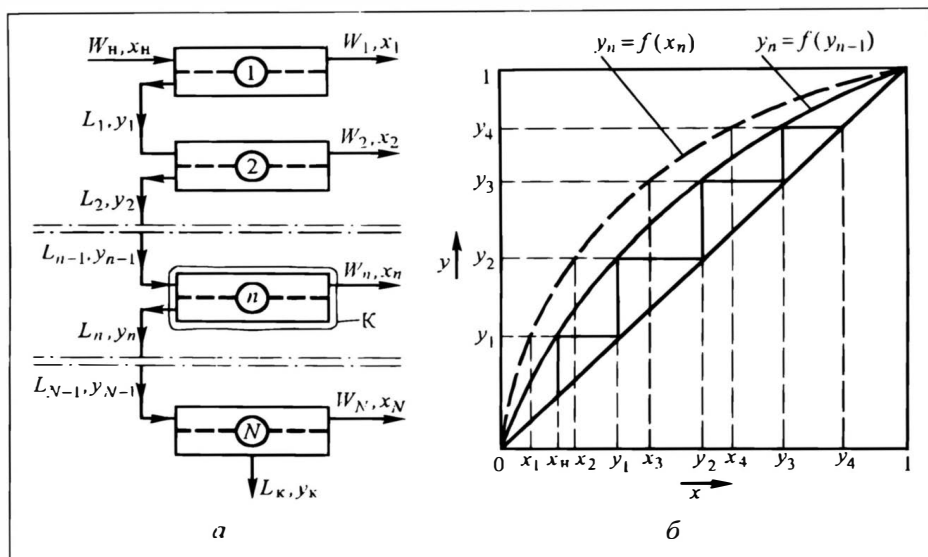


Рис. 20.11. Разомкнутый каскад с выводом проходящего потока из каждой ячейки (графический метод расчета):

*а* — технологическая схема, *б* — расчетная диаграмма

потока  $\Psi$  и т.д.), то для расчета концентраций каскада надо строить соответствующее число "линий равновесия" и уравнений связи (20.26).

Потоки в ячейках каскада можно найти из соотношений :

$$\frac{L_1}{W_H} = \Psi_1; \quad \frac{L_2}{L_1} = \Psi_2; \quad \dots \quad (\text{в})$$

Легко видеть, что

$$\frac{L_n}{W_H} = \prod_{i=1}^n \Psi_i, \quad (\text{г})$$

причем для  $\Psi_i = \text{idem}$

$$\frac{L_n}{W_H} = \Psi^n \quad \text{и} \quad \frac{L_N}{W_H} = \Psi^N, \quad (20.27)$$

где  $n$  и  $N$  — текущее и конечное числа ячеек в каскаде:  $n \leq N$ .

Выражения (в), (г) и (20.27) связывают величины потоков, входящего в каскад и в каждую ячейку и выходящего из него и из каждой ячейки, число ступеней и долю проникающего через мембраны потока. В простейшем случае  $\Psi_i = \text{idem}$  число ступеней каскада  $N$  определяется по уравнению, следующему из (20.27):

$$N = \frac{\ln(L_K/W_H)}{\ln \Psi}. \quad (20.28)$$

*Достоинство* рассматриваемой схемы состоит в отсутствии необходимости повышения давления в отводимых потоках, так как последние не возвращаются в процесс разделения. Главным *недостатком* является вывод из надмембранных пространств каскада, т.е. из процесса разделения, потоков  $W_n$ , содержащих еще достаточно высокую концентрацию выделяемого компонента  $x_n$ . По этой причине эффективность процесса разделения в таком каскаде невысока.

### 20.6.2. Замкнутый каскад с возвратом проходящего потока на предыдущую ступень

Проходящий поток с предыдущей ступени с весьма высокой еще концентрацией переносимого компонента целесообразно вернуть на вход предыдущей ступени. Схема такого каскада приведена на рис. 20.12,а. Материальные балансы по потокам смесей и компонента для контура  $k$ , включающего ступени от  $n$  до  $N$ , имеют вид:

$$L_n = W_{n+1} + L_k ; \quad (\text{д})$$

$$L_n y_n = W_{n+1} x_{n+1} + L_k y_k . \quad (\text{е})$$

Тогда *сопряженные* (текущие, находящиеся в одном сечении) концентрации переносимого компонента  $y_n$  и  $x_{n+1}$  связывает уравнение рабочей линии:

$$y_n = \frac{W_{n+1}}{L_n} x_{n+1} + \frac{L_k}{L_n} y_k = \frac{R}{R+1} x_{n+1} + \frac{1}{R+1} y_k , \quad (20.29)$$

где  $R \equiv W_{n+1}/L_k$  — доля возвращаемого (рециркулирующего) потока (это — аналог флегмового числа в ректификации); комплекс  $R/(R+1)$  есть тангенс угла наклона рабочей линии — уравнение (20.29).

Уравнение (20.29) при постоянном  $R$  связывает текущие концентрации  $y_n$  и  $x_{n+1}$  *линейной* зависимостью, для построения которой в диаграмме  $y-x$  (рис.20.12,б) достаточно располагать двумя точками. Найдем параметры этих точек.

Прямая, описываемая уравнением (20.29), отсекает на оси ординат ( $x = 0$ ) отрезок:

$$y_n = \frac{y_k}{R+1} . \quad (\text{ж})$$

Объединяющая массив точек диагональ

$$y_n = x_{n+1} \quad (3)$$

пересекает прямую (20.29) в точке, определяемой совместным решением уравнений (20.29) и (3). Приравнявая  $y_n$  по (20.29) и

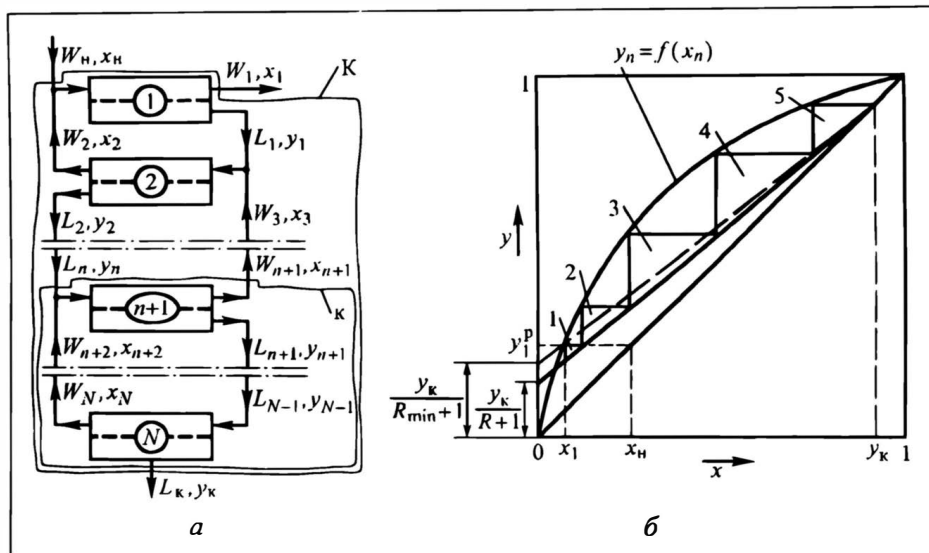


Рис. 20.12. Замкнутый каскад с возвратом проходящего потока на предыдущую ступень (графический метод расчета при  $R = \text{const}$  и одинаковых для всех ячеек условиях "равновесия"):

*a* — технологическая схема, *б* — расчетная диаграмма

(з), получаем абсциссу второй искомой точки на диагонали:

$$(R + 1)x_{n+1} = Rx_{n+1} + y_k ,$$

откуда при  $n = N$

$$x_{n+1} = y_k . \quad (\text{и})$$

Минимальный поток (см. разд. 10.7.2) или доля рециркулирующего потока  $R_{\min}$  (аналог минимального потока второй фазы) определяются так же, как и в других массообменных процессах: требуемая степень обогащения пермеата  $y_k$  достигается при бесконечном числе мембранных ячеек (аналогов теоретических ступеней). Для этого необходимо, чтобы рабочая линия, соответствующая минимальной доле рециркулирующего потока, пересекалась с "линией равновесия", найденной, например, по уравнениям (20.13) — (20.16) и (20.21), в точке с координатами  $y_1^p$  и  $x_1$ , где концентрация в пермеате  $y_1^p$  "равновесна" с  $x_1$ . Тогда  $R_{\min}$  получаем из уравнения (20.29) подстановкой  $x_{n+1} \approx x_1$ ,  $y_n = y_1^p$ ,  $R = R_{\min}$ :

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{y_k - y_1^p}{y_k - x_1} ,$$

так что

$$R_{\min} = \frac{y_k - y_1^p}{y_1^p - x_1} = \frac{W_1}{L_k}. \quad (\kappa)$$

С использованием балансовых уравнений (д) и (е), записанных для входных и выходных параметров каскада (контур К), имеем:

$$W_H - W_1 - L_k = 0; \quad (\lambda)$$

$$W_H x_H - W_1 x_1 - L_k y_k = 0. \quad (\mu)$$

Отсюда, исключая  $W_H$ , получаем:

$$\frac{W_1}{L_k} = \frac{y_k - x_H}{x_H - x_1}. \quad (\eta)$$

Приравняв (κ) к (η), находим:

$$\frac{y_k - y_1^p}{y_1^p - x_1} = \frac{y_k - x_H}{x_H - x_1} = \frac{W_1}{L_k},$$

откуда следует:

$$y_1^p = x_H. \quad (\omicron)$$

Располагая значением  $R_{\min}$ , из экономических соображений (по аналогии с другими массообменными процессами — ректификацией, абсорбцией, экстракцией и т.д.) определим оптимальное значение коэффициента избытка рециркулирующего потока  $\sigma \equiv R/R_{\min}$  и получим рабочее значение доли рециркулируемого потока  $R = \sigma R_{\min}$ . Далее построим рабочую линию, теоретические ступени, найдем их число, концентрации переносимого компонента в потоках  $x_n$  и  $y_n$  и потоки  $W_n$  и  $L_n$ .

По установленным потокам и концентрациям в ячейках каскада последовательно от ячейки к ячейке рассчитаем площади мембраны  $F_n$  для ступеней (ячеек) каскада:

$$F_n = \frac{L_{n+1} y_{n+1}}{K_{yn} P_{xn} \left[ x_{n+1} - \frac{P_{yn}}{P_{xn}} y_{n+1} \right]}. \quad (20.30)$$

Возможен случай, когда каждая ступень каскада функционирует со своей "линией равновесия" (например, от ступени к ступени изменяется селективность мембраны) или же со своим значением доли рециркулирующего потока  $R_n$ . Тогда для каж-

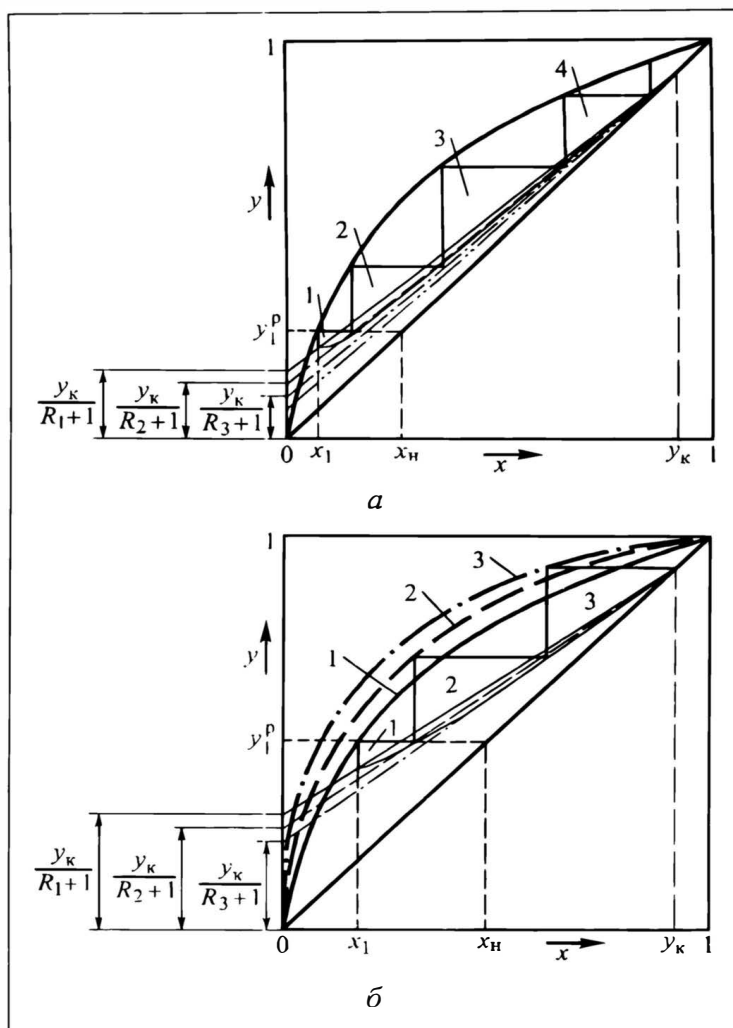


Рис.20.13. К расчету замкнутого каскада с рециркуляцией проходящего потока на предыдущую ступень (графический метод расчета):

а — при постоянных для всех ячеек условиях "равновесия" и переменной доле рециркулируемого потока ( $R = \text{var}$ ), б — при переменных для всех ячеек условиях "равновесия" и долях рециркулируемого потока ( $R = \text{var}$ )

дой ступени аналогично изложенному выше строится *своя* в первом случае "линия равновесия", а во втором — рабочая линия. Пример подобного построения для второго случая приведен на рис.20.13,а.

Наконец, возможно, что для каждой ступени каскада характерны как *своя* "линия равновесия", так и *свое* значение доли

рециркулируемого потока  $R_n$  (т.е. *своя* рабочая линия). В этом случае по изложенному выше алгоритму строят (рис. 20.13,б) "линию равновесия" для первой ячейки каскада и соответственно выбранному значению  $R_1$  — рабочую линию. Затем фиксируют первую теоретическую ступень и определяют концентрацию компонента в потоках первой ступени. Для второй ступени вновь строят уже *свои* (другие) линии — "равновесную" и рабочую; после построения второй теоретической ступени фиксируют концентрации в потоках второй ступени. Аналогичный графоаналитический метод построения хода процесса реализуют до достижения требуемых выходных концентраций (см. рис. 20.13,б). Обычно подобного рода расчеты проводят на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА к главе 20

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с.
2. Технологические процессы с применением мембран: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Мазитова. М.: Мир, 1976. 369 с.
3. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения: Пер. с англ. / Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.

### УМЕРЕННОЕ И ГЛУБОКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

Ряд химико-технологических и других процессов проводится при температурах *ниже*, чем у окружающей среды. Диапазон низких температур, необходимых для реализации разнообразных технологий в различных отраслях промышленности, чрезвычайно широк: от температуры окружающей среды до температуры, приближающейся к абсолютному нулю. Осуществление такого рода процессов связано с производством **искусственного холода**. Потребность технологических установок в холоде достигает десятков тысяч киловатт и требует применения высокопроизводительного компрессионного оборудования.

Специально подчеркнем: в данной главе рассматриваются *технологические* проблемы производства искусственного холода и излагаются они с позиций инженерной химии. *Термодинамические* аспекты этих проблем более строго и детально освещены в учебной и научной литературе по термодинамике\*.

#### 21.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХОЛОДИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

К числу протекающих при искусственном охлаждении относятся процессы кристаллизации, сублимационной сушки, некоторые процессы абсорбции и адсорбции, отдельные реакционные процессы (например, полимеризации). Все большее распространение холодильные процессы приобретают в электротехнике, электронике, ядерной, ракетной, строительной промышленности, в пищевой, фармацевтической и во многих других технологиях.

В технологических процессах нефтяной, газовой и химической промышленности применяется искусственный холод в диапазоне примерно до  $-200^{\circ}\text{C}$ , иногда и ниже.

В нефтехимической промышленности искусственное охлаждение используют в системах непосредственного кипения рабочих тел в поверхностных теплообменных аппаратах. Здесь часто применяют производные углеводородов с высокой молярной массой, пригодные поэтому к сжатию центробежными компрессорами.

---

\* См., например, [1, 2, 8, 9, 14, 15].

В газовой промышленности искусственный холод требуется при подготовке газа к транспортированию и при переработке газов — природных, попутных и нефтяных из газоконденсатных месторождений.

Химическая и смежные отрасли промышленности (получение этилена, фармацевтических и биохимических препаратов, производство синтетического каучука, хлора и др.) отличаются многообразием систем холодоснабжения с различными типами холодильных машин.

Потребность технологических установок в холоде достигает десятков тысяч киловатт и требует применения высокопроизводительного компрессионного оборудования.

*Холодильный процесс заключается в передаче теплоты от объекта с меньшей температурой к объекту с большей температурой.* Согласно второму началу термодинамики такой процесс не может происходить самопроизвольно, он осуществим только *с затратами* подводимой извне *механической* (или других видов) *энергии*, т.е. с *затратой работы* в явной или неявной форме.

Способы производства искусственного холода в значительной степени определяются требуемой температурой охлаждения и масштабами установки.

В настоящее время различают два основных типа холодильных процессов — получение **умеренного** и **глубокого** холода. Как показывают названия, в основе такой классификации лежат температурные уровни охлаждения. Сегодня принято считать, что умеренное охлаждение оперирует температурами до  $-100^{\circ}\text{C}$ , а глубокое охлаждение — ниже  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Однако классификация по температуре охлаждения *подвижна* (границная температура постепенно снижается), она условна и все более приобретает историческую окраску. Сейчас главное различие глубокого и умеренного охлаждения формулируют в зависимости от *типа технологических схем* получения низких температур. При производстве **умеренного** холода для передачи его охлаждаемой среде используются *посторонние* (не *расходуемые*) рабочие тела (нагреваемые жидкости и газы), и поэтому холодильные *циклы умеренного холода полностью замкнуты по рабочему телу*. А при производстве **глубокого** холода охлаждаемая среда *сама* служит рабочим телом, она *отбирается* из холодильного цикла для технологических нужд; поэтому *циклы глубокого холода замкнуты по рабочему телу не полностью*. В последующем изложении указанные различия в холодильных циклах будут проиллюстрированы предметно.

Далее последовательно рассмотрены основные способы и технологические схемы получения низких температур в процессах умеренного и глубокого охлаждения, а также методы их расчета.

## 21.2. ПРОЦЕССЫ УМЕРЕННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

### 21.2.1. Идеальная холодильная машина

Идеальная холодильная машина умеренного охлаждения теоретически нереализуема. Но ее рассмотрение позволяет уяснить принципы организации циклов умеренного охлаждения, осмыслить их стадии и ввести основные характеристики процесса.

Узел, в котором от объекта низкой температуры передается (отводится) теплота к рабочему телу, будем называть **нижним температурным источником**; узел, в котором к объекту высокой температуры передается (подводится) теплота от рабочего тела, — **верхним температурным источником**.

Охлаждение веществ до температур, более низких, чем температура окружающей среды, связанное с переносом теплоты от нижнего температурного источника к верхнему, как отмечалось выше, требует затраты внешней работы. Здесь уместна аналогия с перекачкой жидкости из области низкого давления (потенциала) *насосом* в область высокого давления. Поэтому схему передачи теплоты из зоны низкого температурного потенциала в зону высокого (вообще и в холодильных процессах — в частности) именуют **тепловым насосом**.

Наиболее совершенным (*идеальным*) является процесс охлаждения, обеспечивающий передачу максимального количества теплоты (производства максимального количества холода) на единицу затраченной работы. Этому условию удовлетворяет рабочий процесс, проводимый по **обратному циклу Карно**.

Напомним, что этот цикл предусматривает две **изотермические** и две **адиабатические** операции: изотермический отвод теплоты от рабочего тела (РТ) в верхнем температурном источнике (холодильнике-конденсаторе ХК), адиабатическое понижение температуры РТ в расширительной машине (детандере Д), изотермическое нагревание РТ в нижнем температурном источнике (испарителе И) и адиабатическое повышение температуры РТ в компрессоре (К). При этом в нижнем источнике РТ получает теплоту от охлаждаемой среды, т.е. последняя охлаждается — в этом *цель процесса*.

Подчеркнем, что РТ здесь не расходуется, так что цикл по рабочему телу в самом деле замкнут.

Отвод теплоты от РТ и подвод теплоты к нему в изотермических условиях осуществимы только при конденсации и кипении РТ, поэтому циклы Карно (прямые и интересующие нас здесь — обратные) могут быть реализованы в области *влажного пара*. Соответственно указанным выше операциям строится идеальный цикл умеренного охлаждения (рис. 21.1, а). В компрессоре К происходит адиабатическое сжатие рабочего тела

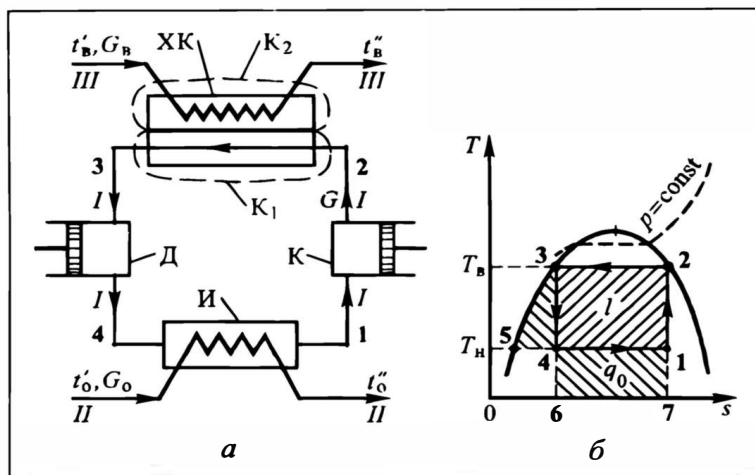


Рис. 21.1. Идеальная машина умеренного охлаждения:

*a* — принципиальная схема, *б* — диаграмма  $T-s$ ;

*I* — рабочее тело, *II* — охлаждаемая среда, *III* — охлаждающая среда;

К — компрессор, ХК — холодильник-конденсатор, Д — детандер, И — испаритель

1—2; в холодильнике (здесь это конденсатор) ХК — изотермический отвод теплоты от РТ (конденсация) 2—3; в детандере Д — адиабатическое расширение 3—4; в испарителе И — изотермический подвод к РТ теплоты (кипение) 4—1.

Установим первоначально характерные температуры РТ. Пусть исходная температура охлаждаемой (целевой) среды равна  $t'_0$ ; среду надо охладить до  $t''_0$  (см. рис. 21.1, *a*). Очевидно, что температура испарения рабочего тела  $T_H$  при его рабочем давлении  $p_H = p_1$  в испарителе И должна быть ниже температуры охлаждаемой среды  $t'_0$ , чтобы теплота  $Q_0$  отнималась от последней и передавалась РТ. Пусть теперь исходная температура имеющегося на производстве хладагента, т.е. охлаждающей среды (например, воды), равна  $t'_B$ , а приемлемая конечная —  $t''_B$ . Тогда температура конденсации рабочего тела  $T_B$  при рабочем давлении  $p_B = p_2$  в холодильнике-конденсаторе ХК должна быть выше температуры хладагента  $t'_B$ , чтобы теплота  $Q_x$  отнималась от РТ и переходила к хладагенту.

Приведенные выше рассуждения о выборе температур  $T_H$  и  $T_B$  носят сугубо инженерный характер и относятся к некоему "теоретическому" циклу, но они не являются термодинамически строгими. Дело в том, что в идеальном цикле холодильной машины все процессы — равновесны (тогда они обратимы), а это возможно только при совпадении температур верхнего или нижнего источников и соответствующих каждому из них температур внешних объектов (сред).

Температуру рабочего тела  $T_H$  называют температурой нижнего источника,  $T_B$  — температурой верхнего источника.

В компрессионной холодильной машине, работающей по

идеальному циклу (см. рис. 21.1, *a*), пары РТ сжимаются в компрессоре от давления  $p_1$  до  $p_2$  (затраты энергии). После сжижения в холодильнике-конденсаторе РТ расширяется в детандере (отдача энергии), давление снижается от  $p_2$  до первоначального  $p_1$ , и РТ подается в испаритель.

Идеальный цикл удобно изображать в диаграмме  $T-s$  (рис. 21.1, *б*). Стадии цикла (они соответствуют схеме на рис. 21.1, *a*):

1—2 — адиабатическое сжатие РТ в компрессоре ( $s = \text{const}$ );

2—3 — изотермическая и изобарическая конденсация паров РТ в конденсаторе ( $T_{\text{в}} = \text{const}$ ,  $p_{\text{в}} = \text{const}$ );

3—4 — адиабатическое расширение РТ в детандере ( $s = \text{const}$ );

4—1 — изотермическое и изобарическое испарение РТ в испарителе ( $T_{\text{н}} = \text{const}$ ;  $p_{\text{н}} = \text{const}$ ).

Диаграмма  $T-s$  отнесена к 1 кг рабочего тела ( $s$  — в Дж/(кг·К)), поэтому затраты энергии (работа) и количества теплоты также являются удельными, т.е. рассчитанными на 1 кг РТ, циркулирующего в цикле. В диаграмме  $T-s$  удельная работа, затрачиваемая в компрессоре, измеряется площадью **12351**, а удельная работа, получаемая (возвращаемая) в детандере, — площадью **3453**. Следовательно, безвозвратный расход энергии (удельная адиабатическая работа цикла), измеряемый площадью **12341**, составляет  $l_{\text{ад}} = (T_{\text{в}} - T_{\text{н}})\Delta s$ . Площадь **23672** выражает удельное количество теплоты  $q_{\text{конд}} = T_{\text{в}}\Delta s$ , отводимой хладагентом от РТ в конденсаторе, а площадь **14671** — удельное количество теплоты  $q_0 = T_{\text{н}}\Delta s$ , получаемой в испарителе рабочим телом от охлаждаемой среды, т.е. удельное количество произведенного холода.

Расчеты и опыт эксплуатации показывают, что основную долю (до двух третей) расходов при получении холода составляют затраты энергии. Для их оценки и сопоставления эффективности различных циклов вводят понятие о **холодильном коэффициенте**  $\epsilon_{\text{х}}$ , выражающем количество холода, производимого в испарителе, приходящееся на единицу затраченной адиабатической работы:

$$\epsilon_{\text{х}} = q_0 / l_{\text{ад}}. \quad (\text{a})$$

Холодильный коэффициент  $\epsilon_{\text{х}}$  в определенном смысле оценивает термодинамическое совершенство рабочего цикла: чем выше  $\epsilon_{\text{х}}$ , тем выгоднее цикл, так как тем больше рабочее тело передает холода охлаждаемой среде (забирает от нее теплоты) за счет единицы затраченной работы.

Для идеального цикла общее выражение (a) при подстановке значений  $q_0$  и  $l_{\text{ад}}$  приобретает вид:

$$\epsilon_{\text{х}} = \frac{T_{\text{н}}\Delta s}{(T_{\text{в}} - T_{\text{н}})\Delta s} = \frac{T_{\text{н}}}{T_{\text{в}} - T_{\text{н}}}. \quad (\text{б})$$

Как видно из (б), для идеального цикла холодильный коэффициент *не зависит* от физических свойств РТ, а целиком определяется температурой верхнего и нижнего источников.

На величину  $\epsilon_x$  можно воздействовать, выбирая уровни температур  $T_H$  и  $T_B$ . С понижением  $T_H$  коэффициент  $\epsilon_x$  уменьшается, и производство холода удорожается; значит, *не следует* стремиться к чрезмерному (ниже необходимого технологического уровня) понижению температуры  $T_H$ . С понижением  $T_B$  коэффициент  $\epsilon_x$  возрастает; однако возможности снижения  $T_B$  обычно ограничены, так как ограничен диапазон температур охлаждающей среды в конденсаторе (это чаще всего — холодный воздух или холодная вода).

### 21.2.2. Реальная паровая компрессионная холодильная машина

Практическое осуществление холодильного процесса требует модификации идеальной схемы (цикла). Реальная компрессионная холодильная машина имеет три существенных **отличия** от идеальной:

1) вместо расширительной машины (детандера) в схеме используется *дроссельный вентиль*;

2) компрессор реальной холодильной машины всасывает *сухую насыщенный пар* (при сжатии последний становится перегретым);

3) жидкость после конденсации несколько *переохлаждается* перед дросселированием.

Первые два отличия являются *вынужденными* (надо выяснить — почему): они негативно сказываются на эффективности процесса. Третье отличие вводят *намеренно* (надо выяснить — зачем). Предметная оценка указанных изменений дана при рассмотрении диаграммы  $T-s$  для реальной холодильной машины.

Напомним, что в дроссельном вентиле происходит *адиабатный* процесс сброса давления *без отдачи работы* на сторону. Небольшие размеры вентиля (значит, и малая его наружная поверхность) при весьма значительных потоках рабочего тела через вентиль позволяют игнорировать теплообмен с окружающей средой; заметим: в холодильных процессах вентиль часто покрыт естественной изоляцией — "шубой" инея из замерзшей влаги атмосферного воздуха. Смысл процесса состоит в прохождении потока через *узкий канал*, обладающий существенным гидравлическим сопротивлением.

Принцип работы **дроссельного вентиля** иллюстрируется схемой на рис. 21.2. Поток движется через узкий канал  $A$  под действием перепада давлений  $p_H - p_K$ , равного гидравлическому сопротивлению канала, обусловленному трением потока о его стенки. При этом энтальпия потока должна бы понижаться от

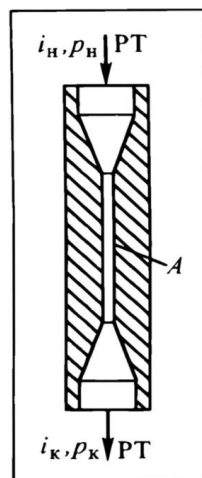
Рис. 21.2. К принципу работы дроссельного вентиля ( $A$  — узкий канал)

начальной величины  $i_n$  до конечной  $i_k$ . Но затраты энергии на трение переходят в теплоту, а последняя *целиком* (устройство изолировано в тепловом отношении) *возвращается потоку*. Поэтому на выходе энтальпия потока  $i_k$  та же, что и на входе  $i_n$ . Результат процесса в сужающем устройстве  $A$  следует записывать в форме  $i_k = i_n$ ; часто его записывают (не совсем строго) в форме  $i = \text{const}$ . Рассмотренный процесс падения давления потока в сужающем устройстве при сохранении его энтальпии именуют **дросселированием**. Некоторые дополнительные моменты, связанные с процессом дросселирования, рассмотрены в разд. 21.3.1.

Замена детандера дроссельным вентилем обусловлена отсутствием расширительных машин для жидкости. Использование энергии "сжатой" (но практически несжимаемой) жидкости потребовало бы создания расширительной машины с крайне малым ходом поршня, что технически неосуществимо. Образование капель в детандере при адиабатическом расширении в нем жидкости (см. рис. 21.1,  $b$  — точка 4 в области влажного пара) нежелательно из-за эрозии стенок цилиндра, затруднений при выводе двухфазного потока, гидравлических ударов в пространстве под поршнем на стадиях неизобарической работы машины.

При всасывании компрессором *влажного пара* (парожидкостной смеси) происходит испарение капель жидкости за счет теплоты сжатия. При этом увеличивается количество паровой фазы и дополнительно повышается давление, значит, падает объемный КПД компрессора (см. разд. 4.3.3), а с ним и производительность холодильной машины. Кроме того, при испарении капель РТ возникают локальные термические напряжения в точках их контакта с поверхностью цилиндра компрессора, материал его "устает", что отрицательно сказывается на долговечности компрессора. Этим и обусловлен *переход к "сухому" сжатию*.

Схема реальной одноступенчатой компрессионной холодильной машины показана на рис. 21.3,  $a$ . Компрессор  $K$  сжимает пары РТ, поступающие из испарителя  $И$ , от давления  $p_1$  до давления  $p_2$  и подает их в **холодильник-конденсатор** ХК (вместо конденсатора в схеме идеального цикла). Из него жидкое РТ направляется на дросселирование в дроссельном вентиле Др, где давление падает от  $p_2$  до  $p_1$ , и далее — в испаритель. Регулированием степени открытия дроссельного вентиля мож-



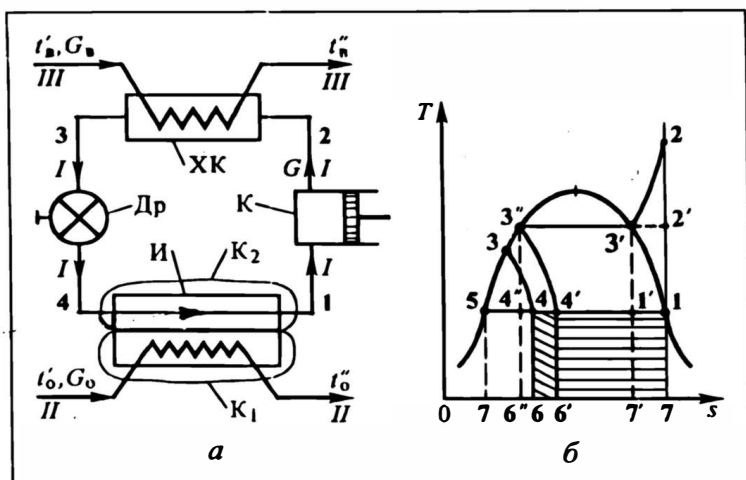


Рис. 21.3. Реальная одноступенчатая паровая компрессионная холодильная машина:

*a* — принципиальная схема. *б* — диаграмма  $T-s$ .

*I* — рабочее тело, *II* — охлаждаемая среда, *III* — охлаждающая среда;

*К* — компрессор, *ХК* — холодильник-конденсатор, *Др* — дроссельный вентиль, *И* — испаритель

но при заданной производительности компрессора (потоке РТ в цикле) изменять в некоторых пределах перепад давления  $p_2 - p_1$  и сами  $p_2, p_1$ , а значит, соответственно, и температуры  $T_в$  и  $T_н$ .

Вопрос "где в холодильной машине производится холод?" не имеет однозначного ответа. С позиции *потребителя охлаждаемой среды* — несомненно, в испарителе И, где происходит охлаждение целевого потока, т.е. отбор теплоты от самой охлаждаемой среды. Но с позиций *технолога*, обслуживающего холодильный цикл, холод производится там, где РТ отдает теплоту, т.е. в холодильнике-конденсаторе.

Диаграмма  $T-s$  при переходе к реальной машине умеренного охлаждения претерпевает изменения (рис. 21.3, б), отвечающие схеме процесса на рис. 21.3, а. Стадии реального цикла:

1—2 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) сжатие сухого (перегретого) пара;

2—3'—3''—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение паров до точки конденсации, конденсация пара и переохлаждение полученной жидкости;

3—4 — изоэнтальпическое ( $i = \text{const}$ ) дросселирование;

4—1 — испарение до состояния сухого насыщенного пара.

Диаграмма  $T-s$  позволяет наглядно оценить выгодность или невыгодность изменений, внесенных в цикл при переходе от идеальной холодильной машины к реальной.

Переход к "сухому" сжатию, т.е. сжатие паров в перегретой области, является термодинамически невыгодным: на участке

2—3 возрастает удельная работа  $l_{\text{ад}}$  — на величину площади 1'123'1 в сравнении с идеальным циклом, где сжимается влажный пар (точка 1). Правда, при этом увеличивается и удельная теплота  $q_0$  (на величину площади 1'177'1'); но это увеличение компенсировало бы возрастание  $l_{\text{ад}}$ , если дополнительная работа выражалась бы площадью 1'12'3'1', а она в действительности больше (на величину площади 2'23'2'). Таким образом, затраты энергии  $l_{\text{ад}}$  растут в большей мере, нежели  $q_0$ , и согласно (а) холодильный коэффициент  $\epsilon_x$  понижается.

Переход к дросселированию ухудшает энергетические характеристики цикла по двум причинам. Во-первых, нет возврата энергии в детандере, что приводит к увеличению удельной работы цикла  $l_{\text{ад}}$  (на величину площади 3''4''53'', если бы работа велась без переохлаждения жидкости перед дросселем). Во-вторых, уменьшается теплота  $q_0$ , получаемая рабочим телом от охлаждаемой среды в испарителе (поскольку при дросселировании точка 4' смещается вправо в сравнении с адиабатическим расширением РТ в детандере). В результате в выражении (а) возрастает знаменатель и уменьшается числитель — холодильный коэффициент, характеризующий эффективность цикла, падает.

А вот переохлаждение РТ после его конденсации (подстадия 3''—3) благоприятно сказывается на эффективности холодильного цикла: не затрагивая затрат энергии на сжатие РТ в компрессоре, мы увеличиваем удельную холодопроизводительность  $q_0$  на величину, измеряемую площадью 4'466'4'. В результате повышается значение  $\epsilon_x$  — цикл становится более экономичным.

Построение диаграммы  $T-s$  ведется, как и для идеальной машины, на основе заданных температур целевой (охлаждаемой) среды и хладагента (охлаждающей среды). Только надо иметь в виду, что в рассматриваемом случае температура РТ *после переохлаждения* ( $T_3$ ) должна оставаться выше температуры хладагента на соответствующем конце холодильника-конденсатора (по схеме на рис. 21.3, а — выше  $t_b'$ ).

Диаграмма  $T-s$  хорошо иллюстрирует различные эффекты холодильного цикла, но она не очень удобна для технологических расчетов, так как приходится оперировать площадями или определять необходимые энтальпии рабочего тела  $h$  по криволинейной сетке на диаграмме. Поэтому предпочитают пользоваться диаграммами состояния РТ в координатах  $p-i$  (реально для более точного отсчета давления в области невысоких  $p$  — в координатах  $\lg p-i$ ). В этой диаграмме все расчеты ведутся в отрезках абсциссы, а кривой линией изображается только стадия сжатия пара в компрессоре.

На рис. 21.4 приведена диаграмма  $p-i$  для реальной одноступенчатой компрессионной холодильной машины. В целях

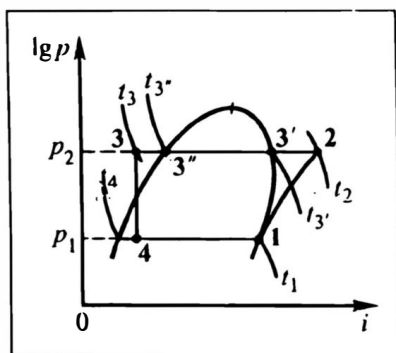


Рис.21.4. Диаграмма  $p-i$ . К расчету реальной одноступенчатой паровой компрессионной холодильной машины

иллюстрации на диаграмме показан ход температурных кривых — они необходимы при построении цикла.

Располагая входной и выходной температурами хладагента  $t_{в'}$  и  $t_{в''}$ , принимают температуры рабочего тела  $T_3$  и  $T_3'$  несколько выше (на 5–10 °С); тогда известен уровень давления  $p_2$ . Зная необ-

ходимую конечную температуру охлаждаемой среды  $t_0''$ , устанавливают температуру конденсации рабочего тела  $T_4 = T_1$  ниже на 5–10 °С; тогда известно давление  $p_1$ . Далее из точки 1 (на пересечении горизонтали  $p_1$  с линией сухого насыщенного пара) проводят адиабату сжатия до горизонтали  $p_2$  (сетка линий  $s = \text{const}$  есть на диаграмме  $p-i$ ). Точку 3 находят на линии  $p_2$  по температуре переохлаждения РТ. Из этой точки по вертикальной прямой  $i = \text{const}$  строят процесс в дроссельном вентиле.

Стадии цикла:

1—2 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) сжатие от  $p_1$  до  $p_2$ ;

2—3' — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение перегретого пара;

3'—3'' — изобарическая ( $p_2 = \text{const}$ ) и изотермическая ( $T = \text{const}$ ) конденсация РТ;

3''—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) переохлаждение конденсата;

3—4 — изоэнтальпическое ( $i = \text{const}$ ) дросселирование с падением давления от  $p_2$  до  $p_1$ ;

4—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) и изотермическое ( $T_4 = T_1 = \text{const}$ ) испарение РТ.

Заметим: цикл замкнут по РТ.

В диаграмме  $p-i$  характерные удельные (на 1 кг РТ) величины, необходимые для технологических расчетов, выражаются следующим образом:

— удельная холодопроизводительность цикла

$$q_0 = i_1 - i_4; \quad (\text{в})$$

— удельная адиабатическая работа сжатия РТ в компрессоре

$$l_{\text{ад}} = i_2 - i_1; \quad (\text{г})$$

— удельная теплота охлаждения перегретых паров РТ, их конденсации и переохлаждения полученной жидкости

$$q_x = i_2 - i_3. \quad (\text{д})$$

В задачу технологического расчета входит определение потока РТ и затрат энергии. При этом в качестве расчетной базы задается производительность по охлаждаемой среде  $G_0$  и ее начальная  $t_0'$  и конечная  $t_0''$  температуры.

Первоначально получают **холодопроизводительность** цикла  $Q_0$  — поток теплоты, отбираемой в единицу времени от охлаждаемой среды. С этой целью составляют тепловой баланс для контура  $K_1$  (см. рис. 21.3, а):

$$G_0 c_0 t_0' - G_0 c_0 t_0'' - Q_0 = 0,$$

где  $c_0$  — теплоемкость охлаждаемой среды. Отсюда:

$$Q_0 = G_0 c_0 (t_0' - t_0''). \quad (21.1)$$

Если охлаждаемая среда должна быть сконденсирована, то очевидно:

$$Q_0 = G_0 r_0, \quad (21.1a)$$

где  $r_0$  — теплота конденсации охлаждаемой среды.

Зная теперь требуемый расход холода  $Q_0$  и параметры цикла, можно определить **поток  $G$  циркулирующего в цикле РТ** — из теплового баланса для контура  $K_2$  (см. рис. 21.3, а):

$$G i_4 + Q_0 - G i_1 = 0;$$

отсюда, имея в виду, что  $i_1 - i_4 = q_0$ , получаем:

$$G = \frac{Q_0}{i_1 - i_4} = \frac{Q_0}{q_0}. \quad (21.2)$$

**Расход теплоты в холодильнике-конденсаторе  $Q_x$**  найдем из теплового баланса для контура  $K_1$  (см. рис. 21.1, а):

$$G i_2 - Q_x - G i_3 = 0,$$

откуда

$$Q_x = G(i_2 - i_3). \quad (21.3)$$

**Расход охлаждающей среды в холодильнике-конденсаторе** (при известных температурах ее входа  $t_b'$ , выхода  $t_b''$  и теплоемкости  $c_b$ ) определим на основании теплового баланса для контура  $K_2$  (см. рис. 21.1, а):

$$G_b c_b t_b' + Q_x - G_b c_b t_b'' = 0.$$

Подставив  $Q_x$  из (21.3), получим:

$$G_b = \frac{G(i_2 - i_3)}{c_b(t_b'' - t_b')}. \quad (21.4)$$

**Мощность компрессора** (при известных КПД — адиабатическом  $\eta_{ад}$  и механическом  $\eta_{м}$ ) найдем по известной (см. разд.

4.2 и 4.3.7) формуле:

$$N = \frac{Gl_{\text{ад}}}{\eta_{\text{ад}} \eta_{\text{м}}}, \quad (21.5)$$

причем адиабатический КПД ( $\eta_{\text{ад}} < 1$ ) позволяет учесть отклонение реального (политропического) процесса сжатия РТ в компрессоре от адиабатического.

Последнюю формулу удобно использовать в модифицированном виде. Заменим в (21.5)  $G$  по (21.2) через  $Q_0/q_0$ :

$$N = \frac{Q_0 l_{\text{ад}}}{q_0 \eta_{\text{ад}} \eta_{\text{м}}};$$

вместо  $q_0/l_{\text{ад}}$  по (а) запишем  $\epsilon_x$ ; тогда

$$N = \frac{Q_0}{\epsilon_x \eta_{\text{ад}} \eta_{\text{м}}}. \quad (21.6)$$

Здесь  $\epsilon_x$ , разумеется, определяют не из формулы (б) для идеального процесса, а из общей формулы (а).

Достаточно большой разности температур верхнего и нижнего источников  $T_2 - T_1 = \Delta T$  сопутствует большая результирующая степень сжатия в компрессоре  $p_2/p_1$  (подчас недопустимая по объемному КПД и температуре на выходе пара из компрессора — см. разд. 4.3.4); здесь  $p_2$  отвечает температуре  $T_2$ , а  $p_1$  — температуре  $T_1$ . Поставим вопрос: можно ли для реализации заданного диапазона  $\Delta T$  подбором рабочего тела обеспечить умеренную степень сжатия?

Для ответа на этот вопрос выполним оценочный анализ. Связь давления (упругости паров)  $p$  с температурой  $T$  описывается уравнением Клаузиуса—Клапейрона\*, интегрирование которого в предположении о постоянстве теплоты парообразования  $r$  приводит к выражению

$$\ln p = A - \frac{r}{R_y T}. \quad (е)$$

*Мольные* теплоты парообразования  $r$  примерно одинаковы для различных веществ (см. разд. 12.6); значит, частное от деления  $r$  на универсальную газовую постоянную  $R_y$  тоже одинаково для разных рабочих тел. Величина  $A$  определяет различие температурных уровней для разных РТ.

Пусть потребителю холода требуется обеспечить некоторый температурный диапазон  $\Delta T$  на определенном уровне температур  $T_1$  и  $T_2$ . Для этих уровней, согласно (е), имеем:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{r}{R_y} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{r}{R_y} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}. \quad (ж)$$

---

\* См. [3, 9].

Отсюда следует, что при заданном  $\Delta T$  по (ж) для разных РТ будут одинаковыми степени сжатия  $p_2/p_1$  (хотя сами значения  $p_2$  и  $p_1$  могут быть разными — в зависимости от свойств РТ). Следовательно, одинаковыми будут и удельные (на 1 моль РТ) затраты энергии на сжатие. Одновременно при равенстве мольных теплот парообразования  $r$  удельные (здесь — мольные) холодопроизводительности  $q_0$  для разных РТ тоже будут примерно одинаковыми. Это означает, что существенного выигрыша в  $\varepsilon_x = q_0/l_{ад}$  за счет подбора РТ получить не удастся. Но подбором РТ можно воздействовать на уровни температурных диапазонов  $\Delta T$ , смещая их вверх или вниз по температурной шкале, или предотвратить, например, замерзание РТ.

Общий вывод из приведенной выше количественной оценки: требуемому в некоторых производствах расширению температурного диапазона  $\Delta T$  сопутствует неизбежное повышение степени сжатия  $p_2/p_1$ , почти одинаковое для любого применяемого РТ. Поэтому для увеличения  $\Delta T$ , сопровождающегося неприемлемым повышением степени сжатия паров в компрессоре, недостаточно подобрать РТ с подходящими свойствами; здесь придется идти на изменение схемы (цикла) паровой компрессионной холодильной машины. Но прежде чем перейти к анализу работы таких машин, кратко рассмотрим одноступенчатую компрессионную холодильную машину, в которой в качестве РТ циркулирует неконденсирующийся газ.

### 21.2.3. О воздушной компрессионной холодильной машине

Двухфазные (жидкость—пар) циклы, как показано в предыдущих разделах, исключают по техническим соображениям применение детандеров, уменьшающих общие затраты энергии. Детандеры применяют лишь в однофазных газовых циклах. Примером такого процесса в области умеренного холода является воздушная компрессионная холодильная машина, призванная использовать доступное и дешевое рабочее тело — воздух — и вернуть в цикл энергию расширяющегося в детандере газа. Эта машина отличается от парокомпрессионных тем, что РТ в рабочем цикле не конденсируется и не испаряется.

Схема цикла и его изображение в диаграмме  $T-s$  представлены на рис. 21.5. В схеме на рис. 21.5, а вместо холодильника-конденсатора и испарителя (см. рис. 21.3, а) функционируют два теплообменника — холодильник Х и нагреватель Н. Воздух (поток I) сжимается компрессором К (условно — адиабатически) от  $p_1$  до  $p_2$ , температура его повышается от  $T_1$  до  $T_2$  (рис. 21.5, б). Далее он изобарически (при давлении  $p_2 = \text{const}$ ) охлаждается (скажем, холодной водой — поток III) в холодильнике Х до температуры  $T_3$ . Сжатый и охлажденный воздух расширяется в детандере Д, при этом его давление падает до

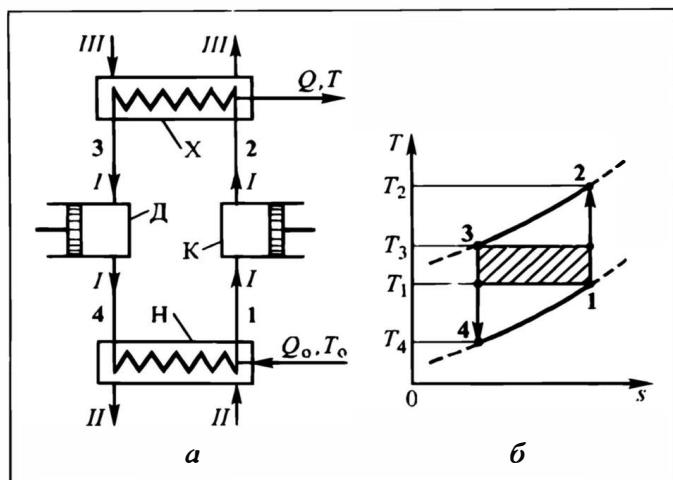


Рис. 21.5. Воздушная компрессионная холодильная машина:  
 а — принципиальная схема, б — диаграмма  $T-s$ ;  
 I — воздух, II — охлаждаемая среда, III — охлаждающая среда;  
 X — холодильник, Н — нагреватель, К — компрессор, Д — детандер

$p_1$ , а температура снижается до  $T_4$ . Из детандера охлажденный газ поступает в теплообменник Н, где изобарически ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревается до  $T_1$ , отнимая теплоту у потока II — целевой охлаждаемой среды. Стадии цикла по рабочему телу:

- 1—2 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) расширение;
- 2—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение;
- 3—4 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) расширение;
- 4—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревание.

Таким образом, в воздушном цикле изобары—изотермы конденсации и испарения РТ (рис. 21.2, б) заменены *изобарами* охлаждения сжатого и нагревания расширившегося воздуха при давлениях  $p_1$  и  $p_2$  (рис. 21.5, б).

Холодильный коэффициент воздушного цикла  $\varepsilon_x^B$  определяется по общей формуле (а). Обозначим массовую удельную теплоемкость воздуха —  $c_p$  (она мало меняется с изменением давления и температуры). Удельная теплота, получаемая РТ в нагревателе Н, равна  $q_0 = c_p(T_1 - T_4)$ . Удельная теплота, отнимаемая от РТ в холодильнике X, составляет  $q_x = c_p(T_2 - T_3)$ . Наконец, удельные затраты энергии  $l_{ад} = q_x - q_0$ . Тогда для воздушной холодильной машины:

$$\varepsilon_x^B = \frac{q_0}{l_{ад}} = \frac{c_p(T_1 - T_4)}{c_p(T_2 - T_3) - c_p(T_1 - T_4)}. \quad (e)$$

Холодильный коэффициент газового цикла удобно выражать через давления  $p_1$  и  $p_2$ . С этой целью преобразуем знаменатель выражения (е):

$$\varepsilon_x^B = \frac{c_p(T_1 - T_4)}{c_p[(T_2 - T_1) - (T_3 - T_4)]} = \frac{T_1 - T_4}{T_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) - T_4\left(\frac{T_3}{T_4} - 1\right)}. \quad (ж)$$

Согласно формуле (4.7), учитывая, что здесь  $T_i$  — абсолютные температуры газа (воздуха), имеем:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T_4}; \quad (3)$$

здесь  $k$  — показатель адиабаты; тогда (ж) преобразуется к виду:

$$\varepsilon_x^B = \frac{T_1 - T_4}{T_1 \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] - T_4 \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]} = \frac{1}{\left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}. \quad (и)$$

Если произвести обратную замену по (3), то приходим к выражению:

$$\varepsilon_x^B = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad (к)$$

формально (только!) совпадающему с (б) для обратного идеального цикла Карно, в котором  $T_1 = T_H$  и  $T_2 = T_B$ . Однако для идеального цикла в действительности  $T_H = T_1 = T_4 = \text{const}$  и  $T_B = T_2 = T_3 = \text{const}$ . При этом в воздушной машине температурный уровень РТ определяется (по условиям теплообмена с охлаждаемой и охлаждающей средами) конечными температурами  $T_1$  и  $T_3$  — на выходе РТ из теплообменных аппаратов Н и Х соответственно. Естественно,  $T_4 < T_1$ , а  $T_2 > T_3$ . Это означает, что в воздушном цикле средняя температура нижнего источника  $T_H < T_1$ , а средняя температура верхнего источника  $T_B > T_3$ . Согласно формуле (а), понижение  $T_H$  и повышение  $T_B$  приводят к уменьшению холодильного коэффициента. Поэтому  $\varepsilon_x^B$  получается значительно меньше, нежели  $\varepsilon_x$  для обратного цикла Карно.

Из изложенного выше следует, что воздушная холодильная машина энергетически значительно менее выгодна, чем идеальная; ее эффективность также ниже, чем у компрессионных машин, работающих по парожидкостным циклам.

Воздушная холодильная машина обладает и другими *недостатками*; основные из них:

- малые объемные теплоемкости и разности энтальпий воздуха, а следовательно, и малые тепловые потоки на единицу его объема в сочетании с небольшой его плотностью требуют больших объемных потоков РТ для обеспечения заданной холодопроизводительности  $Q_0$ , значит — больших затрат энергии и применения крупногабаритных компрессоров и другой аппаратуры;

- невысокая молярная масса воздуха затрудняет (хотя, конечно, и не исключает) использование высокопроизводительных турбокомпрессоров при степенях сжатия порядка 10 — см. разд. 4.5.3;

- низкие коэффициенты теплоотдачи для воздуха приводят к необходимости применения теплообменников (Х и Н) с весьма развитыми поверхностями.

В связи с указанными недостатками воздушных холодильных машин, несмотря на дешевизну и экологическую безопасность РТ, на практике применяют преимущественно двухфаз-

ные компрессионные циклы, т.е. используют холодильные установки с фазовыми переходами РТ типа жидкость—пар. Это не означает полного отказа от использования расширительных машин в газовых холодильных циклах, работающих в других диапазонах температур и давлений, — см. разд. 21.3.

#### 21.2.4. Двухступенчатая паровая компрессионная холодильная машина

Ряд технологических процессов требует достижения весьма низких температур охлаждаемой среды, а значит, и рабочего тела в испарителе цикла умеренного охлаждения. При этом температурный уровень в холодильнике-конденсаторе, определяемый температурами охлаждающего агента (воды, воздуха), остается прежним. В такой ситуации вслед за увеличением различия температур РТ в конденсаторе и испарителе будет расти и разница давлений в этих теплообменниках. Следовательно, будет повышаться (часто — весьма заметно) и необходимая степень сжатия РТ от давления в испарителе до давления в холодильнике-конденсаторе. Но работа с высокими степенями сжатия, как показано в разд. 4.3.4—4.3.5, приводит к недопустимым

- возрастанию температур газа в конце стадии сжатия;
- понижению объемного КПД компрессора, а с ним — к падению его производительности, значит, и всего цикла.

В этом случае, соответственно результатам оценочного анализа в конце разд. 21.2.2, целесообразно *изменить схему цикла*: перейти от одноступенчатых холодильных машин к многоступенчатым, реально чаще всего — к двухступенчатым, с охлаждением сжимаемого РТ между ступенями компрессора. Это позволяет уменьшить затраты энергии в холодильном цикле и повысить его общий холодильный коэффициент.

Кроме того, при уменьшении степени сжатия в каждой ступени компрессора возрастает его объемный КПД, а с ним — производительность цикла.

Применение двухступенчатых (в общем случае — многоступенчатых) компрессионных машин позволяет получать холод на двух разных температурных уровнях в одной машине. Эти температурные уровни соответствуют давлениям всасывания ступеней компрессора.

Пусть, например, цех располагает охлаждающей водой с начальной температурой  $t_{в'} = 20^\circ\text{C}$ , а конечная ее температура  $t_{в''} = 30 \div 35^\circ\text{C}$ ; требуется охладить среду № 1 до  $-40^\circ\text{C}$  и среду № 2 — до  $-5^\circ\text{C}$ . Тогда температура РТ на выходе из холодильника-конденсатора должна находиться на уровне  $40^\circ\text{C}$ , в испарителе для среды № 1 — на уровне  $-50^\circ\text{C}$ , а в испарителе для среды № 2 — на уровне  $-15^\circ\text{C}$ .

Схема двухступенчатой компрессионной холодильной машины приведена на рис. 21.6. При этом в рассматриваемой

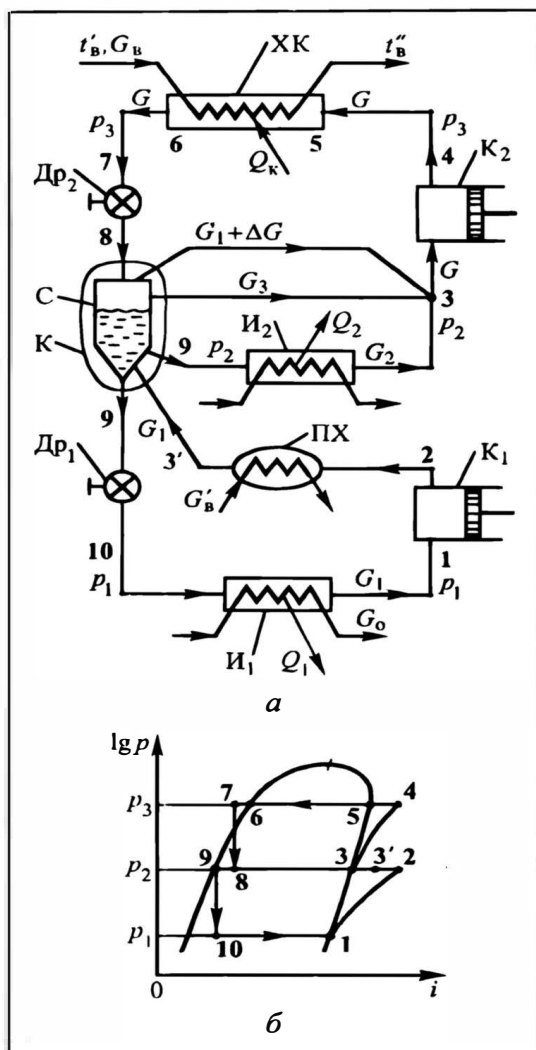


Рис. 21.6. Двухступенчатая паровая компрессионная холодильная машина с полным внутренним охлаждением:

*a* — принципиальная схема. *б* — диаграмма  $p-i$ ;

$K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая ступени компрессора;  $XK$  — холодильник-конденсатор;  $Др_1$ ,  $Др_2$  — дроссельные вентили;  $I_1$  и  $I_2$  — испарители первого и второго уровней холода;  $ПХ$  — промежуточный холодильник;  $C$  — сепаратор

схеме холод получают на двух уровнях: теплота от охлаждаемых сред забирается в испарителе  $I_1$  (среда № 1 с холодопроизводительностью  $Q_1$ ) и  $I_2$  (среда № 2;  $Q_2$ ).

Пары РТ при давлении  $p_1$  (поток  $G_1$ ) из испарителя  $I_1$  (состояние 1) поступают в первую ступень компрессора  $K_1$ , где

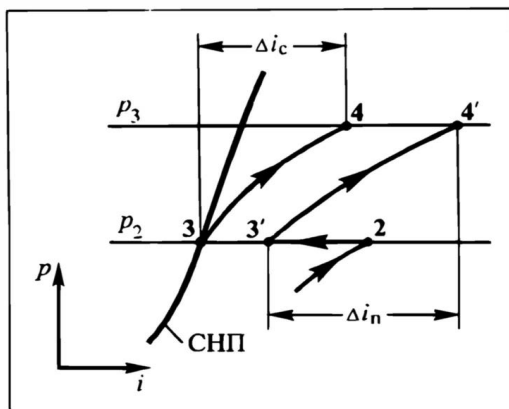


Рис. 21.7. Фрагмент диаграммы  $p-i$ . К расчету двухступенчатой машины умеренного охлаждения

сжимаются до промежуточного давления  $p_2$  (состояние 2). Далее они перед сжатием во второй ступени компрессора  $K_2$  должны быть охлаждены — предпочтительно до наиболее низкой возможной температуры, здесь — до состояния 3 сухого насыщенного пара. Обсудим такую возможность и сопутствующие ей аспекты, используя приведенный выше пример с конкретными (в числах) температурными уровнями.

На рис. 21.7 представлен фрагмент диаграммы  $p-i$  с кривой сухого насыщенного пара (СНП) и уровнями давлений  $p_2$  (после первой ступени компрессора  $K_1$ ) и  $p_3$  (после второй ступени компрессора  $K_2$ ). Состояние рабочего тела после первой ступени изображается точкой 2 в области перегретого пара. Изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение происходит по горизонтали — влево от точки 2, желательно до состояния 3 на линии сухого насыщенного пара. В этом случае удельная (на 1 кг РТ) адиабатическая работа сжатия 3—4 в  $K_2$  составит  $i_4 - i_3 = \Delta i_c$ . Если же охладить РТ удастся только до состояния 3' в области перегретого пара, то сжатие 3'—4' приведет к повышенным адиабатическим затратам энергии  $i_4' - i_3' = \Delta i_n > \Delta i_c$ . Дело в том, что при изобарическом удалении вправо от линии СНП адибаты идут все более полого, потому и затраты энергии на сжатие газа от  $p_2$  до  $p_3$  возрастают. Причина: по мере перемещения вправо по изобаре  $p_2$  увеличивается температура пара, а с ней и объем газа, засасываемого в ступень  $K_2$ . Поскольку компрессор — машина объемного действия, то рост засасываемого объема газа сопровождается увеличением энергии на его сжатие. Поэтому и следует стремиться к возможно большему охлаждению пара перед его сжатием в  $K_2$  (лучше бы — до состояния 3).

Привлечем приведенный выше числовой пример. Температура РТ в состоянии 2 после сжатия в  $K_1$  на практике обычно находится на уровне от 80 до 120 °С. Охлаждение РТ холодной водой или холодным воздухом в некотором промежуточном теплообменнике (холодильнике) возможно до температуры 30—40 °С, тогда как в числовом примере точке 3 отвечает температура РТ –15 °С. Иначе говоря, РТ после его охлаждения в холодильнике остается перегретым — в состоянии 3'. Если в  $K_2$  сжимается *перегретый* пар, то говорят о *двухступенчатой машине с неполным внутренним охлаждением*. Если удастся, используя внутренние возможности цикла, охладить РТ до состояния *сухого насыщенного* пара (точка 3), то говорят о *двухступенчатой машине с полным внутренним охлаждением*. Последняя отличается несколько более сложной схемой, но она экономичнее; поэтому при высокой холодопроизводительности ей отдают предпочтение. Ниже подробно будем рассматривать (продолжая описание схемы) машину с *полным внутренним охлаждением* (см. рис. 21.6, а).

К способу охлаждения РТ (после сжатия в  $K_1$ ) до состояния 3 вернемся позднее. Полный поток  $G$  сухого насыщенного пара сжимается во второй ступени компрессора  $K_2$  до давления  $p_3$  и направляется в холодильник-конденсатор, где пары охлаждаются, конденсируются и пересохлаждаются. Жидкое переохлажденное РТ дросселируется через дроссельный вентиль  $Dr_2$ ; при этом давление падает от  $p_3$  до  $p_2$ , и РТ попадает в область влажного пара — состояние 8. *Влажный пар* изобарически ( $p_2 = \text{const}$ ) разделяется в сепараторе С на *сухой насыщенный пар* (поток  $G_3$ ) и *кипящую жидкость*. Последнюю, в свою очередь, разделяют на два потока. Один ( $G_2$ ) поступает из сепаратора в верхний испаритель  $I_2$ , испаряется (до состояния 3), отнимая теплоту у охлаждаемой среды № 2, и пары направляются в компрессор  $K_2$ . Другой поток  $G_1$  дросселируется в дроссельном вентиле  $Dr_1$  до давления  $p_1$  и поступает в нижний испаритель  $I_1$ . Там этот поток, испаряясь, отводит теплоту от охлаждаемой среды № 1 — на более низком температурном уровне, чем в испарителе  $I_2$ , так как  $p_1 < p_2$ . Образовавшийся сухой насыщенный пар (состояние 1) засасывается в первую ступень компрессора  $K_1$ , где сжимается до давления  $p_2$ . Далее его по возможности охлаждают в промежуточном холодильнике ПХ (до состояния 3').

Чтобы замкнуть холодильный цикл, остается рассмотреть два вопроса. *Первый*: что происходит с паром, отделенным от жидкости в сепараторе С? Этот *сухой пар* уже получил теплоту парообразования и его нецелесообразно использовать для охлаждения среды № 2 в испарителе  $I_2$ . Поэтому его сразу направляют на всасывающую сторону компрессора  $K_2$  (как

правило, мимо испарителя  $I_2$ , чтобы не увеличивать габариты последнего). *Второй* вопрос: как охладить **перегретый пар** после компрессора  $K_1$  и промежуточного холодильника ПХ (состояние 3') до состояния 3 сухого насыщенного пара? Перегретый паровой поток  $G_1$  направляют в сепаратор С, где он барботирует через слой кипящего жидкого РТ; при этом пар отдает свою теплоту перегрева и охлаждается до состояния 3. Снятие теплоты перегрева происходит за счет испарения некоторого количества кипящей жидкости (поток  $\Delta G$ ); образовавшийся поток ( $G_1 + \Delta G$ ) сухого насыщенного пара присоединяется к потоку  $G_3$  и направляется на всасывание во вторую ступень компрессора  $K_2$ .

Важно: охлаждаемую среду № 2 нужных параметров можно получить и с помощью низкотемпературного РТ после его дросселирования в вентиле  $Dr_1$ . Однако тогда температура нижнего источника  $T_n$  для среды № 2 будет меньше, чем в рассматриваемой схеме — в испарителе  $I_2$  до дросселирования в  $Dr_1$ . В результате понизится холодильный коэффициент, т. е. холод для среды № 2 станет дороже (см. разд. 21.2.1). Разумеется, если в охлаждении среды № 2 (РТ при давлении  $p_2$ ) вообще нет необходимости, то испаритель  $I_2$  в схеме двухступенчатой холодильной машины отсутствует.

Паровой поток  $G$ , сжимаемый во второй ступени компрессора  $K_2$ , складывается из потоков:

- $G_1$  — после компрессора  $K_1$ ;
- $\Delta G$  — из испарившейся жидкости в сепараторе при снятии теплоты перегрева с потока  $G_1$ ;
- $G_3$  — при дросселировании переохлажденного РТ через вентиль  $Dr_2$ ;
- $G_2$  — после испарителя  $I_2$ .

На рис. 21.6, б цикл двухступенчатой холодильной машины с полным внутренним охлаждением изображен в диаграмме  $p-i$ :

1—2 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) сжатие от  $p_1$  до  $p_2$  потока  $G_1$  сухих паров РТ в первой ступени компрессора;

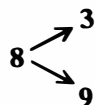
2—3' — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение потока  $G_1$  перегретого РТ в промежуточном холодильнике;

3'—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение потока  $G_1$  перегретого РТ с одновременным испарением части ( $\Delta G$ ) жидкости в сепараторе и получением сухого насыщенного пара (поток  $G_1 + \Delta G$ );

3—4 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) сжатие от  $p_2$  до  $p_3$  потока  $G$  сухих паров РТ во второй ступени компрессора;

4—7 — изобарические ( $p_3 = \text{const}$ ) процессы с потоком  $G$  в холодильнике-конденсаторе: 4—5 — охлаждение перегретых паров РТ, 5—6 — изотермическая ( $T = \text{const}$ ) конденсация паров, 6—7 — переохлаждение жидкого РТ;

7—8 — дросселирование ( $i = \text{const}$ ) переохлажденного жидкого потока  $G$  в вентиле  $\text{Др}_2$  с падением давления от  $p_3$  до  $p_2$ ;


 — изобарическая ( $p_2 = \text{const}$ ) и изотермическая ( $T =$

$= \text{const}$ ) сепарация на паровую (точка 3, поток  $G_3$ ) и жидкую (точка 9) фазы;

9—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) и изотермическое ( $T = \text{const}$ ) испарение жидкостного потока  $G_2$  в испарителе  $\text{И}_2$ ;

9—10 — дросселирование ( $i = \text{const}$ ) жидкостного потока  $G_1$  в вентиле  $\text{Др}_1$  с падением давления от  $p_2$  до  $p_1$ ;

10—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) и изотермическое ( $T = \text{const}$ ) испарение потока  $G_1$  в испарителе  $\text{И}_1$ .

Заметим: жидкостный поток в состоянии 9 (перед дросселированием в вентиле  $\text{Др}_1$ ) не переохлаждает — *нечем*.

При расчете двухступенчатой холодильной машины с полным внутренним охлаждением по диаграмме  $p$ — $i$  отсчитывают энтальпии характерных состояний РТ (они обусловлены свойствами выбранного РТ). Значения  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  известны, так как заданы соответствующие температурные уровни. Холодопроизводительности  $Q_1$  и  $Q_2$  диктуются потребителями холода и рассчитываются исходя из потоков охлаждаемых сред и диапазонов изменения их температур (см. разд. 21.2.2). Определению подлежат потоки РТ в различных точках цикла (значит, и производительности ступеней компрессора), мощности на первой и второй ступенях компрессора, расходы охлаждающей среды (чаще всего — воды) в холодильниках.

Потоки РТ определяются из тепловых балансов, аналогичных рассмотренным в разд. 21.2.2. Не повторяя детально все стадии анализа, приведем результаты — там, где они очевидны:

$$G_1 = \frac{Q_1}{i_1 - i_{10}}; \quad (21.8) \quad G_2 = \frac{Q_2}{i_3 - i_9}. \quad (21.9)$$

Поток  $\Delta G$  найдем из теплового баланса для стадии отвода теплоты перегрева потока  $G_1$  за счет испарения  $\Delta G$  кипящей жидкости в сепараторе; запишем баланс сразу в форме  $\text{Пр} = \text{Ух}$ :

$$G_1(i_{3'} - i_3) = \Delta G(i_3 - i_9),$$

откуда

$$\Delta G = G_1 \frac{i_{3'} - i_3}{i_3 - i_9}. \quad (21.10)$$

С целью отыскания остальных потоков РТ тепловые балансы дополним материальными. Применительно к контуру К, показанному на рис. 21.6, а, который охватывает

сепаратор, имеем:

$$G + G_1 - G_1 - G_1 - \Delta G - G_3 - G_2 = 0. \quad (\text{н})$$

Для дальнейших преобразований целесообразно ввести понятие о **степени сухости**  $X$  влажного пара, понимая под ней долю сухого пара в его смеси с кипящей жидкостью. На линии кипящей жидкости  $X = 0$ , на линии сухого насыщенного пара  $X = 1$ . При полной адиабатической сепарации 1 кг влажного пара (состояние 8 на рис. 21.8, б) получается  $X$  кг сухого насыщенного пара (состояние 3) и  $(1 - X)$  кг кипящей жидкости (состояние 9); разность  $1 - X$  иногда называют **степенью влажности**. Тепловой баланс **стадии сепарации** запишется:

$$1 \cdot i_8 - X \cdot i_3 - (1 - X) \cdot i_9 = 0;$$

отсюда

$$X = \frac{i_8 - i_9}{i_3 - i_9}, \quad (\text{о})$$

что отвечает правилу рычага II рода с опорой в точке 9.

Понятие о степени сухости позволяет найти **поток пара**  $G_3$  после **дресселирования потока**  $G$  в вентиле Др<sub>2</sub> от  $p_3$  до  $p_2$ :

$$G_3 = GX. \quad (21.11)$$

Заменим теперь в (н)  $G_3$  по (21.11) и найдем **полный поток**  $G$  рабочего тела (производительность второй ступени компрессора):

$$G = \frac{G_1 + \Delta G + G_2}{1 - X}. \quad (21.12)$$

Заметим, что формулу (21.12) можно получить проще, оперируя долей кипящей жидкости  $1 - X$  после дресселирования в вентиле Др<sub>2</sub>. **Общий поток жидкости после сепаратора** (с учетом необходимого для испарения при снятии теплоты перегрева с потока  $G_1$ ) равен  $G_1 + \Delta G + G_2$ . Тогда

$$G(1 - X) = G_2 + G_1 + \Delta G,$$

откуда прямо следует выражение (21.12).

**Расход охлаждающей воды** в холодильнике-конденсаторе рассчитывается идентично рассмотренному в разд. 21.2.2 — см. формулу (21.4):

$$G_B = \frac{G(i_4 - i_7)}{c_B(t_B'' - t_B')}. \quad (21.13)$$

**Расход охлаждающей воды в промежуточном холодильнике** определяется по сходной формуле, но базируется, естественно, на потоке  $G_1$  и присущей ему разности энтальпий:

$$G_B' = \frac{G_1(i_2 - i_3')}{c_B(t_B'' - t_B')}. \quad (21.14)$$

Заметим: значения входных температур  $t'_в$ , как правило, одинаковы для разных холодильников машины; значения выходных температур  $t''_в$  могут несколько различаться.

Мощность компрессора составляет (см. разд. 4.2 и 4.3.7):

— для ступени низкого давления  $K_1$

$$N_1 = \frac{G_1(i_2 - i_1)}{\eta_{ад} \eta_m}; \quad (21.15)$$

— для ступени высокого давления  $K_2$

$$N_2 = \frac{G(i_4 - i_3)}{\eta_{ад} \eta_m}. \quad (21.16)$$

Общий холодильный коэффициент (для двухступенчатых процессов он носит условный характер и используется для сопоставления разных циклов) запишем на основе *полных холодопроизводительностей и затрат энергии*:

$$\epsilon_x = \frac{Q_1 + Q_2}{(N_1) + (N_2)} = \frac{G_1(i_1 - i_{10}) + G_2(i_3 - i_9)}{G_1(i_2 - i_1) + G(i_4 - i_3)}. \quad (п)$$

Двухступенчатая холодильная машина с *неполным внутренним охлаждением* используется преимущественно при невысоких холодопроизводительностях, когда повышенный расход энергии в определенной мере компенсируется большей простотой цикла. Схема этой машины (в упрощенном начертании) и диаграмма  $p-i$  представлены на рис. 21.8.

Основное отличие этого цикла от предыдущего заключается в том, что после промежуточного холодильника газообразное (перегретые пары) рабочее тело (состояние 3') не направляют в сепаратор для охлаждения до состояния 3'' сухого насыщенного пара. Поток  $G_1$  перегретых паров РТ смешивают с потоками сухого насыщенного пара  $G_2$  и  $G_3$ , получаемыми в испарителе  $I_2$  и после дросселирования жидкости (в вентиле  $Др_2$ ) и сепарации. В результате получается поток  $G_1 + G_2 + G_3$  *перегретого* пара в состоянии 3, причем положение точки 3 определяется из теплового баланса для стадий изобарического ( $p_2 = \text{const}$ ) смешения упомянутых потоков. Перегретый пар сжимается во второй ступени компрессора  $K_2$  — адиабата 3—4. Удельные затраты энергии на сжатие здесь меньше, нежели при сжатии исходного перегретого пара (штриховая линия 3'—4' на рис. 21.8, б), но все же больше, чем при сжатии сухого насыщенного пара (штриховая линия 3''—4''), — см. также рис. 21.7 и пояснения к нему.

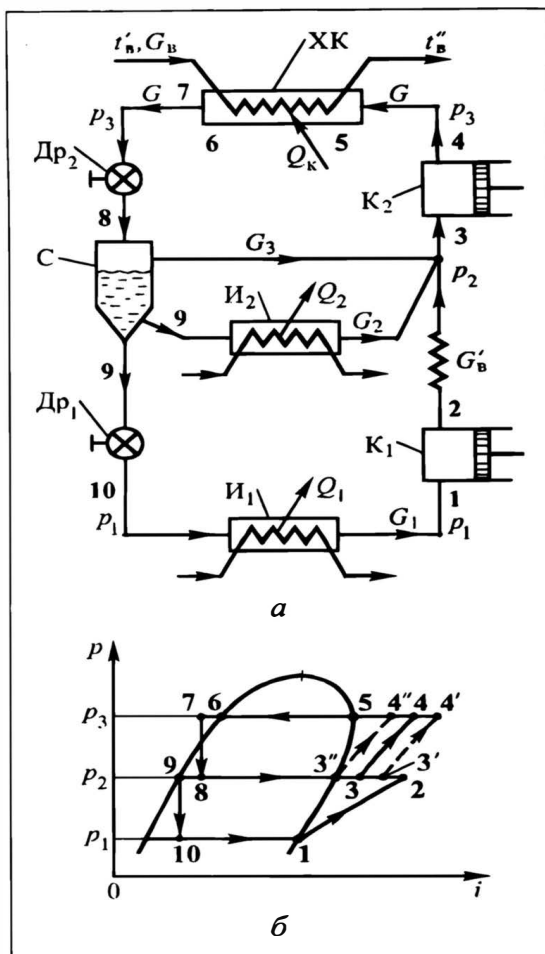


Рис.21.8. Двухступенчатая холодильная машина с неполным внутренним охлаждением:

*а* — принципиальная схема. *б* — диаграмма  $p-i$

К достоинствам цикла следует отнести отсутствие испарения части рабочего тела  $\Delta G$ , так как перегретый поток  $G_1$  вообще не попадает в сепаратор.

Расчет цикла принципиально не отличается от приведенного для машин с полным внутренним охлаждением.

### 21.2.5. Абсорбционная холодильная машина

В абсорбционной холодильной машине холод получается за счет использования теплоты *невысокого потенциала*, тогда как в компрессионной холодильной машине — за счет затрат механической энергии.

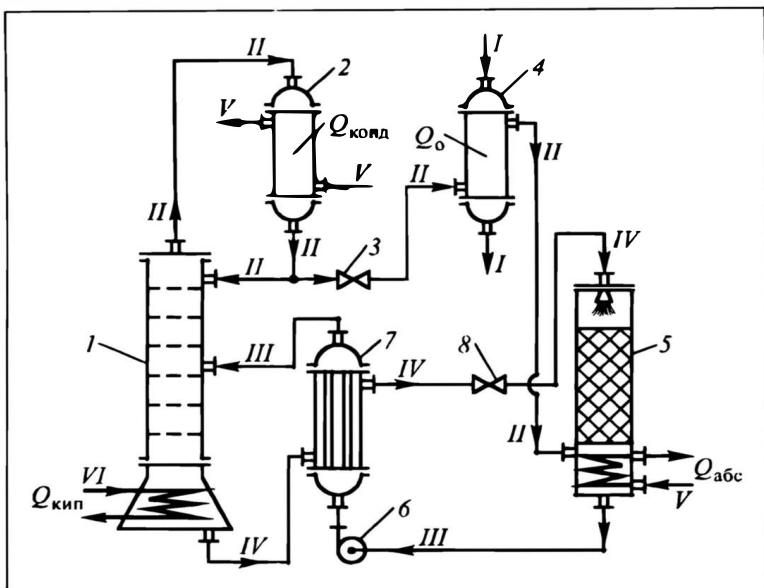


Рис. 21.9. Абсорбционная холодильная машина:

1 — колонна с кипятильником, 2 — конденсатор, 3, 8 — дроссельные вентили; 4 — испаритель, 5 — абсорбер, 6 — насос, 7 — теплообменник;

I — охлаждаемая среда, II — аммиак, III — водно-аммиачный раствор, IV — разбавленный раствор аммиака в воде, V — охлаждающая вода, VI — греющий пар

Принцип действия абсорбционной холодильной машины основан на поглощении паров РТ каким-либо абсорбентом при невысоком давлении  $p_n$  в абсорбере и последующем выделении их в генераторе при достаточно высоком давлении  $p_v$ . Иными словами, сжатие паров РТ в компрессоре заменено в абсорбционной холодильной установке выделением (десорбцией) и концентрированием паров РТ из смеси абсорбентом — с получением этих паров под избыточным давлением.

Наибольшее применение для получения холода на уровне  $-10 \div -30^\circ\text{C}$  находят водно-аммиачные абсорбционные установки, в которых рабочими телами служат аммиак и его водные растворы разной концентрации.

Аммиак активно абсорбируется водой: при комнатной температуре в единице объема воды растворяется свыше 1000 объемов парообразного аммиака. Абсорбция аммиака сопровождается значительным выделением теплоты.

Схема абсорбционной холодильной машины показана на рис. 21.9. Генератором аммиака (потoki II) является куб 1, снабженный кипятильником и колонной (тарельчатой или насадочной). В кубе происходит десорбция аммиака (из водно-аммиачного раствора — поток III), в колонне — более тщательная его очистка от примеси воды.

Газообразный аммиак с концентрацией, превышающей 99%  $\text{NH}_3$ , при высоком давлении  $p_v$  (на уровне 0,5—1,5 МПа) поступает в конденсатор 2. Там аммиак конденсируется при относительно высокой температуре, отдавая теплоту парообразования и абсорбции охлажденной воде (поток  $I$ ). Небольшая часть сжиженного аммиака возвращается на орошение в колонну, основная же часть — дросселируется в дроссельном вентиле 3, где давление падает до  $p_n$ . При этом давлении аммиак испаряется в испарителе 4, воспринимая теплоту на низком температурном уровне от потока  $I$  охлаждаемой среды. Далее газообразный аммиак направляется в абсорбер 5, где при охлаждении (отводе теплоты конденсации и абсорбции) он поглощается водой (поток  $IV$ ) с образованием концентрированного раствора (поток  $III$ ) —  $\approx 50\% \text{NH}_3$ .

Полученный раствор (поток  $III$ ) через теплообменник 7 насосом 6 питает колонну 1. Там в результате подвода теплоты в кипятильник куба (греющим паром невысокого давления или другим теплоносителем — поток  $VI$ ) большая часть аммиака испаряется и в виде пара направляется в конденсатор 2. Обедненный водно-аммиачный раствор с концентрацией  $\text{NH}_3$  на уровне  $\approx 20\%$  уходит (поток  $IV$ ) из кипятильника через теплообменник 7 и дроссельный вентиль 8 в абсорбер 5, где используется в качестве абсорбента для поглощения газообразного аммиака. Заметим: здесь в принципе можно было бы обойтись и без теплообменника 7, но он выполняет роль рекуператора теплоты, повышая экономичность цикла.

Таким образом, в рассматриваемой схеме роль компрессора выполняет агрегат, включающий в себя кипятильник, абсорбер и насос; иногда этот агрегат именуют **термохимическим компрессором**.

Цикл абсорбционной холодильной машины в диаграммах состояния обычно не изображают, поскольку на разных участках установки циркулируют *различные рабочие тела* — газообразный аммиак и его водные растворы.

Расчет абсорбционной холодильной машины\* исходит из **холодопроизводительности**  $Q_0$ , определяемой (см. разд. 21.2.2) по потоку и теплоемкости охлаждаемой среды. База расчета — материальные и тепловые балансы отдельных аппаратов. Энергетическая эффективность цикла абсорбционной холодильной установки оценивается холодильным коэффициентом  $\varepsilon_x'$  (его еще называют **тепловым коэффициентом**) — в общем это аналог  $\varepsilon_x$ . Величина  $\varepsilon_x'$  определяется отношением:

$$\varepsilon_x' = Q_0 / Q_k, \quad (p)$$

где  $Q_k$  — теплота, подведенная в кипятильнике генератора аммиака.

---

\* Подробнее см. [3, 8, 10, 11, 17].

Более строго — в знаменателе ( $p$ ) следует добавить затраты энергии на работу насоса б.

Величина  $\varepsilon_x'$  абсорбционной холодильной машины находится на уровне 0,4—0,7, т.е. в несколько раз ниже, чем  $\varepsilon_x$  для компрессионных машин — это считают основным недостатком абсорбционных холодильных машин по сравнению с компрессионными\*. К недостаткам абсорбционных холодильных машин следует отнести также большие капитальные затраты (повышенную металлоемкость).

Следует отметить, что приведенное сопоставление  $\varepsilon_x$  и  $\varepsilon_x'$  является не вполне правомерным, поскольку сравниваются разные виды энергии — электрическая (или механическая) и тепловая, а стоимость первой — выше. Правомернее проводить сопоставление по приведенному холодильному коэффициенту:

$$\varepsilon_x = Q_0 / Q_T,$$

где  $Q_T$  — расход подведенной в цикл теплоты.

Сопоставление по величине  $\varepsilon_x$  показывает, что в большинстве случаев и по этому параметру абсорбционная холодильная установка уступает компрессионной.

Использование абсорбционной холодильной машины становится выгодным при наличии "отбросных" источников теплоты низкого температурного потенциала (отходящих газов печных и котельных установок, вторичного пара и т.д.).

### 21.2.6. О некоторых других холодильных машинах умеренного охлаждения

Возможные способы получения умеренного холода не ограничиваются приведенными ранее. Ниже упомянуты некоторые другие схемы (циклы) холодильных установок. Более подробно их описание и расчет приводятся в учебной и специальной литературе\*\*.

**Каскадные циклы.** Они применяются для получения весьма низких температур охлаждаемой среды. В разд. 21.2.2 была продемонстрирована невозможность получения таких температур и значительных температурных перепадов  $\Delta T$  с сохранением умеренных степеней сжатия в компрессионных холодильных машинах, использующих какое-либо одно рабочее тело.

В каскадных холодильных циклах используются разные РТ с различными свойствами (строением молекул, упругостями паров или температурами кипения). Основная идея такого цикла: в теплообменнике одно РТ, кипящее при более низкой темпе-

---

\* См. [3, 5, 8, 9, 11].

\*\* См. [3, 6, 9, 11].

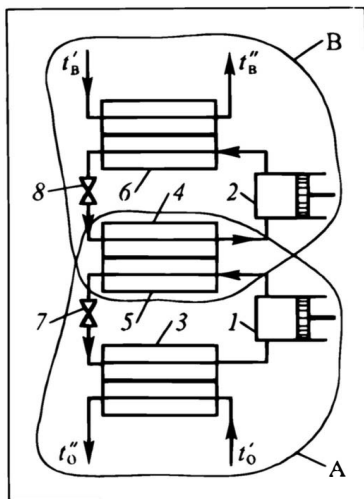


Рис. 21.10. Каскадная компрессионная холодильная машина;

1, 2 — компрессоры; 3, 4 — конденсаторы; 5, 6 — испарители; 7, 8 — дроссельные вентили

ратуре в зоне испарения, отнимает теплоту от другого РТ, охлаждающегося и конденсирующегося при более высокой температуре в зоне конденсации.

Каскадные циклы являются определенной альтернативой двухступенчатому циклу умеренного охлаждения, отличаясь в то же время большими возможностями в достижении низких температур (до  $-100^{\circ}\text{C}$ ).

Схема простейшей каскадной компрессионной машины приведена на рис. 21.10. Два одноступенчатых цикла А и В объединены общим теплообменником (испарителем 5) и холодильником (конденсатором 4). Аппараты и машины низкотемпературного цикла далее помечены нечетными цифрами, высокотемпературного цикла — четными. Каждый холодильный цикл состоит из компрессора (1, 2), конденсатора (3, 4), испарителя (5, 6) и дроссельного вентиля (7, 8).

В цикле А применяется рабочее тело № 1, в цикле В — рабочее тело № 2. Теплообмен между ними происходит в теплообменнике 4—5: испаряющееся (кипящее) РТ2 служит охлаждающей средой для конденсирующегося (охлаждающегося, переохлаждающегося) РТ1. В конденсаторе 4 РТ2 отдает теплоту (конденсируется, охлаждается, переохлаждается) холодной водой или холодным воздухом. В испарителе 5 кипящее РТ1 забирает теплоту от охлаждаемой среды.

Каждый цикл работает с умеренной степенью сжатия и позволяет реализовать свой перепад температур  $\Delta T_A$  и  $\Delta T_B$ . Результирующий перепад температур  $\Delta T < \Delta T_A + \Delta T_B$ , поскольку часть температурного напора затрачивается в испарителе-конденсаторе 3 для обеспечения теплового потока от РТ1 к РТ2. Однако в целом в каскадном цикле  $\Delta T > \Delta T_A, \Delta T_B$ , что позволяет обеспечить весьма низкие температуры охлаждаемой среды. Разумеется, возможна организация и большего числа каскадов.

**Недостаток** каскадного цикла состоит в увеличении количества действующих машин и аппаратов.

Совсем коротко остановимся на некоторых других холодильных циклах.

**Пароэжекторная холодильная машина.** Работа такой машины основана на эффекте понижения температуры при самоиспарении воды, используемой в качестве РТ.

Для получения насыщенного водяного пара в области достаточно низких температур необходимо создание очень низких давлений (порядка 100 Па). С такими давлениями не работают обычные поршневые компрессоры: большие удельные объемы водяного пара потребовали бы огромных размеров компрессора и больших затрат энергии. Поэтому компрессоры в цикле заменяют **проточными пароструйными эжекторами**. Происходящее при дросселировании сжатого в эжекторе влажного пара *частичное самоиспарение* воды сопровождается понижением температуры (см. разд. 9.3).

Пароэжекторные холодильные установки, позволяющие получить охлаждаемую среду с температурой 4—5 °С, применяются для охлаждения водных растворов солей в процессах кристаллизации, а также при кондиционировании воздуха в помещениях.

Основное *достоинство* метода — дешевое, доступное и экологически чистое РТ. Основной *недостаток* — большой расход охлаждающей воды в конденсаторе: наряду с эжектируемым паром, являющимся РТ, необходимо еще конденсировать эжектирующий пар, подводимый к эжектору.

**Вихревые трубы.** В них, располагая исходным газом определенной температуры, получают потоки газов с *разными* конечными температурами. Сжатый газ, тангенциально введенный в гладкостенную трубу с большой скоростью (до 200 — 400 м/с), перемещается по ней одновременно винтовым и осевым движением. В результате сложных термодинамических явлений пристеночные (закрученные) слои газового потока забирают теплоту от поступательно движущихся приосевых слоев. При этом первые — нагреваются, а вторые — охлаждаются (в сравнении с температурой исходного потока). Горячие и холодные потоки выводятся отдельно: холодный поток используется непосредственно для понижения температуры иной охлаждаемой среды.

Вихревые трубы применяются при кратковременных работах, при получении холода в малых количествах, при наличии даровых природных источников сжатого газа. Основной *недостаток* метода — невысокая термодинамическая эффективность.

**Термоэлектрические холодильные установки.** Они состоят из последовательно соединенных элементов — полупроводников дырочной и электронной проводимости, зажатых в электропроводящих коммутирующих пластинах. При прохождении постоянного электрического тока по этой термоэлектрической

батареи на коммутирующих пластинах возникает разность температур  $\Delta T$ , причем на одних пластинах температура повышается, на других — понижается. Величина  $\Delta T$  зависит от числа полупроводниковых элементов в батарее. В термоэлектрических батареях достигается  $\Delta T$  до нескольких десятков градусов. Эти установки обычно применяются в широком температурном диапазоне — вплоть до области температур порядка  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Достоинство* термоэлектрических холодильных установок — компактность, *недостаток* — низкий холодильный коэффициент.

### 21.2.7. Рабочие тела, охлаждающие и охлаждаемые среды, промежуточные хладоагенты

В литературе применяют различные термины для обозначения веществ, циркулирующих в рабочем контуре холодильной машины, и внешних теплоносителей. Это не способствует ясности изложения, зачастую приводит к путанице и даже к разночтению. В целях большей однозначности понятий, используемых в данной главе, *еще раз* специально акцентируем внимание на принятой терминологии.

Теплоноситель, *циркулирующий* в цикле, именуется **рабочим телом** (РТ). Теплоноситель, *отбирающий теплоту* у РТ в холодильниках и конденсаторах, будем называть **охлаждающей средой** или **хладоагентом**. *Целевой поток*, подлежащий охлаждению и отдающий теплоту (в испарителях, в холодильниках), назовем **охлаждаемой средой** — это потребитель холода.

**Рабочие тела**\*. От свойств РТ зависят тип холодильной машины, ее размеры, конструкционные материалы, условия работы, наконец, — величина холодильного коэффициента для реального цикла.

К РТ предъявляется ряд требований:

- достаточно низкая температура замерзания (в противном случае ограничены пределы применения РТ);
- малый удельный объем паров при рабочих условиях (это позволяет уменьшить габариты некоторых узлов холодильной машины, а значит, и стоимость аппаратуры);
- высокие значения коэффициентов теплоотдачи (приводит к уменьшению теплообменных поверхностей испарителей, конденсаторов и прочих теплообменников);
- умеренное давление при конденсации паров (чтобы избежать удорожания аппаратуры при высоких давлениях);
- давление кипящего РТ в испарителе должно (желательно!) превышать атмосферное: легче предотвратить утечку, чем под-

---

\* Весьма детальные сведения о различных рабочих телах и влиянии их на ход холодильных процессов приведены в [3, 9, 11, 16, 17].

сос воздуха извне (это — ухудшение теплопередачи в конденсаторе и испарителе, внесение в систему воздуха, а с ним — и водяных паров, повышение рабочего давления, иногда — образование взрывоопасных смесей РТ и воздуха).

Специально остановимся на часто формулируемом требовании\* : *большая теплота парообразования РТ для уменьшения его расхода и затрат энергии на сжатие в компрессоре*. Выполнение этого "очевидного" требования чаще всего не приводит к существенной экономической выгоде. Дело в том, что *мольные* теплоты парообразования близки у всех РТ (см. разд. 12.6), и, следовательно, *мольные* потоки различных РТ для обеспечения заданной холодопроизводительности  $Q_0$  примерно одинаковы. Значит, примерно одинаковыми будут и *объемные* потоки засасываемых компрессорами РТ, а с ними и затраты энергии.

Еще ряд требований: хладагент должен быть по возможности — экологически приемлемым, в частности — безвредным для человека;

— химически инертным к конструкционным материалам, смазочным маслам;

— негорючим и взрывобезопасным;

— доступным и дешевым.

Подобрать РТ, в полной мере удовлетворяющее всем перечисленным требованиям, не удастся; практически всегда РТ выбирают в рамках технологического компромисса.

По совокупности свойств в наибольшей мере указанным требованиям отвечают аммиак и фреоны (хлор- и фторзамещенные предельных низших углеводородов).

Активно применяемые на протяжении десятилетий фреоны (широкие диапазоны низких температур, негорючесть и нетоксичность) теряют свои позиции из соображений экологической безопасности: фреоны (видимо, их хлорсодержащие "осколки") разрушают озоновый слой Земли.

В качестве РТ применяют также диоксид углерода и диоксид серы.

В табл. 21.1 приведены основные характеристики (при атмосферном давлении) некоторых РТ, используемых в настоящее время.

Таблица 21.1. Основные физические свойства некоторых РТ

Хладагент	Температура затвердевания, °C	Предельно допустимая концентрация паров в воздухе, %
Воздух	—	—
H <sub>2</sub> O	0	—
NH <sub>3</sub>	-77,7	0,5 — 0,8
CO <sub>2</sub>	-56,6	25 — 30
SO <sub>2</sub>	-75,2	0,5 — 0,8
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-155,0	25 — 30

\* См., например, [3, 6].

В последние годы наряду с индивидуальными хладагентами начинают использовать их *бинарные смеси*. Это позволяет расширить температурный диапазон ( $T_{\text{в}} - T_{\text{н}}$ ), а в случае смесей взаимно нерастворимых компонентов — еще и понизить значение  $T_{\text{н}}$ .

**Охлаждающие среды (хладагенты).** При их выборе предпочитают доступные и дешевые холодную воду и воздух. При необходимости отнимать теплоту у РТ в конденсаторе на сравнительно низких температурных уровнях приходится применять более дорогие низкотемпературные хладагенты.

**Охлаждаемые среды.** Свойства целевых продуктов процесса производителями холода не регламентируются, они целиком определяются требованиями заказчика.

**Промежуточные хладагенты.** После получения РТ низкой температуры необходимо от него передать холод потребителю. Если холодильная машина находится близко к потребителю (а иногда она создается прямо для конкретного потребителя), то отвод теплоты в испарителе производится рабочим телом *непосредственно* от охлаждаемой среды. Но иногда на заводе имеются *несколько* потребителей холода, и их обслуживает *общая* холодильная машина. Устанавливать отдельные испарители около каждого потребителя холода, особенно если они удалены один от другого, невыгодно: будут велики потери теплоты и напора РТ в протяженных коммуникациях от холодильной машины до потребителей, сопровождающиеся нарушением тепловых режимов. В этих случаях применяют **промежуточные хладагенты**, забирающие холод в испарителе холодильной установки (здесь они выполняют роль охлаждаемой среды) и передающие его различным потребителям (здесь они — хладагенты).

В качестве промежуточных хладагентов, разносящих холод по системе трубопроводов потребителям, используют водные растворы солей. У таких веществ — высокая теплоемкость (так как растворитель — вода), а значит, и высокая аккумулирующая способность по теплоте. Наиболее распространены так называемые **рассолы** — концентрированные растворы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Их температура замерзания зависит от концентрации. Выбор рассола и его концентрации определяется требуемой температурой охлаждения (она должна быть выше температуры замерзания рассола). Так, в виде 22%-го раствора  $\text{NaCl}$  используют до температуры около  $-20^\circ\text{C}$  (не ниже!), растворы  $\text{CaCl}_2$  — при более низких температурах.

Основной *недостаток* рассолов — коррозионное воздействие на металлы. Для ослабления коррозии в рассолы добавляются ингибиторы (например, 2%-й раствор  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

### 21.2.8. Об аппаратурном оформлении процессов умеренного охлаждения

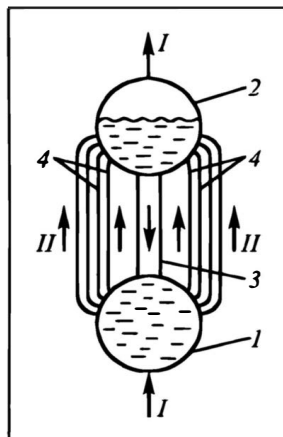
В процессах умеренного охлаждения используются в основном аппараты и машины, рассмотренные в предыдущих главах. Поэтому ниже их описание дано весьма лаконично\*. При необходимости более детального знакомства и анализа следует обратиться к соответствующим главам.

---

\* Достаточно подробные сведения приведены в [8, 11].

Рис. 21.11. Барабанный вертикальный испаритель:

1 — нижний барабан, 2 — верхний барабан, 3 — широкие опускные трубы, 4 — узкие подъемные трубы;  
I — рабочее тело, II — охлаждаемая среда



**Компрессоры.** Чаще всего — это машины объемного действия, преимущественно — пластинчатые или коловратные либо поршневые (в последнем случае, как правило, — горизонтальные, двойного действия). Реже используются многоколесные турбокомпрессоры (ТК) — см. разд. 4.5. Если рабочее тело обладает высокой молярной массой (значит, и плотностью), то степень сжатия в одном колесе ТК достаточно высока, так что результирующая степень сжатия — приемлема. Кроме того, применение ТК ограничено нижним пределом его производительности:  $0,15 — 0,20 \text{ м}^3/\text{с}$ .

**Холодильники-конденсаторы.** Весьма редко применяют погружные теплообменники (в основном — змеевики) — из-за их низкой теплопроизводительности. Значительно чаще используются элементарные и оросительные теплообменники, а также аппараты воздушного охлаждения (АВО).

**Элементарные** теплообменники представляют собой кожухотрубные аппараты типа "труба в трубе". Внутри труб — охлаждающая вода, снаружи — РТ (охлаждение его паров, их конденсация и переохлаждение конденсата). Элементы при необходимости увеличения теплообменной поверхности соединяются в секции последовательно и (или) параллельно. Переохлажденное жидкое рабочее тело выводится из межтрубного пространства нижнего элемента.

**Оросительные** теплообменники различных конструкций получили наиболее широкое распространение. Это вертикальные кожухотрубные аппараты, в трубное пространство которых сверху подается охлаждающая вода. Подача ее в трубы осуществляется через специальные направляющие вставки, создающие закрученное пленочное течение воды по внутренней поверхности труб. В верхние зоны межтрубного пространства подают пары РТ, конденсат РТ отводят из нижних его зон.

Конденсаторы типа АВО привлекают доступностью и дешевизной охлаждающего агента и благоприятными его экологическими характеристиками: использование воздуха вместо воды, все более дефицитной и требующей специальной подготовки. Работа АВО описана в разд. 7.9.2 (см. рис. 7.17).

**Испарители.** Наиболее широко используются теплообменники вертикально-трубные барабанные и горизонтальные кожухотрубные.

Секция **вертикальнотрубного барабанного испарителя** (рис. 21.11) состоит из двух горизонтальных (или слегка наклонных) барабанов 1, 2, соединенных — рядом широких вертикальных труб 3 (на рисунке показаны стенки труб); — множеством узких труб 4 (показаны жирными линиями).

Охлаждаемая среда находится снаружи барабанов и труб. Подлежащее испарению жидкое РТ подается в нижний барабан; испаряясь в тонких трубках, парожидкостная смесь РТ поднимается в верхний барабан, где пары сепарируются от жидкости. Сухой пар в дальнейшем направляется в компрессор, а кипящая жидкость по широким сливным трубам возвращается в нижний барабан. Такое направление циркуляции РТ обусловлено существенно большей удельной поверхностью узких труб в сравнении с широкими: поэтому в узких трубах парожидкостная смесь значительно легче жидкости в широких — возникает эффект термосифона (см. разд. 6.4.4).

При необходимости повышения холодопроизводительности агрегата устанавливают несколько секций параллельно. Вертикальнотрубные барабанные испарители применяются в случае газообразной охлаждаемой среды.

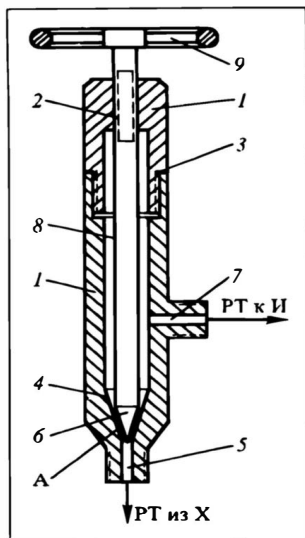


Рис. 21.12. Игольчатый дроссельный вентиль:

1 — составной корпус, 2 — нарезное отверстие, 3 — уплотнение, 4 — коническое седло, 5 — входное отверстие, 6 — игла, 7 — выходное отверстие, 8 — стержень, 9 — рукоятка-маховик;

А — зона дросселирования

Горизонтальные кожухотрубные испарители представляют собой обычные кожухотрубные теплообменники, в межтрубном пространстве которых кипит РТ, а в трубном — течет подаваемая насосом жидкая охлаждаемая среда. В качестве последней могут выступать различные целевые жидкости, в том числе и с не очень низкой температурой замерзания (например, "рассолы"). В этом случае появляется опасность выпадения "льда" охлаждаемой среды на внутренней поверхности труб — не только при остановке насоса, но и при недостаточно высоких скоростях ее течения. Для предотвращения замерзания увеличивают скорость потока в трубах, применяя многоходовые (по трубному пространству) теплообменники (см. разд. 7.1 и рис. 7.1, е).

Испарители тщательно изолируют во избежание "потерь холода в окружающую среду" (притока теплоты извне).

**Детандеры.** Их применяют исключительно в газовых (воздушных и др.) циклах. Как правило, в циклах умеренного охлаждения предусматривают использование поршневых детандеров. По своей конструкции они сходны с поршневыми компрессорами; только клапаны у детандеров открываются и закрываются принудительно (от привода).

Наиболее распространенный способ отбора энергии от детандера — присоединение его к электрогенератору с выработкой электроэнергии.

**Дроссельные вентили.** Конструкция одной из модификаций показана на рис. 21.12. Составной корпус 1 (сборка — на резьбе с уплотнением 3) имеет сверху отверстие с мелкой резьбой 2, а снизу — пологое коническое седло 4, ведущее к входному отверстию 5. Выходное отверстие 7 находится сбоку. В корпус на резьбе 2 вставлен стержень 8 с иглой 6, причем угол иглы 6 равен углу конуса 4; сверху стержень заканчивается маховичком 9. Присоединение вентили к трубам, по которым движется поток в установке, осуществляется с помощью накладных гаек (резьба у зон входа и выхода потока). Рабочее тело из холодильника-конденсатора Х при высоком давлении  $p_n$  подается под иглу, теряет напор (в узком зазоре А между иглой и седлом) и при низком давлении  $p_k$  выводится (сбоку) к испарителю И. Связанные друг с другом расход РТ (производительность) и перепад давления в вентиле определяются величиной зазора между иглой и седлом; этот зазор тонко (резьба — мелкая!) регулируется поворотом маховичка.

## 21.3. ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Процессы глубокого охлаждения применяются для достижения низких температур, получения сжиженных газов и газовых смесей; в последнем случае также — для разделения их на компоненты.

Получение температур ниже  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  иногда классифицируют следующим образом:

— техника глубокого охлаждения (от 175 до 55 К);

- криогенная техника (от 55 до 0,3 K);
- техника сверхнизких температур (до  $2 \cdot 10^{-5}$  K).

Температуры ниже 2 K применяются пока лишь в лабораторных условиях.

Далее глубокое охлаждение рассматривается на примере **воздушных циклов с частичным ожижением воздуха**.

При рассмотрении *умеренного холода* были указаны два пути понижения температуры (оба связаны с уменьшением давления рабочего тела):

- 1) **дросселирование** (энтальпия  $h = \text{const}$ );
- 2) **адиабатическое расширение с отдачей внешней работы** (энтропия  $s = \text{const}$ ).

Второй вариант для процессов умеренного охлаждения оказался неприемлемым по чисто техническим причинам: трудности конструирования машин для расширения жидкостей. При расширении же газов это препятствие отпадает, так что в процессах глубокого охлаждения могут быть использованы оба пути.

### 21.3.1. Термодинамические основы процессов глубокого охлаждения

В общем случае скорость изменения температуры с понижением давления  $p$  характеризуют **дифференциальным эффектом**  $\alpha = dT/dp$ . При получении низких температур интерес представляет случай  $\alpha > 0$ , отвечающий уменьшению температуры ( $dT < 0$ ) при понижении давления ( $dp < 0$  — как при дресселировании, так и при адиабатическом расширении). На практике под дифференциальным эффектом обычно понимают изменение температуры (в градусах) при уменьшении давления на 1 бар ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ):  $\alpha_{\Delta p=1 \text{ ат}} = \Delta T / \Delta p$  град/бар.

Полное изменение температуры  $\Delta T$  от начальной  $T_H$  до конечной  $T_K$  при уменьшении давления от  $p_H$  до  $p_K$  носит название **интегрального эффекта**:

$$\Delta T = T_H - T_K = \int_{p_K}^{p_H} \alpha dp.$$

Дифференциальный и интегральный эффекты для упомянутых выше двух путей получения низкой температуры формируются по-разному.

#### *Дресселирование*

Процесс дресселирования в общих чертах охарактеризован в разд. 21.2.1. Рассмотрим его подробнее. Это *изоэнтальпийный* процесс расширения газа без отдачи внешней работы, сопровождающийся *изменением* температуры. Количественная характеристика процесса — **дифференциальный дрессельный эффект**:

$$\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h. \quad (\text{а})$$

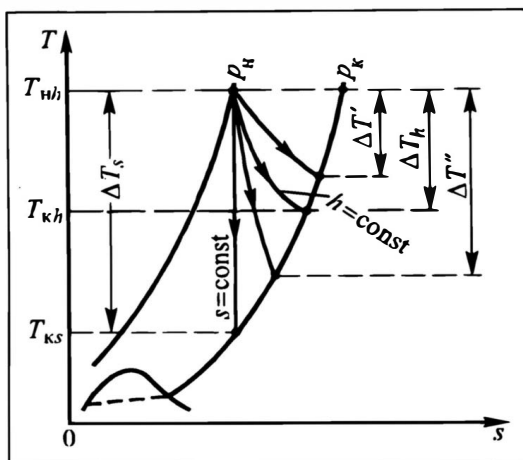


Рис. 21.13. К расчету интегральных дроссельных эффектов

Для воздуха в практически интересном диапазоне изменения давлений  $\alpha_h \approx 0,2 \div 0,4$  град/бар.

При изменении давления в полном диапазоне от  $p_h$  до  $p_k$  получаем интегральный дроссельный эффект:

$$\Delta T_h = T_{nh} - T_{kh} = \int_{p_k}^{p_h} \alpha_h dp = (\alpha_h)_{cp} (p_h - p_k). \quad (6)$$

Последнее выражение записано в соответствии с теоремой о среднем. Поскольку закон изменения  $\alpha_h$  с давлением  $p$ , как правило, неизвестен, то эффект  $\Delta T_h$  не вычисляют аналитически, а определяют по диаграмме  $T-s$  (рис. 21.13).

Попутно заметим: в диаграмме  $T-s$  для воздуха (т.е. для смеси компонентов с разными температурами кипения) линии  $p = \text{const}$  в области влажного пара не совпадают с изотермами — см. наклонную штриховую линию на рис. 21.13. Детально этот эффект анализируется в разд. 12.2. Для индивидуального компонента линии  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  в области влажного пара, конечно, совпадают.

Для выяснения физического смысла и знака эффекта дросселирования воспользуемся записью выражения (определением) энтальпии:

$$h = u + pv; \quad (в)$$

здесь  $u$  — удельная внутренняя энергия;  $pv$  — удельная потенциальная энергия давления;  $v$  — удельный объем. При этом  $u = c_v T$ , где  $c_v$  — теплоемкость при постоянном объеме.

При  $h = \text{const}$  выражение (в) может быть переписано в форме:

$$u_h + p_h v_h = u_k + p_k v_k. \quad (г)$$

Отсюда следует, что изменение величины  $pv$  будет сопровождаться определенным изменением внутренней энергии газа  $u$ , а значит, и температуры  $T$ .

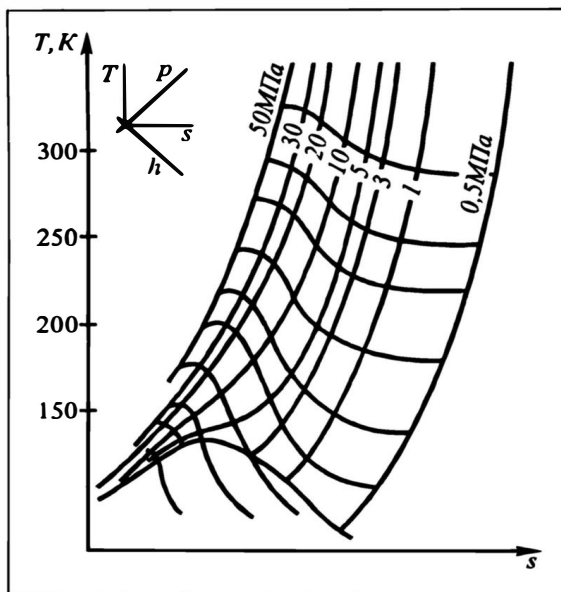


Рис. 21.14. К явлению инверсии для воздуха

Если  $p_k v_k > p_n v_n$ , то  $u_k < u_n$ , т.е. с падением давления величина  $u$  уменьшится, так что  $T$  — упадет; здесь дифференциальный дроссельный эффект положителен ( $\alpha_h > 0$ ), что соответствует целям холодильного процесса.

Если же  $p_k v_k < p_n v_n$ , то  $u_k > u_n$ , т.е.  $u$  и  $T$  возрастают и  $\alpha_h < 0$ . Здесь падение давления при дросселировании сопровождается *повышением* температуры; этот случай не может быть использован для получения холода.

При  $p_n v_n = p_k v_k$  имеем  $u$  и  $T = \text{const}$ . Здесь газ ведет себя как идеальный.

Характер неравенства —  $p_k v_k > p_n v_n$  или  $p_k v_k < p_n v_n$  — зависит от природы газа, а также уровней температур и давлений. Иначе говоря, в разных диапазонах температур и давлений при дросселировании температура газа может повышаться или понижаться.

Например, при температурах, близких к 300 К, дросселирование воздуха давлением 20 МПа приводит к понижению температуры, а водорода или гелия — к повышению. С другой стороны, дросселирование воздуха давлением  $> 50$  МПа при температурах ниже 200 К сопровождается повышением температуры.

Явление изменения знака  $\alpha_h$  при изменении температур и давлений носит название **инверсии** — она для различных газов наблюдается при разных давлениях и температурах, ей в диаграммах состояния (например, в диаграмме  $T-s$ ) соответствует **кривая инверсии**. Эффект инверсии для воздуха иллюстрируется

на рис. 21.14: можно видеть, что в области высоких давлений и низких температур при падении давления кривые  $h = \text{const}$  являются восходящими — температура возрастает.

Таким образом, *не всякий газ в любом диапазоне температур и давлений можно охладить дросселированием*. Предварительно надо оценить знак дифференциального дроссельного эффекта  $\alpha_h$ .

### *Адиабатическое расширение с отдачей внешней работы*

Здесь также различают эффекты:

— **адиабатный дифференциальный**

$$\alpha_s = (\partial T / \partial p)_s, \quad (\text{д})$$

— **адиабатный интегральный**

$$\Delta T_s = T_H - T_K = \int_{p_K}^{p_H} \alpha_s dp = (\alpha_s)_{\text{ср}} (p_H - p_K). \quad (\text{е})$$

Для определения знака  $\alpha_s$  запишем I закон термодинамики в форме

$$dq = du + dl, \quad (\text{ж})$$

где  $dl$  — удельная работа, производимая рабочим телом.

В адиабатном процессе поток теплоты  $dq = 0$ , так что  $du = -dl$ . Это означает, что в отличие от дроссельного эффекта адиабатное расширение РТ с отдачей внешней работы ( $dl > 0$ ) всегда сопровождается *уменьшением* внутренней энергии РТ ( $du < 0$ ), а значит, и *понижением* температуры. Здесь всегда  $\alpha_s > 0$ .

На практике величину  $\alpha_s$ , как и  $\alpha_h$ , выражают в разностной форме  $\alpha_s = \Delta T / \Delta p$  и измеряют в *град/бар*.

В практически интересных диапазонах температур и давлений воздуха величина  $\alpha_s$  достигает 1 *град/бар*.

Поскольку закон изменения  $\alpha_s$  с давлением, как правило, не известен, то  $\Delta T_s$  не вычисляют аналитически, а определяют по диаграмме  $T-s$  (рис. 21.13).

### *Сопоставление $\alpha_h$ и $\alpha_s$*

При изучении умеренного охлаждения было показано (разд. 21.2.2), что переход от адиабатического расширения к дросселированию *отрицательно* сказывается на количестве получаемого холода и на экономичности процесса (на  $\epsilon_x$ ). Следовательно,  $\alpha_s > \alpha_h$ , и при одинаковых перепадах давления ( $p_H - p_K$ ) всегда  $\Delta T_s > \Delta T_h$ . Этот вывод прямо следует из сопоставления интегральных эффектов в диаграмме  $T-s$  на рис. 21.13; его можно подтвердить и математическим анализом\*. Тем не менее

\* См., например, [3].

для получения холода и сжиженных газов используют оба пути — по двум основным причинам.

Первая связана с получением *жидкого рабочего тела*. Образование капель в детандере нежелательно (см. разд. 21.2.2) — расширительная машина даже при незначительном их содержании в РТ быстро выходит из строя. Поэтому детандеры работают на *производство холода*, а при необходимости сжижения газа в цикле наряду с детандерами используют (в области парожидкостной смеси) дроссельные вентили. Разумеется, в циклах глубокого холода *без получения сжиженных газов* сопрохождение детандеров дроссельными вентилями не обязательно.

Вторая причина связана со *степенью реальной близости* расширительного процесса в детандере с отдачей внешней работы — к адиабатическому: все зависит от того, в какой мере удается воспользоваться этой работой, т.е. от **адиабатического КПД** расширительной машины.

Под адиабатическим КПД *детандера*  $\eta_{ад}'$  понимают отношение реально отдаваемой работы к адиабатической:

$$\eta_{ад}' = L/L_{ад} = l/l_{ад} < 1. \quad (3)$$

Специально укажем, что величина  $\eta_{ад}'$  по способу формирования *обратна* адиабатическому КПД *компрессора*  $\eta_{ад} = L_{ад}/L$  (см. разд. 4.2 и 4.3.7).

Неравенство  $\eta_{ад}' < 1$  вызвано трением поршня о стенки цилиндра в *поршневых детандерах* и внутренним трением расширяющегося газообразного РТ — в *турбодетандерах*. Кроме того, при работе в области низких температур неизбежен приток теплоты из окружающей среды к рабочему телу в детандере. В результате реальная конечная температура газа  $T_k$  получается выше, чем при адиабатическом расширении.

Итак, реальное расширение газа в детандере идет не адиабатически, а политропически, при этом  $\eta_{ад}' < 1$ , что снижает эффект охлаждения. Поэтому на практике оба пути получения низких температур конкурентоспособны.

Можно так примерно оценить сравнительную эффективность различных процессов расширения газа в детандере (см. рис. 21.13):

при  $\eta_{ад}' = 40 \div 50\%$  будет  $(\alpha_s)_{\text{практ}} < \alpha_h$  — процесс расширения газа в детандере изображается кривой, проходящей *выше* линии  $h = \text{const}$ , так что интегральный эффект расширения  $\Delta T' < \Delta T_h$ ;

при  $\eta_{ад}' = 60 \div 70\%$  получается  $(\alpha_s)_{\text{практ}} \approx \alpha_h$  — кривая расширения газа в детандере располагается где-то *близко* к линии дросселирования, и интегральный эффект расширения в детандере близок к дроссельному  $\Delta T_h$ ;

при  $\eta_{ад}' = 80 \div 85\%$  будет  $(\alpha_s)_{\text{практ}} > \alpha_h$  — процесс расширения в детандере изображается кривой, проходящей *ниже* линии

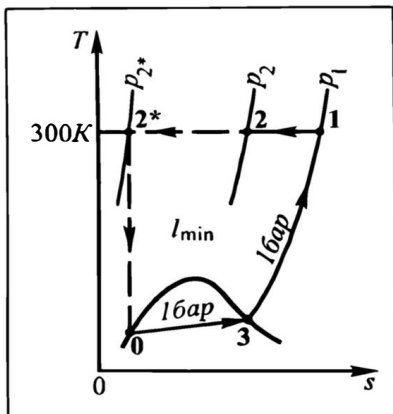


Рис.21.15. К расчету  $l_{\min}$ : диаграмма  $T-s$  обратного эталонного цикла

дросселирования, так что интегральный эффект расширения в детандере  $\Delta T'' > \Delta T_h$ .

Для оценки и сопоставления эффективности различных циклов глубокого охлаждения полезно понятие о минимальной удельной работе  $l_{\min}$ , необходимой для полного ожижения 1 кг исходного газа. На рис.21.15 представлена диаграмма  $T-s$  эталонного обратного цикла, отвечающего  $l_{\min}$ . В отличие от

цикла Карно адиабатическое сжатие газа в компрессоре здесь заменено изотермическим. При этом точка 1 соответствует исходному состоянию газа, точка 0 — полному его ожижению. Стадии цикла:

1—2\* — изотермическое ( $T_1 = T_2 = \text{const}$ ) сжатие газа в компрессоре от давления  $p_1$  до  $p_2^*$  — с отбором теплоты для обеспечения изотермичности сжатия;

2\*—0 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) расширение газа в детандере при падении давления от  $p_2^*$  до  $p_1$  — с понижением температуры и полным ожижением газа (точка 0 — кипящая жидкость);

0—3—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) испарение всей жидкости до состояния сухого насыщенного пара (точка 3) и его нагревание до исходного газообразного состояния 1.

Чтобы 1 кг исходного (точка 1) газа обратить в жидкость, требуется отвести от него теплоту в количестве  $q_* = h_1 - h_0$ . При этом удельные (на ожижение 1 кг газа) затраты энергии  $l_{\min}$  на диаграмме выражаются площадью 12\*031. Расчеты\* показывают, что для воздуха при атмосферном давлении и начальной температуре 300 К величина  $q_* = 419$  кДж/кг, а  $l_{\min} = 710$  кДж/кг.

Изображенный на рис. 21.15 цикл, обуславливающий  $l_{\min}$ , технически неосуществим, так как требует давления в точке 2\* на уровне 50000 МПа. В производстве глубокого холода применяются давления  $p_2 \ll p_2^*$ , причем  $p_2$  редко превышает 20 МПа. Поэтому в реальных циклах удельные затраты энергии  $l_{\text{ж}}$  в несколько раз превышают  $l_{\min}$ .

Специально подчеркнем: в большинстве химико-технологических процессов энергетические затраты составляют

\* Подходы к определению  $l_{\min}$  см. [4, 5, 8].

определяющую долю в стоимости продукции. В производстве же глубокого холода и ряда сжиженных газов заметная доля приходится на *капитальные затраты* — из-за применения весьма дорогих конструкционных материалов (см. разд. 21.3.6). Поэтому в данном случае для полной оценки и сравнения экономичности различных холодильных процессов величина  $l_{\min}$  необходима, но не всегда достаточна.

### *Технологические характеристики процесса*

В ходе технологического расчета холодильных процессов надлежит определить следующие величины:

**степень ожигения  $x$** ; специально подчеркнем:  $x$  не является степенью влажности парожидкостной смеси после дросселирования, это доля сжиженного воздуха по отношению к исходному, сжимаемому в компрессоре;  $[x] = (\text{кг жидкого воздуха}) / (\text{кг сжимаемого воздуха})$ ;

**удельный расход энергии**

— на 1 кг сжимаемого газа (воздуха)  $l_k$ ;  $[l_k] = \text{кДж} / (\text{кг сжимаемого воздуха})$ ;

— возвращаемой детандером,  $l_d$ , в расчете на 1 кг газа, сжимаемого в компрессоре; очевидно, что  $[l_d] = [l_k]$ ; разумеется, величина  $l_d$  рассчитывается только для циклов с детандерами;

— в расчете на 1 кг получаемого жидкого воздуха  $l_j$ ;  $[l_j] = \text{кДж} / (\text{кг жидкого воздуха})$ ; именно этот параметр является важнейшей характеристикой энергетической эффективности цикла;

**мощность компрессора  $N_k$** ;  $[N_k] = \text{кВт}$ .

Величины  $x$  рассчитываются с помощью тепловых балансов. При этом пространственные контуры для составления балансов выбираются в зависимости от конкретного холодильного цикла. Общим моментом является *исключение из контура всех холодопроизводящих агрегатов*, поскольку тепловые потоки в них, как правило, не известны.

Потребитель задает **производительность цикла** по исходному (сжимаемому) воздуху  $G$  или по жидкому воздуху  $G_j$ . Связь между этими производительностями следует из физического смысла степени ожигения  $x$ :

$$G_j = Gx, \quad G = G_j / x. \quad (21.17)$$

**Удельная энергия  $l_k$**  рассчитывается по формулам для изотермической работы — см. разд. 4.2, формулы (4.12), (4.24). Если  $R_y$  — универсальная газовая постоянная, а  $M$  — молярная масса газа, то

$$l_k = \frac{R_y T_1 \ln(p_2 / p_1)}{M \eta_{\text{из}} \eta_{\text{м}}}, \quad (21.18)$$

где  $\eta_{\text{из}}$  и  $\eta_{\text{м}}$  — изотермический и механический КПД компрессора.

**Возвращаемая детандером удельная работа** в случае адиабатического процесса в расчете на 1 кг расширяемого газа составила бы  $\Delta h_{ад} = (h_n - h_k)_s$ . Пусть в детандере расширяется определенная доля  $\psi$  от исходного газа, сжатого в компрессоре. Тогда с учетом отклонения процесса в детандере от адиабатного и механических потерь в нем

$$l_d = \psi \Delta h_{ад} \eta_{ад}' \eta_m, \quad (21.19)$$

где  $\eta_m$  — механический КПД детандера.

**Удельная энергия  $l_{ж}$**  определяется исходя из  $l_k$  и  $l_d$ :

$$l_{ж} = (l_k - l_d)/x. \quad (21.20)$$

Здесь в скобках — результирующие удельные затраты энергии на 1 кг газа, сжимаемого в компрессоре.

**Мощность воздушного компрессора:**

$$N_k = G l_k. \quad (21.21)$$

Ниже последовательно рассмотрены циклы глубокого охлаждения с частичным ожижением воздуха, сначала — использующие только дросселирование, а затем — работающие с применением расширительных машин\*.

Специфика отдельных циклов глубокого охлаждения потребует расчета некоторых параметров работы дополнительно. Такие расчеты выполняются по ходу рассмотрения этих циклов.

### 21.3.2. Простой регенеративный цикл

#### *Характеристика, схема и диаграмма $T-s$*

Это — наиболее простой из циклов, использующих только дросселирование. Чтобы получить приемлемо низкую температуру, надо подвергать дросселированию *по возможности охлажденный сжатый газ*. Для этого процесс сжатия в многоступенчатом компрессионном агрегате проводят условно изотермически, охлаждая газ (воздух) после каждой ступени в холодильниках до температуры перед сжатием. Но этого недостаточно, поэтому сжатый газ направляют в теплообменный аппарат (в процессах глубокого охлаждения его называют **холодообменником**), где он дополнительно охлаждается. В этом случае после дросселирования воздух попадает в область влажного пара, что позволяет после сепарации выделить:

- жидкую составляющую, используемую как конечный продукт (выводится из цикла);
- холодный пар (газ) — он используется в цикле для охлаждения встречного потока в холодообменнике.

---

\* Некоторые другие циклы приведены в [2, 3, 5, 13].

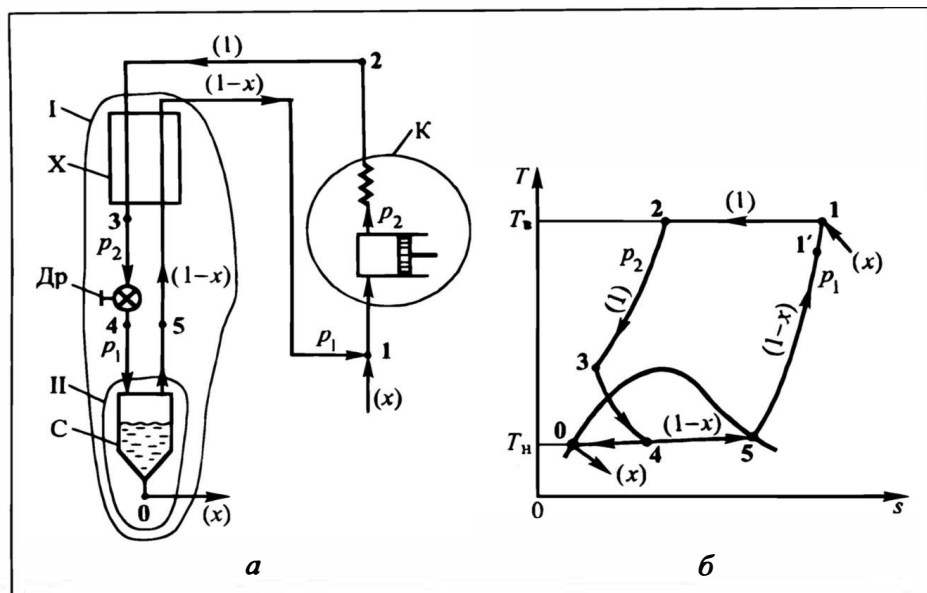


Рис. 21.16. Простой регенеративный цикл Линде:

*a* — принципиальная схема, *б* — диаграмма  $T-s$ ;  
 К — компрессионный агрегат, X — холодообменник, Др — дроссельный вентиль, С — сепаратор

Анализ удобно вести в расчете на 1 кг газа, сжимаемого в компрессоре.

На рис. 21.16, *a* изображена принципиальная схема простого регенеративного цикла (цикл Линде). Исходный воздух *изотермически сжимается* от давления  $p_1$  до  $p_2$  в компрессионном агрегате К и *охлаждается* в холодообменнике X при постоянном давлении  $p_2$  (за счет обратного потока холодного воздуха). Затем сжатый воздух *дросселируется* в вентиле Др до давления  $p_1$ . Полученная парожидкостная смесь поступает в сепаратор С, откуда жидкость (сжиженный газ) отводится из системы в количестве  $x$ , а газ в количестве  $(1-x)$  возвращается в холодообменник X, забирая теплоту у потока сжатого газа, идущего на дросселирование.

Заметим: давление  $p_1$ , как правило, — *атмосферное*: свежий воздух забирается из атмосферы; жидкий воздух хранится и транспортируется в сосудах Дьюара, где зона хранения соединена с атмосферой.

В связи с  $p_1 = 1$  бар может возникнуть вопрос: зачем долю  $(1-x)$  возвращать в цикл, не проще ли направлять на сжатие в компрессор *весь* воздух (1 кг) из атмосферы, а не небольшую его долю  $x$ ? Дело в том, что воздух в циклах глубокого охлаждения проходит специальную подготовку (очистку от воды,

диоксида углерода и других примесей — см. разд. 21.3.6, 21.3.7). Очистка воздушного потока  $Gx$  дешевле, чем полного потока  $G$ . Поэтому поток воздуха  $G(1 - x)$ , ранее уже прошедшего очистку, возвращают в цикл.

В диаграмме  $T-s$  (рис. 21.16, б) стадии процесса изображаются следующим образом:

1—2 — изотермическое ( $T_1 = T_2 = \text{const}$ ) сжатие 1 кг воздуха;

2—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение в холодообменнике;

3—4 — дросселирование ( $h = \text{const}$ );

4  $\begin{matrix} \nearrow 0 \\ \searrow 5 \end{matrix}$  — изобарическая ( $p_1 = \text{const}$ ) сепарация (с выводом

потока  $x$  жидкого воздуха);

5—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревание потока  $(1 - x)$  воздуха (с присоединением потока  $x$  свежего воздуха и направлением 1 кг смеси на сжатие в компрессор).

Далее стадии повторяются. Вследствие отбора и восполнения количества ( $x$ ) рабочего тела (воздуха) цикл по РТ не замкнут, и его можно трактовать как замкнутый только условно.

### Технологический расчет цикла

Связь производительностей по сжимаемому  $G$  и жидкому  $G_{\text{ж}}$  воздуху определяется формулой (21.17).

Степень ожижения называется теоретической  $x_T$ , если она определяется в предположении об отсутствии потерь холода в окружающую среду и о полной рекуперации теплоты в холодообменнике ( $T_1 = T_2$ ). Значение  $x_T$  найдем из теплового баланса для контура I (см. на рис. 21.16, а), отсекающего холодопроизводящий агрегат. Заметим: дроссельный клапан не является холодопроизводящим устройством, так как процесс в нем происходит без изменения энтальпии.

В расчете на 1 кг РТ (воздуха, сжимаемого в компрессоре):

$$1 \cdot h_2 - x_T h_0 - (1 - x_T) h_1 = 0,$$

откуда

$$x_T = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0}. \quad (21.22)$$

В числителе выражения (21.22) — удельная холодопроизводительность установки (теплота, отбираемая у 1 кг изотермически сжимаемого РТ в компрессионном агрегате К с холодильниками), а в знаменателе — количество холода (отнимаемой теплоты), необходимого для полного ожижения 1 кг исходного воздуха.

**Реальная степень ожижения**  $x$  отличается от теоретической  $x_T$  по двум основным причинам.

Во-первых, существует приток теплоты из окружающей среды к холодному РТ, хотя установка самым тщательным образом изолирована. Его трактуют как **потери холода в окружающую среду**, обозначают символом  $q_0$  и относят к 1 кг исходного сжимаемого в компрессоре газа.

Во-вторых, предположение о выравнивании температур  $T_1$  и  $T_2$  в холодообменнике X может быть реализовано только при его бесконечно большой пропускной способности  $kF \rightarrow \infty$ , т.е. в случае балансовой задачи теплообмена. На практике холодообменники и в самом деле отличаются развитыми теплообменными поверхностями  $F$ , но, разумеется, не бесконечно большими. Поэтому холодный воздух нагревается не до температуры  $T_1$  (точка 1), а до несколько меньшей  $T_1'$ , соответствующей точке 1' на рис. 21.16, б. Это означает, что холодный (нагреваемый) поток *не весь* свой холод отдает встречному (охлаждаемому) потоку, т.е. в холодообменнике не происходит полной рекуперации теплоты. Такой эффект называется **недорекуперацией** и обозначается символом  $q_p$ ; его также относят к 1 кг сжимаемого воздуха. Очевидно, что каждый килограмм холодного потока недодает  $(h_1 - h_1')$  холода. Но удельный холодный поток равен  $(1 - x)$ ; поэтому в расчете на каждый килограмм сжимаемого воздуха охлаждаемый поток недополучает от холодного  $q_p = (h_1 - h_1')(1 - x)$  холода (недоотнимает теплоты).

При расчетах в СИ величины  $q_0$  и  $q_p$  выражаются в Дж/(кг исходного воздуха); реально вместо Дж обычно используют кДж.

В результате потерь холода  $q_0$  и  $q_p$  реальный цикл не может быть полностью замкнут в тепловом отношении. Обычно  $(q_0 + q_p) \approx 7\text{--}12 \text{ кДж}/(\text{кг сжимаемого газа})$ . Наличие потерь холода в окружающую среду и от недорекуперации приводит к уменьшению удельной холодопроизводительности, т.е. к уменьшению числителя в выражении (21.22); реальная степень ожижения составляет:

$$x = \frac{h_1 - h_2 - (q_0 + q_p)}{h_1 - h_0}. \quad (21.23)$$

**Удельный расход энергии на сжатие 1 кг воздуха** определяется по формуле (21.18).

Основная энергетическая характеристика цикла — **удельная работа, приходящаяся на 1 кг жидкого воздуха**, —  $l_{\text{ж}}$  — рассчитывается соответственно по (21.20) при  $l_{\text{д}} = 0$ :

$$l_{\text{ж}} = l_{\text{к}}/x. \quad (21.20a)$$

**Мощность на валу компрессора**  $N_{\text{к}}$  рассчитывается по формуле (21.21).

В расчетные формулы не вошли параметры точек 3 и 4. При необходимости их можно найти из теплового баланса сепаратора (на рис. 21.16,  $a$  — для контура II):

$$1 \cdot h_4 - x h_0 - (1 - x) h_5 = 0,$$

так что

$$h_4 = h_3 = h_5 - x(h_5 - h_0). \quad (21.24)$$

При этом энтальпии РТ (воздуха) для точек 0 и 5 при заданном давлении  $p_1$  — известны.

**Характеристики простого регенеративного цикла\*** при температуре исходного воздуха  $T_1 = 300 \text{ К}$  и  $p_2 = 20 \text{ МПа}$ :  $x \approx 0,05$ ;  $l_{\text{ж}} \approx 14 \cdot 10^3 \text{ кДж/(кг жидкого воздуха)}$ . Важно: для этого цикла  $l_{\text{ж}}$  почти в 20 раз превышает  $l_{\text{min}}$ . Это указывает на малую эффективность цикла и заставляет искать пути ее повышения. Тем не менее рассмотрение данного цикла оправдано методически, так как позволяет осмыслить ряд понятий и приемов анализа (расчета) основных величин.

### 21.3.3. Усовершенствованные циклы с дросселированием

#### *Пути совершенствования цикла*

С целью совершенствования крайне энергоемкого цикла Линде используются два основных пути.

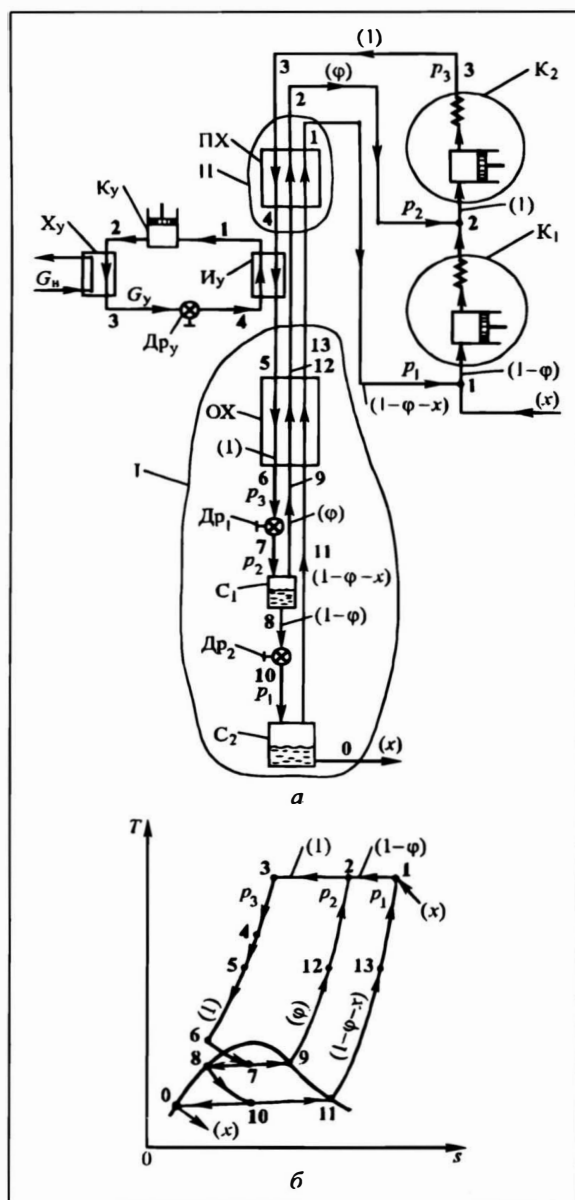
Первый состоит в понижении температуры газа перед дросселированием. Это должно благоприятно сказаться на удельных (на 1 кг жидкого воздуха) энергетических затратах  $l_{\text{ж}}$  — прежде всего за счет увеличения степени ожижения.

Возрастание эффективности цикла в общем плане здесь обусловлено уменьшением температуры верхнего источника  $T_{\text{в}}$  (см. разд. 21.2.1), ростом  $\varepsilon_{\text{х}}$  — по соотношению (6) в разд. 21.2. Конкретно: при более низкой температуре исходного воздуха для полного ожижения потребуется отвести от него меньше теплоты  $q^*$ . Кроме того, несколько увеличится удельная холодопроизводительность (разность энтальпий) в сравнении с фиксируемой при более высоких температурах (см. ниже). Понижение температуры газа перед дросселированием осуществляется в испарителе машины умеренного охлаждения. Так строится цикл с предварительным охлаждением воздуха.

Второй путь связан с различным характером влияния рабочих давлений  $p_1$  и  $p_2$  на затраты энергии в компрессоре и на интегральный эффект охлаждения при дросселировании. В самом деле: величина  $l_{\text{к}}$ , согласно (21.18), определяется *отношением*  $p_2/p_1$ , в то время как  $\Delta T_{\text{н}}$ , согласно выражению (6), — *их разностью* ( $p_2 - p_1$ ). Поэтому если дросселировать газ, например, с давлением  $p_2 = 20 \text{ МПа}$  до  $p_1 = 2 \text{ МПа}$ , то  $\Delta T_{\text{н}}$  пони-

---

\* Характеристики этого и других циклов при различных параметрах процесса приводятся, например, в [6] и подробнее — в [13].



**Рис.21.17.** Усовершенствованный цикл с предварительным охлаждением в машине умеренного холода, двукратным дросселированием и циркуляцией газа среднего давления:

$K_1$ ,  $K_2$  — компрессионный агрегат (ступени низкого и высокого давления);  $ПХ$  — предварительный холодильник;  $K_y$ ,  $X_y$ ,  $Др_y$ ,  $I_y$  — компрессор, холодильник, дроссельный вентиль, испаритель машины умеренного охлаждения;  $ОХ$  — основной холодильник;  $Др_1$ ,  $Др_2$  — дроссельные вентили;  $C_1$ ,  $C_2$  — сепараторы

зится *незначительно* в сравнении с дросселированием до  $p_1 = 0,1 \text{ МПа}$ ; в первом случае  $\Delta T_h$  определяется перепадом давлений:  $19,9 \text{ МПа}$ , во втором —  $18 \text{ МПа}$ . Понижение  $\Delta T_h$  (примерно на 10%), будет сопровождаться уменьшением  $x$ ; это в соответствии с формулой (21.23а) должно приводить к нежелательному *увеличению*  $l_k$ . Но поскольку газ давления  $p_1$  потом сжимается в цикле до  $p_2$ , то  $l_k$  *заметно уменьшается*: степень сжатия в компрессоре  $p_2/p_1$  в рассматриваемом примере уменьшится в 20 раз (200 и 10 соответственно), а удельные затраты энергии  $l_k$  — в 3 раза. Этот эффект с избытком компенсирует понижение  $x$ . Значит, энергетически выгодно дросселировать газ до некоторого промежуточного давления (в примере — это  $2 \text{ МПа}$ ). Но продукт (жидкий воздух) должен быть получен при атмосферном давлении. Поэтому некоторую долю РТ. (обычно порядка 20—50%) все же дросселируют от промежуточного давления до атмосферного. Так строится цикл с **двухкратным дросселированием и циркуляцией воздуха промежуточного (среднего) давления**.

Наибольший эффект дает сочетание первого и второго путей модификации циклов. На рис. 21.17 представлен **усовершенствованный цикл, использующий предварительное охлаждение в машине умеренного охлаждения и двухкратное дросселирование с циркуляцией воздуха среднего давления**.

#### *Схема и диаграмма T—s*

Схема установки приведена на рис. 21.17, а. Она включает: многоступенчатый компрессионный агрегат (на рисунке показаны ступени низких—средних давлений  $K_1$  и средних—высоких давлений  $K_2$ ), предварительный ПХ и основной ОХ холодообменники, машину умеренного охлаждения (содержащую испаритель  $I_y$ , компрессор  $K_y$ , холодильник-конденсатор  $X_y$ , дроссельный вентиль  $Др_y$ ), два дроссельных вентиля  $Др_1$  и  $Др_2$ , два сепаратора  $C_1$  и  $C_2$ .

Анализ ведется в расчете на  $1 \text{ кг}$  воздуха, сжимаемого в ступенях  $K_2$ . После  $K_2$  воздух, находящийся под давлением  $p_3$ , последовательно охлаждается в ПХ,  $I_y$  (до состояния, соответствующего точке 5) и ОХ. При этом температура  $T_5$  *после машины умеренного охлаждения* определяется природой циркулирующего там РТ либо диктуется требованиями цикла глубокого охлаждения (тогда упомянутое РТ приходится подбирать). В вентиле  $Др_1$  воздух дросселируется до среднего давления  $p_2$ , в результате чего получается парожидкостная смесь (состояние в точке 7). После сепарации в сосуде  $C_1$  жидкость (ее доля  $1 - \phi$ ) подвергается повторному дросселированию в вентиле  $Др_2$  до давления  $p_1$  и направляется на следующую сепарацию в сосуд  $C_2$ . Отсюда выводятся продукт (жидкий воздух) в количестве  $x$  и газ в количестве  $(1 - \phi - x)$ . Потоки  $\phi$  при давлении  $p_2$  и

$(1 - \varphi - x)$  при давлении  $p_1$  нагреваются в холодообменниках, охлаждая встречный поток воздуха. После ПХ поток  $(1 - \varphi - x)$  смешивается со свежим воздухом (поток  $x$ ), и смесь в количестве  $(1 - \varphi)$  сжимается в первых ступенях компрессионного агрегата  $K_1$  от  $p_1$  до  $p_2$ ; к ней присоединяют поток  $\varphi$ , и смесь ( $1 \text{ кг}$ ) направляется на сжатие от  $p_2$  до  $p_3$  во вторые ступени компрессора  $K_2$ . Разумеется, вследствие отвода из цикла продукта и восполнения свежего воздуха цикл лишь *условно* может считаться замкнутым.

На рис. 21.17, б в диаграмме  $T-s$  даны стадии цикла:

1—2 — изотермическое ( $T_1 = T_2 = \text{const}$ ) сжатие части  $(1 - \varphi)$  воздуха;

2—3 — изотермическое ( $T_2 = T_3 = \text{const}$ ) сжатие  $1 \text{ кг}$  воздуха;

3—4 — изобарическое ( $p_3 = \text{const}$ ) предварительное охлаждение;

4—5 — изобарическое ( $p_3 = \text{const}$ ) охлаждение воздуха в машине умеренного охлаждения;

5—6 — изобарическое ( $p_3 = \text{const}$ ) охлаждение воздуха в основном холодообменнике;

6—7 — первое дросселирование ( $h_6 = h_7 = \text{const}$ ) газа до промежуточного давления  $p_2$ ;

7 — 8 — изобарическая ( $p_2 = \text{const}$ ) сепарация жидкости —

доля  $(1 - \varphi)$  и газа (сухого насыщенного пара) — доля  $\varphi$ ;

8—10 — второе дросселирование ( $h_8 = h_{10} = \text{const}$ ) жидкости до низкого давления  $p_1$ ;

10 — 11 — изобарическая ( $p_1 = \text{const}$ ) сепарация жидкости и

пара с выводом из цикла жидкой доли  $x$ ;

11—13 и 9—12 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$  и  $p_2 = \text{const}$ ) нагревание различных потоков воздуха —  $(1 - \varphi - x)$  и  $\varphi$  соответственно — в основном холодообменнике;

13—1 и 12—2 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$  и  $p_2 = \text{const}$ ) нагревание указанных потоков в предварительном холодообменнике.

### Технологический расчет цикла

Связь производительностей  $G$  и  $G_{\text{ж}}$  задана формулой (21.18). Остальные потоки определяются на базе производительности  $G$ . Например, поток газа из сепаратора  $C_1$  (доля этого потока —  $\varphi$ ) равен  $G\varphi$  и т.п.

Определение степени ожижения проводим на базе теплового баланса для контура I (см. рис. 21.17, а), охватывающего фраг-

мент схемы *ниже* испарителя  $I_y$ , не включающий холодопроизводящие компрессионный агрегат и машину умеренного охлаждения:

$$1 \cdot h_5 - \phi h_{12} - (1 - \phi - x_T) h_{13} - x_T h_0 = 0. \quad (\text{и})$$

Отсюда, добавляя и вычитая  $h_{12}$ , находим теоретическую степень ожождения:

$$x_T = \frac{1 \cdot (h_{12} - h_5) + (1 - \phi)(h_{13} - h_{12})}{h_{13} - h_0}. \quad (21.25)$$

Реальная степень ожождения запишется с учетом  $q_0$  и  $q_p$ :

$$x = \frac{1 \cdot (h_{12} - h_5) + (1 - \phi)(h_{13} - h_{12}) - (q_0 + q_p)}{h_{13} - h_0}. \quad (21.26)$$

При отсутствии машины умеренного холода не было бы необходимости разбивания холодообменника на ПХ и ОХ. В этом случае пространственный контур охватил бы единый холодообменник на уровне  $T_1 = T_2 = T_3$ : в числителе формул типа (21.25), (21.26) стояли бы разности  $(h_2 - h_3)$  и  $(h_1 - h_2)$ , а в знаменателе —  $q_x = h_1 - h_0$ . Это — цикл с двумя дросселированиями и циркуляцией воздуха среднего давления.

При  $\phi = 0$  получим цикл с однократным дросселированием от  $p_3$  до  $p_1$  ( $p_2$  вообще отсутствует) и предварительным охлаждением воздуха в машине умеренного холода.

Итак, рассматриваемый усовершенствованный цикл "спустился" с уровня температур  $T_1 = T_2 = T_3$  на более низкий уровень  $T_5 = T_{12} = T_{13}$  за счет машины умеренного охлаждения. Степень ожождения  $x$  в этом цикле в 2—2,5 раза больше, чем в простом регенеративном цикле.

Причин две. *Первая*: анализ показывает, что  $(h_{12} - h_5) > (h_2 - h_3)$  и  $(h_{13} - h_{12}) > (h_1 - h_2)$ , поэтому несколько вырос числитель в (21.26). *Вторая*:  $(h_{13} - h_0) < (h_1 - h_0)$ , поэтому заметно уменьшился знаменатель. Правда, появились затраты энергии, связанные с работой машины умеренного охлаждения, но эти затраты невелики; скажем, мощность компрессора  $K_y$  этой машины редко превышает 5% от мощности воздушных компрессоров  $K_1$  и  $K_2$ .

Холод "получается" в обеих ступенях компрессора, но в  $K_1$  сжимается лишь часть газа  $(1 - \phi)$ , поэтому и холодопроизводительность этой ступени составляет долю  $(1 - \phi)$  от  $(h_{13} - h_{12})$ . Холод "получается" и в испарителе машины умеренного охлаждения. При этом каждый кг воздуха теряет там теплоту  $q_y = h_4 - h_5$ .

В целом удельный расход энергии  $l_\Sigma$  с учетом затрат энергии в компрессоре машины умеренного холода  $l_y$  составляет:

$$l_\Sigma = l_k + l_y = \frac{R_y T_1 [\ln(p_3/p_2) + (1 - \phi) \ln(p_2/p_1)]}{M \eta_{из} \eta_m} + \frac{h_4 - h_5}{\varepsilon_x \eta_{ад} \eta_m}. \quad (21.27)$$

При этом последнее слагаемое  $l_y$  в (21.27) записано в соответствии с формулой (21.6), но в расчете на 1 кг воздуха, сжимаемого во вторых ступенях компрессионного агрегата  $K_2$ .

Величина  $l_\Sigma$  здесь *существенно ниже*, чем в простом регенеративном цикле: часть газа не нужно сжимать в первой ступени  $K_1$ .

Удельные затраты энергии на 1 кг жидкого воздуха формируются аналогично рассмотренным в цикле Линде:

$$l_{\text{ж}} = l_k/x, \quad (21.206)$$

но  $l_k$  и  $x$  рассчитываются по иным формулам.

Поскольку  $l_k$  меньше, а  $x$  больше, нежели в простом регенеративном цикле, то величина  $l_{\text{ж}}$  получается значительно ниже, а сам цикл — экономичнее.

**Мощность, потребляемая воздушным компрессором**, рассчитывается по (21.21), причем  $l_k$  берется без учета  $l_y$ .

Следует обсудить *место машины умеренного охлаждения* в цикле. В  $l_\Sigma$  к  $l_k$  добавилось слагаемое (хотя и относительно небольшое), отражающее вклад (работу) **компрессора установки умеренного охлаждения** (см. рис. 21.17, а). В расчете на 1 кг воздуха, сжимаемого в воздушном компрессоре  $K_2$ , в испарителе машины умеренного охлаждения отнимается теплота  $q_y$ . Тогда холодопроизводительность машины умеренного охлаждения составляет

$$Q_0 = Gq_y = G(h_4 - h_5). \quad (21.28)$$

На основе  $Q_0$  рассчитывается мощность компрессора  $N_y$ . В частности, для одноступенчатой машины умеренного охлаждения  $N_y$  определяется по формуле (21.6). Расчеты не вызывают затруднений, если известны энтальпии  $h_4$  и  $h_5$ , причем знать  $h_5$  нужно еще и при нахождении  $x$ . С величиной  $h_5$  — все просто, так как температура воздуха в точке 5 (рис. 21.17, б) определяется возможностями самого цикла умеренного охлаждения: например, если это аммиачный цикл, то ниже  $t \approx -45^\circ\text{C}$  не работают. Значение  $h_4$  найдем из теплового баланса предварительного холодообменника ПХ (см. рис. 21.17, а — контур II); запишем баланс в форме Приход = Уходу:

$$\varphi(h_2 - h_{12}) + (1 - \varphi - x)(h_1 - h_{13}) = 1 \cdot (h_3 - h_4). \quad (\kappa)$$

Если пренебречь недорекуперацией в ОХ, то, полагая  $T_5 \approx T_{12} \approx T_{13}$ , можно определить по диаграмме  $T-s$  значения  $h_{12}$ ,  $h_{13}$  и найти единственную неизвестную величину  $h_4$ .

Далее находят  $q_y$ ,  $Q_0$  и по параметрам цикла умеренного охлаждения — потоки рабочего тела и охлаждающей среды (см. разд. 21.2.2).

**Характеристики усовершенствованного цикла** при  $T_1 = 300\text{ K}$ ,  $T_5 = 233\text{ K}$ ,  $p_2 = 5\text{ МПа}$ ,  $p_3 = 20\text{ МПа}$ ,  $\varphi = 0,8$ :

$x = 0,11 \div 0,12$  (кг жидкого воздуха)/(кг сжимаемого воздуха);

$$l_{\text{ж}} = 2750 \div 2800 \text{ кДж}/(\text{кг жидкого воздуха}).$$

Это в 5 раз экономичнее в сравнении с простым регенеративным циклом и менее чем вчетверо превышает  $l_{\text{min}}$ .

### 21.3.4. Циклы с поршневыми детандерами

#### Основные варианты циклов

В циклах с поршневыми детандерами холод получают в двух основных вариантах — *а* и *б*. В обоих случаях вместо одного холодообменника последовательно устанавливают два — высокотемпературный 1 и низкотемпературный 2 (рис. 21.18). По варианту *а* (принцип Гейландта, рис. 21.18, *а*) определенную долю  $\psi$  воздуха сразу после сжатия до  $p_2$  в компрессионном агрегате (точка А) направляют в детандер, где давление понижается от  $p_2$  до  $p_1$ ; далее воздух присоединяется к потоку низкого давления (в точке В). По варианту *б* (принцип Клода, рис. 21.18, *б*) сжатый до  $p_2$  воздух сначала охлаждают в холодообменнике 1, после чего (точка С) его долю  $\psi$  направляют в детандер, а затем присоединяют к потоку низкого давления (в точке D).

Эффективность вариантов удобно сопоставлять в диаграмме  $h-s$  (рис. 21.18, *в*). Можно видеть, что качество холода выше

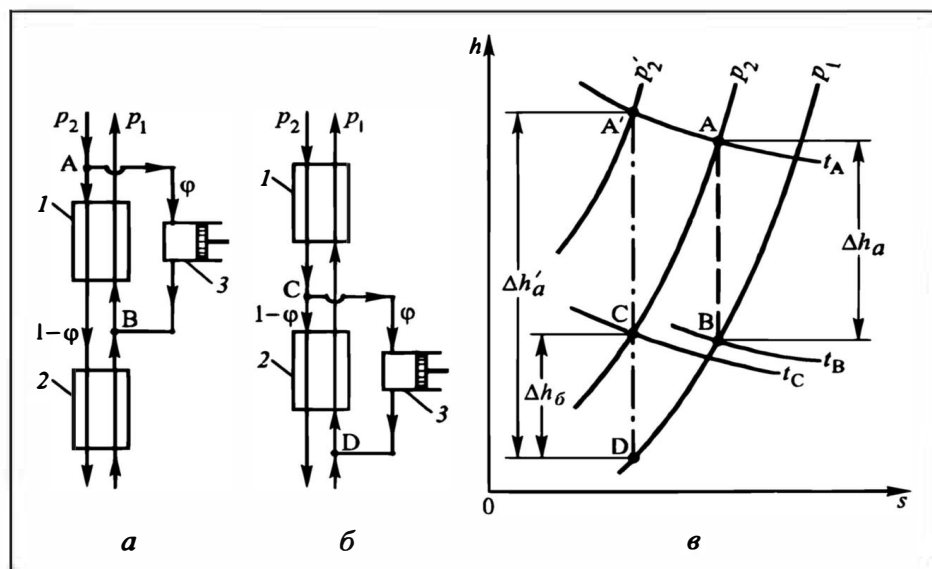


Рис. 21.18. К циклам глубокого охлаждения с расширением в поршневых детандерах:

*а* — цикл Гейландта, *б* — цикл Клода, *в* — диаграмма  $h-s$ ;

1 — высокотемпературный холодообменник, 2 — низкотемпературный холодообменник, 3 — детандер

для варианта *б*: после детандера здесь получается поток более низкой температуры:  $t_D < t_B$ . Однако *количество холода* больше в случае варианта *а*:  $\Delta h_a > \Delta h_b$ . Чтобы использовать выгоды принципа Гейландта и в то же время попасть в область низких температур, следует сжимать воздух в компрессионном агрегате до более высоких давлений  $p_2' > p_2$  (см. рис. 21.18, *в*, точка А'). Циклы Клода работают в области средних давлений (2—6 МПа), циклы Гейландта — в области высоких давлений (12—20 МПа). Установки, базирующиеся на принципе Гейландта, как это следует из рис. 21.18, *в*, позволяют получать низкие температуры (отвечающие точке D) с высокими холодопроизводительностями:  $\Delta h_a' > \Delta h_a > \Delta h_b$ . Цикл Гейландта требует, конечно, увеличения затрат энергии в компрессионном агрегате, но в целом он на 8—10% экономичнее цикла Клода. В отечественных технологиях при умеренных производительностях применяют цикл Гейландта.

### Схема цикла Гейландта и диаграмма $T-s$

Из рис. 21.19, *а* видно, что этот цикл отличается от простого регенеративного тем, что в точке 2 часть сжатого до давления  $p_2$  воздуха (его доля  $\psi \approx 0,3+0,6$ ) отводят на адиабатическое (реально — политропическое) расширение в детандере, где давление падает от  $p_2$  до  $p_1$ . При этом в идеале получают и холод, и энергию. Остальной газ (его доля  $1 - \psi$ ) направляется на дросселирование.

Стадии цикла Гейландта ясны из диаграммы  $T-s$  на рис. 21.19, *б*:

- 1—2 — изотермическое ( $T_1 = T_2$ ) сжатие газа (1 кг);
- 2—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение части газа ( $1 - \psi$ );
- 2—6 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) расширение части газа  $\psi$ ;
- 3—4 — изоэнтальпийное ( $h_4 = h_5 = \text{const}$ ) дросселирование части газа ( $1 - \psi$ );

4  $\nearrow$  5  
4  $\searrow$  0 — изобарическая ( $p_1 = \text{const}$ ) сепарация парожидко-

стой смеси на жидкую часть  $x$  и пар (газ) в количестве  $(1 - \psi - x)$ ;

5  $\searrow$  7  
6'  $\nearrow$  7 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) смешение потоков по-

сле детандера  $\psi$  (т.6, реально — т.6') и сепаратора  $1 - \psi - x$  (т.5);

7—1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревание обратного потока  $(1 - x)$  газа.

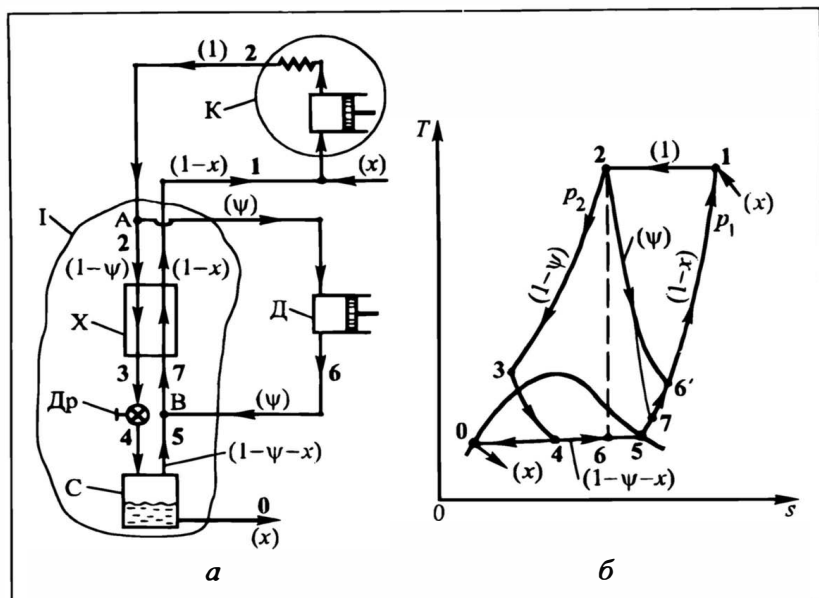


Рис. 21.19. Цикл Гейланда:

*a* — принципиальная схема. *б* — диаграмма  $T-s$ ;

*K* — компрессионный агрегат, *X* — холодильник, *Др* — дроссельный вентиль, *С* — сепаратор, *Д* — детандер

### Технологический расчет цикла.

Связь производительностей  $G$  и  $G_{ж}$  определена формулой (21.18). Поток газа, отводимого на детандер, равен  $G\psi$ , а на дросселирование —  $G(1-\psi)$ .

**Теоретическую степень ожожения** найдем на базе теплового баланса для контура I (см. рис. 21.19, *a*), отсекающего холодопроизводящие агрегаты — компрессор и детандер.

Напомним: в действительности расширение в детандере — процесс политропический (линия 2—6' на рис. 21.19, *б*), но в расчетах удобнее использовать адиабатический процесс (линия 2—6 на рис. 21.19, *б*) — с поправкой на адиабатический коэффициент  $\eta_{ад}$ .

Тепловой баланс для контура I:

$$1 \cdot h_2 + \psi h_6 - (1 - x_T) h_1 - x_T h_0 - \psi h_2 = 0, \quad (л)$$

откуда

$$x_T = \frac{1(h_1 - h_2) + \psi(h_2 - h_6)}{h_1 - h_0}. \quad (21.29)$$

В числителе формулы (21.29) стоят **удельные холодопроизводительности компрессора и детандера** (для последнего — с учетом доли  $\psi$  направляемого в него воздуха).

Отличие реального процесса в детандере от адиабатического, как было показано в разд. 21.3.1, уменьшает холодопроизводительность детандера:

$$h_2 - h_6 = (h_2 - h_6)\eta'_{ад}. \quad (м)$$

Учитывая  $q_0$ ,  $q_p$  и  $\eta'_{ад}$ , получим реальную степень ожождения:

$$x = \frac{1 \cdot (h_1 - h_2) + \psi(h_2 - h_6)\eta'_{ад} - (q_0 + q_p)}{h_1 - h_0}. \quad (21.30)$$

Удельный расход энергии в компрессоре рассчитывается по (21.18).

Механические потери дополнительно *понижают* работу, возвращаемую в цикл. Поэтому удельная работа детандера  $l_d$  должна учитывать механический КПД  $\eta_m$ :

$$l_d = \psi(h_2 - h_6)\eta'_{ад}\eta_m. \quad (21.19a)$$

Удельный расход энергии в цикле на 1 кг жидкого воздуха формально определяется по (21.20). Заметим, что *возврат энергии* поршневым детандером в цикле Гейландта обычно невелик (величина  $l_d$  не превышает 10% от  $l_k$ ). Это обусловлено относительно невысокими значениями  $\eta'_{ад}$  и  $\psi$ . По указанной причине на практике в цикле Гейландта часто не используют энергию детандера для экономии механической работы (см. разд. 21.3.6). При этом *вклад детандера в холодопроизводительность цикла* значителен. Поэтому при расчете *степени ожождения* вклад детандера учитывают обязательно, а при расчете  $l_{ж}$  — только при возврате энергии от детандера в цикл. В противном случае  $l_{ж} = l_k/x$ .

**Характеристики цикла Гейландта** при  $T_1 = 300$  К,  $p_1 = 0,1$  МПа,  $p_2 = 20$  МПа,  $\psi = 0,35$ :

$$x = 0,26 \div 0,28 \text{ (кг жидкого воздуха) / (кг сжимаемого воздуха)};$$

$$l_{ж} = 2200 \div 2500 \text{ кДж / (кг жидкого воздуха)}.$$

Это наилучшие характеристики среди циклов, работающих на получение жидкого воздуха.

### 21.3.5. Циклы с турбодетандерами

В этих циклах эксплуатируется идея П.Л.Капицы, разработавшего *центробежную* расширительную машину — **турбодетандер (ТД)**, — способную использовать относительно небольшой перепад давлений: от 0,6—0,8 до 0,1 МПа. Достоинство ТД заключается не только в очень высоких производительностях по расширяемому газу, но и в повышенных адиабатических КПД  $\eta'_{ад}$ . Дело в том, что в противоположность поршневым детандерам здесь нет такого источника теплоты, как *трение поршня*

о стенки цилиндра; поэтому отличие  $\eta_{ад}'$  от 1 обусловлено лишь притоком теплоты из окружающей среды к расширяемому рабочему телу и внутренним трением газа в ТД. Заметим: вследствие очень высоких производительностей ТД удельные (в расчете на 1 кг газа) потери холода в окружающую среду здесь невелики, и отличие от 1 обусловлено в основном внутренним трением расширяющегося в детандере газа.

Величины  $\eta_{ад}'$  уже в первых ТД были на уровне 0,8; в современных машинах они составляют 0,85 и даже несколько более. Повышенные значения  $\eta_{ад}'$  делают целесообразным подачу в ТД большей доли газа  $\psi$ , нежели в циклах с поршневыми детандерами. Правда, невысокие давления  $p_2$  заставляют брать газообразное РТ для расширения в турбодетандере обязательно *после* предварительного холодообменника (это несколько понижает перепад энтальпий  $\Delta h$  в детандере — см. разд. 21.3.4), иначе в результате расширения в ТД не получить приемлемо низких температур.

Работа в области сравнительно низких давлений  $p_2$  позволяет для сжатия РТ использовать **турбокомпрессоры (ТК)**, также обладающие высокой производительностью.

### Схема цикла Капицы и диаграмма $T-s$

Схема цикла Капицы показана на рис. 21.20, а. Исходный воздух (состояние 1) изотермически сжимается в ТК от давления  $p_1$  до  $p_2$  (состояние 2) и подается в предварительный холодообменник ПХ, где он изобарически охлаждается до состояния 3. Здесь воздух разделяют на два потока:

— некоторую его долю  $\psi$  (обычно 0,6—0,8) направляют в турбодетандер, где давление адиабатически снижается до  $p_1$  и происходит охлаждение воздуха (теоретически — до состояния 6, реально — до 6');

— оставшуюся его долю  $(1 - \psi)$  подают в межтрубное пространство основного холодообменника — **ожижителя (О)**, представляющего собой кожухотрубный аппарат (см. разд. 7.1).

В *межтрубном пространстве* ожижителя, где давление равно  $p_2$ , происходит *охлаждение* воздуха до состояния сухого насыщенного пара и последующая *полная его конденсация* (состояние 4 — кипящая жидкость, температура  $T_4$ ). Теплота охлаждения и конденсации отдается более холодной среде, находящейся в *трубном пространстве* ожижителя О (см. ниже). Жидкий воздух из межтрубного пространства дросселируется в вентиле Др до давления  $p_1$ . Образовавшийся парожидкостной поток (состояние 5) направляют в нижнюю зону трубного пространства ожижителя; туда же подают холодный воздух после ТД. Получающаяся смесь (влажный пар — состояние 7) частично сепарируется в упомянутой зоне, и определенная (в рас-

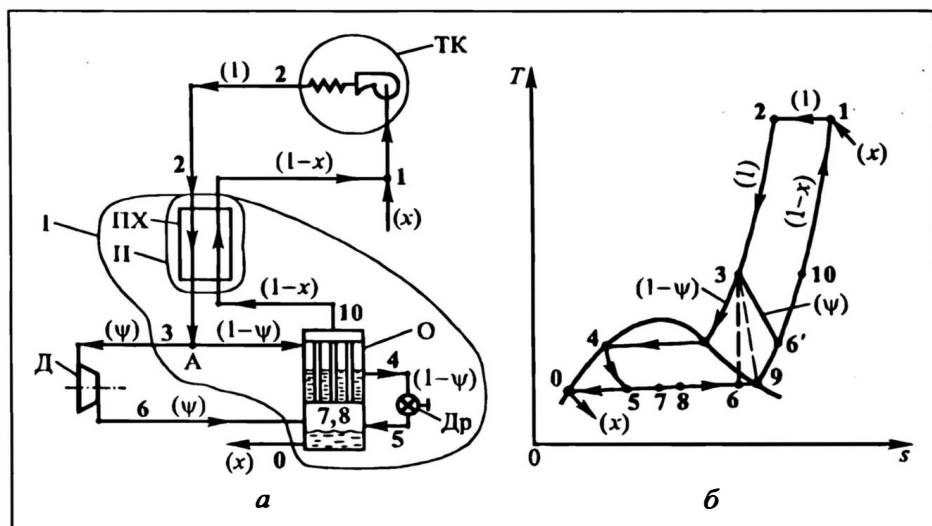


Рис. 21.20. Цикл Капицы:

*a* — принципиальная схема, *б* — диаграмма  $T-s$ ,

ТК — компрессионный агрегат, ПХ — предварительный холодообменник, Д — детандер, О — оживитель, Др — дроссельный вентиль

чете на исходный воздух) доля  $x$  жидкого воздуха (состояние 0) выводится из цикла. Остальной поток (его доля  $1 - x$ ; состояние 8, температура  $T_8$ ) и является той самой холодной средой в трубном пространстве оживителя, которая отнимает теплоту от воздуха, охлаждающегося и конденсирующегося в его межтрубном пространстве. Условие переноса теплоты из межтрубного пространства в трубное —  $T_8 < T_4$  — обеспечивается разницей давлений в этих зонах:  $p_1 < p_2$ . Воздух, прошедший трубное пространство оживителя и нагретый до состояния 10, поступает в промежуточный холодообменник ПХ, где отдает теплоту встречному воздушному потоку, нагреваясь при этом в идеале до исходного состояния 1. Далее он подается (вместе с некоторым количеством  $x$  свежего воздуха) на всасывание в ТК, и цикл условно замыкается.

Диаграмма  $T-s$  для цикла Капицы представлена на рис. 21.20, б. Стадии процесса с потоками в расчете на 1 кг воздуха, сжимаемого в ТК:

1—2 — изотермическое ( $T_1 = T_2 = \text{const}$ ) сжатие воздуха в ТК от  $p_1$  до  $p_2$ ;

2—3 — изобарическое ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение 1 кг воздуха в ПХ;

3—6 — адиабатическое ( $s = \text{const}$ ) расширение части  $\psi$  воздуха в ТД с падением давления от  $p_2$  до  $p_1$ ;

3—4 — изобарические ( $p_2 = \text{const}$ ) охлаждение и конденсация части  $1 - \psi$  воздуха в межтрубном пространстве оживителя;

4—5 — дросселирование ( $h_4 = h_5 = \text{const}$ ) потока  $1 - \psi$  воздуха до давления  $p_1$ ;

5  
6  
7 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) смешение газа после ТД (поток  $\psi$ ) и влажного пара после Др (поток  $1 - \psi$ );

0  
7  
8 — изобарическая ( $p_1 = \text{const}$ ) частичная сепарация

парожидкостной смеси на жидкость (0) и влажный пар (8) с последующим выводом доли  $x$  жидкого воздуха (0) из холодильного цикла;

8—10 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревание воздушного потока  $1-x$  в трубках ожижителя;

10 — 1 — изобарическое ( $p_1 = \text{const}$ ) нагревание воздушного потока  $1-x$  в предварительном теплообменнике.

Далее к потоку  $1-x$  добавляют поток  $x$  свежего воздуха (замыкание цикла) и суммарный поток ( $1 \text{ кг}$ ) подают на сжатие в ТК.

Для реализации цикла важны два обстоятельства:

— поток воздуха после детандера должен быть холоднее (не только теоретически — точка 6, но и реально — точка 6'), чем конденсат в межтрубном пространстве ожижителя;

— поток воздуха, поступающий в трубки ожижителя, должен обеспечить *полную конденсацию воздуха в межтрубном пространстве*; поэтому в трубках (там давление  $p_1$ ) должны происходить не только нагрев воздуха, но и испарение части парожидкостной смеси; таким образом, на стадии сепарации получают жидкость (точка 0) и влажный (не сухой насыщенный — точка 9) пар, состояние которого изображается точкой 8, расположенной между 7 и 9.

### Технологический расчет цикла

Расчет базируется на тепловых балансах. Для контура I (на рис. 21.20, а), не включающего холодопроизводящие агрегаты — компрессорную установку и детандер, — в идеале тепловой баланс имеет вид:

$$1 \cdot h_2 + \psi h_6 - \psi h_3 - x_T h_0 - (1 - x_T) h_1 = 0, \quad (\text{н})$$

откуда теоретическая степень ожижения

$$x_T = \frac{1 \cdot (h_1 - h_2) + \psi (h_3 - h_6)}{h_1 - h_0}. \quad (21.31)$$

Заметим, что формулу (21.31) можно было бы, базируясь на смысле величин и аналогии с циклом Гейландта, записать сразу: в числителе стоит сумма холодопроизводительностей компрессионного агрегата и детандера, а в знаменателе — количество теплоты  $q_*$ , которую нужно отобрать от 1 кг исходного воздуха для полного его ожижения.

Реальная степень ожижения  $x$  будет ниже  $x_T$  из-за потерь холода  $q_0$  в окружающую среду (в действительности — притока теплоты из нее) и от недорекуперации  $q_p$ , а также *неполной адиабатности расширения* воздуха в детандере (учитывается адиабатическим КПД  $\eta'_{ад}$ ). Способ учета указанных отклонений от идеальности процесса идентичен рассмотренному для цикла Гейландта (см. разд. 21.3.4). Тогда реальная степень ожижения  $x$  выразится:

$$x = \frac{1 \cdot (h_1 - h_2) + \psi(h_3 - h_6)\eta'_{ад} - (q_0 + q_p)}{h_1 - h_0} \quad (21.31a)$$

Для определения  $x_T$ ,  $x$  *требуется располагать значениями энтальпии  $h_3$  и однозначно связанной с ней (процессом адиабатного расширения воздуха в детандере) энтальпии  $h_6$* . Кстати, такого же рода проблема возникает и при расчете других циклов с отбором РТ на детандер после предварительного холодообменника (например, для цикла Клода). Покажем путь решения задачи применительно к определению  $x_T$ .

Для нахождения  $h_3$  необходимы *дополнительные связи*. С этой целью можно попытаться составить, например, тепловой баланс промежуточного холодообменника (контур II на рис. 21.20, а) без учета потерь  $q_0$  и  $q_p$ :

$$1 \cdot h_2 + (1 - x_T)h_{10} - 1 \cdot h_3 - (1 - x_T)h_1 = 0. \quad (o)$$

Здесь  $h_1$  и  $h_2$  известны. Однако появилась дополнительная неизвестная переменная  $h_{10}$ , так что к нахождению  $h_3$  приблизиться не удалось.

Тепловой баланс для контура, охватывающего основной холодообменник О с сепаратором, дополнительных связей не дает, так как представляет собой разность тепловых балансов (н) и (о). Анализ показывает, что составление тепловых балансов для других промежуточных контуров (для собственно О; для точек разделения потоков воздуха, направляемых в О и детандер Д, или смешения потоков из Д и О) также не приводит к однозначной фиксации точки З (определению  $h_3$ ). Дело в том, что наращиванию числа уравнений связи сопутствует такое же увеличение числа переменных (неизвестных энтальпий). В результате система уравнений связи остается незамкнутой: число связей на единицу меньше числа переменных. Оста-

ющаяся степень свободы должна быть заполнена из феноменологических соображений. Целесообразно, например, положить, что в результате реального процесса расширения в детандере должен получаться воздух с температурой, близкой к насыщению (точка 9) при давлении  $p_1$ ; для гарантии от каплеобразования в детандере — на несколько градусов выше. Таким образом фиксируются точка 6' и энтальпия  $h_6'$ . При известном адиабатическом КПД детандера  $\eta'_{ад}$  это позволяет найти  $h_3$ , поскольку по определению  $\eta'_{ад}$

$$h_3 - h_6' = (h_3 - h_6)\eta'_{ад}, \quad \text{и} \quad h_3 = \frac{h_6'}{1 - \eta'_{ад}} - \frac{\eta'_{ад}}{1 - \eta'_{ад}} h_6. \quad (\text{п})$$

Величину  $h_3$  отыскиваем (используя упомянутую ее связь с  $h_6$ ) с помощью итерационных процедур. А тепловые балансы типа (о) для промежуточных контуров позволяют (при уже найденных  $x_\tau$ ,  $x$ ) определить в случае необходимости значения промежуточных энтальпий ( $h_{10}$  и др.).

Удельные расходы энергии и мощность компрессора выражаются так же, как в цикле Гейландта:

$$l_k = \frac{R_y T_1 \ln(p_2/p_1)}{M \eta_{из} \eta_m}; \quad (21.18)$$

$$l_d = \psi (h_3 - h_6) \eta_{ад} \eta_m; \quad (21.19a)$$

$$l_{ж} = (l_k - l_d)/x; \quad (21.20)$$

$$N_k = G l_k. \quad (21.21)$$

**Характеристики цикла** при  $p_2 = 0,6$  МПа,  $T = 300$  К и  $\psi = 0,8$ :  $x = 0,05$  (кг жидкого воздуха)/(кг исходного воздуха); небольшие  $x$  обусловлены малым перепадом давления  $p_2 - p_1$ ; при этом невелики и затраты энергии  $l_k$ ;

$l_{ж} = 4200$  кДж/(кг жидкого воздуха); это заметно больше, нежели в цикле Гейландта. Но низкие значения  $p_2$  приводят к значительному удешевлению аппаратуры, что для циклов глубокого охлаждения существенно влияет на общую экономичность процесса (см. также разд. 21.3.6).

Высокопроизводительные отечественные установки глубокого холода с получением жидкого воздуха базируются на принципах цикла Капицы.

### 21.3.6. Об аппаратурном оформлении процессов глубокого охлаждения

Ниже кратко охарактеризованы *машины и аппараты*, применяемые в циклах глубокого охлаждения\*.

\* Более подробные сведения приводятся в [2, 11].

**Компрессоры.** В случае умеренной производительности (до  $1 \text{ м}^3/\text{с}$ ) применяют **многоступенчатые поршневые компрессоры**; при этом давления на выходе иногда превышают  $20 \text{ МПа}$  ( $200 \text{ бар}$ ). В зависимости от конечного давления (а начальное — близко к атмосферному) компрессор содержит до 6 ступеней. При высоких давлениях газ далек от идеального; поэтому степень сжатия снижается от ступени к ступени: в первых ступенях она на уровне 4, в последних — несколько превышает 2. Как правило, используют горизонтальные компрессоры (первая ступень — двойного действия, остальные — простого) с поршнями, находящимися на общем штоке; компрессор снабжен массивным маховым колесом. Между ступенями газ охлаждается в холодильниках.

В случае высокой производительности (порядка  $30 \text{ м}^3/\text{с}$ ) и невысоких конечных давлений (до  $0,6\text{--}0,8 \text{ МПа}$ ) применяют многоколесные турбокомпрессоры с мощным (до  $6000 \text{ кВт}$ ) электромотором в качестве привода. Число колес достигает 12, степень сжатия в одном колесе не превышает 1,2; после 2—3 ступеней сжимаемый газ охлаждается в холодильниках.

**Детандеры.** В циклах высокого ( $10\text{--}20 \text{ МПа}$ ) и среднего ( $2\text{--}6 \text{ МПа}$ ) давления используют **поршневые детандеры**. Их основная роль — получение холода при расширении газа. В идеале они должны еще и возвращать энергию в цикл; но этот возврат невелик — как в абсолютных цифрах (невысокая производительность), так и относительно — он составляет несколько процентов от затрат энергии на сжатие газа (из-за низких адиабатических КПД). А устройство для съема энергии с детандера требует определенных капитальных затрат, поэтому часто *поршневой* детандер работает без возврата энергии в цикл.

В высокопроизводительных циклах низкого давления используются **турбодетандеры** — они дешевле и компактнее поршневых. Наиболее распространены одноступенчатые радиальные центробежные детандеры, работающие с очень высокой частотой вращения рабочего колеса (иногда — свыше  $1000 \text{ с}^{-1}$ ). Здесь отказ от возврата весьма значительных количеств энергии в цикл — недопустим: велики потоки расширяющегося газа, к тому же машина работает с высоким адиабатическим КПД. Энергию от турбодетандера чаще всего отводят с помощью посаженной на его вал *динамомашин* (электрогенератора); не исключено и расположение турбодетандера на одном валу с турбокомпрессором, хотя технически это менее удобно.

**Теплообменные аппараты (холодообменники).** В циклах глубокого охлаждения используют рекуператоры и регенераторы (см. разд. 7.1). Общие проблемы здесь: подготовка воздуха (предотвращение замерзания содержащихся в нем паров воды и диоксида углерода), обеспечение достаточной интенсивности теплообмена (газам, в том числе — воздуху, присущи невысокие коэффициенты теплоотдачи к стенкам) и поддержание повышенных давлений теплообменной аппаратурой. А для рекуператоров — еще и проблема термических напряжений (вследствие значительных диапазонов температур при пуске и работе установки).

В качестве **рекуператоров** наиболее широко применяются **витые теплообменники**, в которых узкие трубы навиты (с зазорами) в несколько слоев на полый заглушенный сердечник. Эти холодообменники отличаются большой теплопередающей поверхностью в единице объема. Заметим, что для витых теплообменников в значительной мере снимается проблема термических напряжений, так как навитые на сердечник трубки обладают возможностью более или менее свободного термического расширения. В качестве **регенераторов** используются аппараты с насадкой — чаще всего в виде дисков из тонкой (доли миллиметра) гофрированной металлической (например, алюминиевой) ленты либо в виде металлических сеток. Регенераторы дешевле рекуператоров.

В случае **рекуператоров** необходима предварительная очистка воздуха от паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , причем до весьма низких остаточных концентраций — иначе лед забьет коммуникации. Очистка ведется в специальных установках методами абсорбции и адсорбции. В случае **регенераторов** происходит вымораживание  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на элементах насадки на стадии охлаждения потока и их испарение

(сублимация) на стадии его нагревания (с выносом  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  из теплообменника); здесь не требуется предварительной тонкой очистки исходного воздуха.

**Витые холодообменники-рекуператоры** с развитой поверхностью обеспечивают достаточно интенсивный теплообмен газа (воздуха) с внутренними стенками труб, в которых он движется с высокими скоростями. А в межтрубном пространстве скорость газа заметно ниже, и коэффициенты теплоотдачи здесь в 5—7 раз меньше, чем внутри труб. Для повышения интенсивности теплообмена в этой зоне трубы снабжают наружным оребрением, увеличивающим пропускную способность теплопереноса  $\alpha F$  за счет  $F$ . В **регенераторах** интенсивный теплообмен обусловлен очень большой удельной и общей поверхностью насадки. По этой причине потери холода от недорекуперации здесь ниже, чем в рекуперативных холодообменниках. Однако в регенераторах, применяемых в процессах разделения воздуха, его компоненты ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) получаются недостаточно чистыми: они загрязняются примесью воздуха при смене горячего и холодного потоков.

Проблему прочности в витых рекуперативных холодообменниках решают, направляя *сжатый газ по трубкам, а газ низкого давления* (практически атмосферного) — *по межтрубному пространству*. В этом случае трубы даже при тонких стенках легко выдерживают высокое давление, а корпус теплообменника избыточного давления не испытывает. Корпус **регенератора** в циклах высокого и среднего давления приходится делать толстостенным, чтобы он смог противостоять большим усилиям; повышенная металлоемкость удорожает аппарат. Стоимость регенераторов невысока только в циклах низкого давления — в этом одно из достоинств циклов типа Капицы.

**Конструкционные материалы** аппаратов глубокого холода должны быть достаточно пластичными и прочными при низких температурах. Наиболее широко в технике глубокого холода применяются медь и ее сплавы (латуни, бронзы), сварка (пайка) ведется сплавами (припоями) на основе серебра. В неотвеченных узлах применяются алюминиевые сплавы, редко — нержавеющая сталь. Эти обстоятельства значительно удорожают аппаратное оформление процессов глубокого охлаждения: капитальные затраты вносят здесь более существенный вклад в общую стоимость, нежели в других областях химической технологии.

Во избежание притока теплоты из окружающей среды к холодному РТ ("потери холода в окружающую среду") необходима *тщательная теплоизоляция* всех машин и аппаратов, функционирующих в области низких температур. В противном случае стоимость процесса резко возрастает.

### 21.3.7. Двухколонный ректификационный агрегат для разделения воздуха

Жидкий воздух, получаемый в циклах глубокого холода, применяют для создания и поддержания низких температур. Но основная его часть используется для разделения воздуха на азот и кислород методом ректификации.

Получаемый азот достаточно высокой чистоты идет в дальнейшем на синтез аммиака; далее  $\text{NH}_3$  используют непосредственно (например, как рабочее тело в циклах умеренного охлаждения) либо в качестве реагента: окисляют до оксидов азота (производство азотной кислоты и ее солей); направляют на синтез (например, карбамида) и т.д. Кроме того, азот в жидком состоянии, как и жидкий воздух, применяют для создания низких температур, а в газообразном — в качестве защитной атмосферы при работе с пирофорными (самовоспламеняющимися) веществами и как "инерт" при необходимости "погасить" какую-то химическую реакцию.

Получаемый **кислород** в химической технологии широко используют как окислитель (нередко — в смеси с воздухом), например в процессах конверсии

метана, в газификации, а также в металлургии (дутье), в медицине, при проведении сварочных работ и в других случаях, зачастую весьма далеких от химической технологии (при этом очень часто высокой чистоты кислорода не требуется).

Воздух представляет собой бинарную (практически) смесь низкокипящего компонента (НKK) — азота  $N_2$  и высококипящего (ВKK) — кислорода  $O_2$ . Основная проблема при ректификации жидкого воздуха состоит (см. разд. 12.7.6) в *организации потока флегмы*: в обычных колоннах пары НKK (с примесью ВKK) конденсируют в конденсаторах с помощью холодной воды, холодного воздуха или иного хладагента; здесь же (в области температур на уровне  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) мы не располагаем хладагентом необходимой (более низкой, чем жидкий азот) температуры. Проблема может быть решена путем использования **двухколонного ректификационного агрегата**, включенного в общий холодильный цикл.

### *Устройство и принцип работы агрегата*

Агрегат (рис. 21.21, а) состоит из двух колонн: **нижней 5** (работает под давлением  $0,5\text{--}0,7\text{ МПа}$ ) и **верхней 1** (давление чуть выше атмосферного — на  $0,02\text{--}0,04\text{ МПа}$ ). Исходная смесь **1** представляет собой сжатый и предварительно охлажденный воздух — его давление зависит от используемого цикла глубокого холода и может превышать  $10\text{ МПа}$ , температура на уровне  $-(90 \div 150)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; обычно это газ (не исключено, что и влажный пар). Исходная смесь служит теплоносителем, обогревающим кубовую жидкость нижней колонны. Будучи более "горячей", нежели кипящая в кубе жидкость, исходная смесь отдает в кипятильнике **4** свою теплоту перегрева и конденсации и превращается в жидкость. Далее ее давление сбрасывается в дроссельном вентиле **А** до  $0,5\text{--}0,7\text{ МПа}$ , и смесь подается на тарелку питания нижней колонны (ТПН) — чаще всего в виде парожидкостной смеси. В этой колонне происходит ректификация, устанавливается характерный профиль концентраций с нарастанием НKK ( $N_2$ ) снизу вверх. В результате в кубе **4** получается воздух (промежуточный кубовый остаток **IV**), обогащенный кислородом (его концентрация в кубе — на уровне  $40\text{--}60\%$ ), а наверху колонны — существенно обогащенный азот (его концентрация — от  $94$  до  $98\%$ ).

Разумеется, обогащение возможно только при наличии **флегмы**, получаемой в конденсаторе **2** наверху нижней колонны **5** — в результате конденсации паров смеси (с высокой концентрацией  $N_2$ ) в *трубном пространстве* конденсатора **2**. Очевидно, что при этом в *межтрубном пространстве* конденсатора должно находиться более холодное рабочее тело (см. ниже). Образующийся конденсат частично стекает вниз (это флегма,

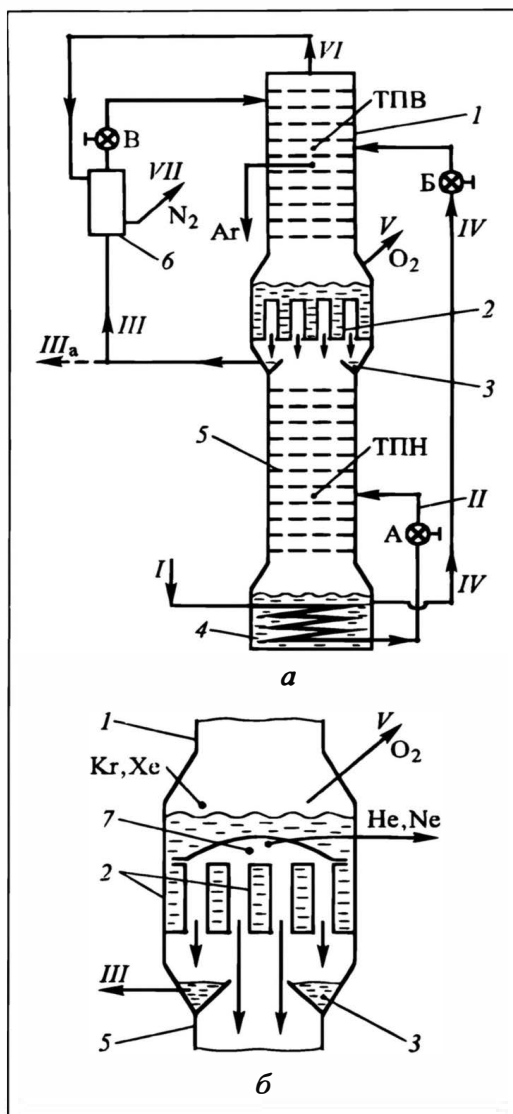


Рис. 21.21. Двухколонный агрегат для разделения воздуха:

*a* — агрегат, *б* — фрагмент агрегата: конденсатор-кипятильник;

1 — верхняя колонна, 2 — конденсатор-кипятильник, 3 — азотные карманы, 4 — куб нижней колонны с кипятыльником, 5 — нижняя колонна, 6 — холодильник жидкого азота, 7 — крышка конденсатора-кипятильника;

*I* — исходный сжатый холодный воздух, *II* — смесь, питающая нижнюю колонну, *III* — промежуточный дистиллят, флегма, *IV* — промежуточный кубовый остаток, *V* — отводимый газообразный кубовый остаток, *VI* — холодный поток азота сверху колонны 1, *VII* — отводимый газообразный дистиллят;

He, Ne, Ar, Kr и Xe — точки отбора фракций, богатых соответствующими инертными газами

обеспечивающая процесс ректификации), а частично собирается в кольцевом кармане 3 и отбирается в виде **промежуточного дистиллята III**. Некоторую часть его (поток IIIa) иногда отбирают в качестве **продукта** (жидкий азот), транспортируемого и хранимого в сосудах Дьюара.

**Кубовый остаток IV** и **дистиллят III** (самотеком, за счет разности давлений) поступают в верхнюю колонну 1. При этом кубовый остаток нижней колонны, подаваемый через дроссельный вентиль Б, является **исходной смесью для верхней колонны** (подается на ее тарелку питания ТПВ), а дистиллят из азотных карманов нижней колонны (в виде парожидкостной смеси после дросселирования в вентиле В) служит **флегмой для верхней колонны**. В нижней части колонны 2 накапливается кипящий **кубовый остаток**, значительно обогащенный кислородом (до концентрации 80—95% — в зависимости от требований потребителя); его обычно отводят в газообразном состоянии — поток V. Теплота на его кипение берется за счет конденсации паров дистиллята в конденсаторе нижней колонны 5. Из верхней части колонны 1 отводят газообразный азот со следами (доли %) кислорода, поскольку в последующем синтезе  $\text{NH}_3$  присутствие  $\text{O}_2$  нежелательно. Чистота уходящих продуктов ( $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ) обеспечивается необходимыми количествами тарелок и флегмовыми числами в колоннах 5 и 1.

Заметим, что конденсатор 2 на рис. 21.21, а показан схематично. В действительности это — кожухотрубный аппарат с трубной решеткой и крышкой (рис. 21.21, б); в трубках конденсируются пары (нижняя колонна), в межтрубном пространстве — кипит жидкость (кубовый остаток верхней колонны).

### *Особенности работы агрегата*

Для понимания и реализации устойчивой работы агрегата весьма важны тепловые режимы теплообменных устройств. Дело в том, что исходный воздух содержит *больше* НКК (приблизительно 77% мас.), нежели жидкость, находящаяся в кубе нижней колонны 4. Чтобы температура конденсации исходного воздуха в кипяtilьных трубках была здесь *выше* температуры кипения кубовой жидкости (а без этого теплообмен неосуществим), необходимо более высокое давление исходной смеси в сравнении с давлением в нижней колонне 5. Это положение иллюстрируется на рис. 21.22 диаграммами  $t-x, y$  для воздуха при разных давлениях (диаграммы I и II; средние температуры конденсации 1 и кипения 2). Точно так же температура кипения кубовой жидкости в колонне 1 (высокий % ВКК) должна быть *ниже* температуры конденсации паров в конденсаторе колонны 5 (высокое содержание НКК). Это обеспечивается различием давлений в колоннах 5 и 1 (см. рис. 21.21, а),

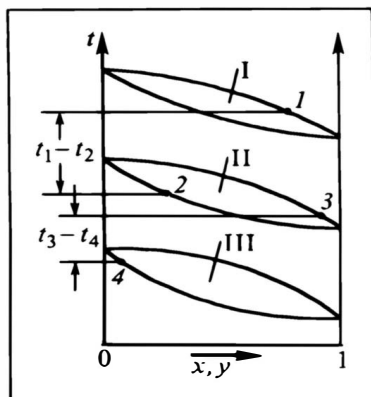


Рис. 21.22. Диаграммы  $t-x, y$  для воздуха при разных давлениях:

I — высокое, II — 5–7 бар (нижняя колонна), III —  $\approx 1$  бар (верхняя колонна); температуры: 1 — конденсации в кипятильнике нижней колонны, 2 — кипения в кубе нижней колонны, 3 — конденсации в конденсаторе нижней колонны, 4 — кипения в кубе верхней колонны

как видно на диаграммах II и III (см. рис. 21.22); сравните температуры фазовых превращений смесей 3 и 4.

Отметим также ряд других особенностей работы ректификационного агрегата (см. рис. 21.21).

С целью увеличения потока флегмы в верхней колонне целесообразно по возможности охладить поток дистиллята III из нижней колонны в верхнюю — перед его дросселированием. Для этого холодный поток VI ( $N_2$ ), отводимый сверху из колонны 1, направляют в холодильник б промежуточного дистиллята, установленный перед дроссельным вентилем В.

Холодные потоки газообразных  $N_2$  и  $O_2$  направляются (раздельно) в холодообменники (см. схемы получения глубокого холода — разд. 21.3.2—21.3.5) для охлаждения встречного потока исходного воздуха: рекуперация холода повышает экономичность процесса. После холодообменников  $N_2$  и  $O_2$  собирают в отдельные газгольдеры (давление в них, как правило, атмосферное). Поскольку движение газов по системе сопровождается потерями напора (на преодоление гидравлических сопротивлений), то давление в верхней колонне несколько выше атмосферного.

Воздух содержит не только  $N_2$  и  $O_2$ , но и ряд других компонентов. От воды и диоксида углерода избавляются до подачи исходного воздуха в холодильную установку и колонну; в противном случае лед ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) просто забьет все коммуникации. Но воздух содержит еще небольшие количества инертных газов (по крайней мере, от гелия до криптона), они постоянно накапливаются в агрегате, преимущественно — в определенных зонах колонны. Так, фракции, обогащенные He и Ne, в основном концентрируются под крышкой 7 (см. рис. 21.21, а) конденсатора нижней колонны 5; фракции, обогащенные Ar, — чуть ниже тарелки питания верхней колонны (ТПВ), а фракции, содержащие Kr и Xe, — над кубовой жидкостью верхней колонны 1. Из упомянутых зон (см. рис. 21.21) эти фракции

забирают и направляют в отдельные колонны для выделения индивидуальных компонентов\*.

На практике достаточно серьезна проблема безопасности работы ректификационного агрегата, особенно — в связи с применяемыми конструкционными материалами на основе меди и серебра (см. разд. 21.3.6). Дело в том, что в атмосфере химического завода всегда есть органические соединения (из-за существования других производств), в их числе — и ацетилен (технологические процессы с ним, сварочные работы). Эти вещества попадают через системы трубопроводов в колонну. Наиболее опасно их присутствие в кубе верхней колонны: контакт почти чистого  $O_2$  с органическими веществами; опасность усугубляется при наличии  $C_2H_2$ , поскольку могут образовываться взрывчатые ацетилениды меди и серебра. Поэтому исходный воздух тщательно очищают от примесей органических соединений (нередко забор воздуха вообще выносят с территории завода подальше от него и с учетом розы ветров). Кроме того, время от времени производят слив части кубовой жидкости из верхней колонны, чтобы избавиться от органических соединений, если они попали в колонну ("органика" обычно плавает в жидком кислороде хлопьями).

Сходные схемы разделения могут использоваться и для получения других компонентов или их смесей (фракций), кипящих при низких температурах\*\*.

#### ЛИТЕРАТУРА к главе 21

1. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 375 с.
2. Беляков В.П. Криогенная техника и технология. М.: Госэнергоиздат, 1982. 270 с.
3. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.—Л.: Госхимиздат, 1953. 612 с.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1955. 756 с.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
7. Курылев Е.С., Герасимов Н.А. Холодильные установки. Л.: Машиностроение, 1980. 622 с.
8. Лебедев П.Д. Теплообменные, сушильные и холодильные установки. М.: Энергия, 1972. 320 с.
9. Литвин А.М. Техническая термодинамика. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1956. 312 с.
10. Основные процессы и аппараты химической технологии/Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 494 с.
11. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника. Справочник/Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. М.: Энергоатомиздат, 1983. 551 с.
12. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ./Под ред. А.Н. Плановского. М.: Гостоптехиздат, 1964. 334 с.

---

\* См. [13].

\*\* См. [2, 3, 11, 13].

13. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения/Под ред. Н.И. Гельперина. М.—Л.: Госхимиздат, 1953. 391 с.
14. Теплофизические основы получения искусственного холода/Под ред. И.М. Калниня. М.: Пищ. пром., 1980. 231 с.
15. Хейсуд Р. Термодинамика равновесных процессов: Пер. с англ./Под ред. Ю.А. Чизмаджева. М.: Мир, 1983. 492 с.
16. Холодильные компрессоры. Справочник/Под ред. А.В. Быкова. М.: Колос, 1992. 302 с.
17. Холодильные машины. Справочник/Под ред. И.М. Калниня. М.: Легкая пром., 1982. 223 с.

# ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Под измельчением твердых материалов (ТМ) понимают направленное уменьшение их размеров путем механического (реже — какого-либо иного) воздействия на ТМ. Ниже рассматриваются основные инженерные проблемы измельчения на примере некоторых типичных представителей размольных машин\*.

## 22.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Общее *назначение* процессов измельчения:

— *увеличение поверхности контакта измельчаемого ТМ* для осуществления ряда химических, физических, физико-химических процессов, если именно поверхность межфазного контакта определяет интенсивность процесса в целом (многие каталитические и некаталитические гетерогенные процессы и т.д.);

— *применение ТМ в последующих* конкретных технологических процессах, если их возможно осуществить с ТМ только в тонкоизмельченном состоянии (составление композиций и др.);

— *выделение ("вскрытие") целевого компонента*, изначально существующего в твердой породе в смеси с ней (например, процессы выщелачивания в гидрометаллургии или полимерных технологиях).

### 22.1.1. Классификация размольных машин

Процессы измельчения формально и условно классифицируют *по размерам* (начальному  $d_n$  и конечному  $d_k$ ) зерен, кусков, частиц ТМ, иногда дополнительно и *по степени измельче-*

---

\* Подробнее проблемы измельчения, работа и расчет разнообразных размольных машин рассматриваются в ряде учебников по курсу ПАХТ [1, 2, 5, 7] и в специальной литературе [3, 4, 6].

ния — линейной  $z_{\text{л}} = d_{\text{н}}/d_{\text{к}}$  или объемной  $v_{\text{л}} = V_{\text{н}}/V_{\text{к}}$ :

Класс измельчения	Размер кусков $d_{\text{н}}$ и $d_{\text{к}}$ , мм	
	до измельчения $d_{\text{н}}$	после измельчения $d_{\text{к}}$
Дробление:		
крупное	1000	250
среднее	250	20
мелкое	20	1—5
Помол:		
грубый	1—5	0,1—0,04
средний	0,1—0,04	0,005—0,015
мелкий	0,1—0,04	0,001—0,005
коллоидный	< 0,1	< 0,001

Рассмотрение таблицы обнаруживает достаточно четкую тенденцию возрастания степени измельчения  $z_{\text{л}}$  по мере уменьшения размеров зерен (кусков, частиц) ТМ.

Условность приведенной классификации — не только в субъективности (произвольности) установления границ между классами, но еще и в объективных различиях:

— получение одних и тех же классов ТМ в разных размольных машинах;

— применение одних и тех же размольных машин для разных классов ТМ.

Более обоснованной является классификация *по способам измельчения*. Основные из этих способов представлены на рис. 22.1: раздавливание (а); изгиб, иначе — разламывание (б); раскалывание (в); удар (г) и истирание (д). В размольных машинах разрушение ТМ, как правило, происходит одновременно несколькими способами, так что следует говорить о *комбинированном* воздействии на ТМ, может быть — с преобладанием какого-либо одного или двух-трех способов. При этом выбор способа (соответственно — типа размольной машины) опреде-

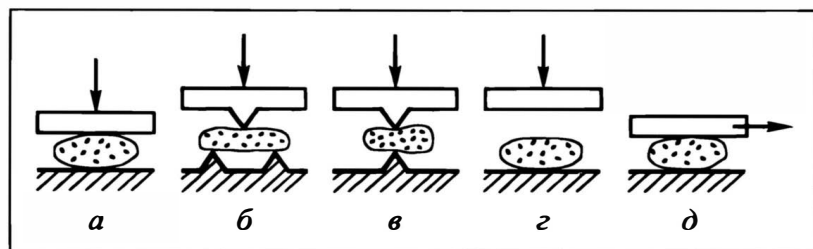


Рис. 22.1. Основные способы измельчения:

а — раздавливание, б — разламывание (изгиб), в — раскалывание, г — удар, д — истирание

ляется свойствами ТМ и отчасти исходным и конечным размерами кусков. Так, для твердых и хрупких ТМ применяют раздавливание в сочетании с раскалыванием и (или) изгибом, а для мягких и вязких ТМ предпочитают истирание в сочетании с раздавливанием и (или) ударом либо изгибом.

Сравнивая две приведенные выше классификации, отметим нечетко выраженную тенденцию: чаще всего для крупного и среднего измельчения применяют машины, использующие преимущественно раздавливание, раскалывание, изгиб и удар, а для мелкого измельчения и помола — истирание и удар.

### 22.1.2. О затратах энергии на измельчение

Затраты энергии на измельчение (разрушение) ТМ зависят от *производительности* размольной машины, а также от следующих характеристик:

- *физико-механические свойства* твердого материала (предел прочности материала  $\sigma_p$ , его модуль упругости  $E$ );

- *геометрические параметры* разрушаемого куска ТМ (его объем или линейный размер);

- *степень измельчения*;

- *выбранный способ измельчения* — этот фактор чаще всего является **определяющим**.

Строго говоря, каждому способу измельчения должны отвечать своя физическая модель разрушения куска (своя "теория прочности") и соответствующее ей математическое описание.

В настоящее время в оценке затрат энергии при разрушении ТМ господствуют две гипотезы.

При измельчении способами *раздавливания, раскалывания, удара* затраты энергии  $L$  на разрушение куска до конечного размера  $d_k$  при степени измельчения  $z_n$  качественно следуют **гипотезе Кирпичева**, согласно которой:

$$L = \frac{\pi \sigma_p^2 d_k^3}{12 E} (z_n^3 - 1) \quad (\text{Дж}). \quad (\text{а})$$

При измельчении способом *истирания* (и некоторыми иными) затраты энергии  $L$  на разрушение куска начального размера  $d_n$  при степени измельчения  $z_n$  согласно **гипотезе Риттингера** пропорциональны вновь образованной поверхности:

$$L = K_p d_n^2 (z_n - 1) \quad (\text{Дж}), \quad (\text{б})$$

причем эмпирический коэффициент  $K_p$  (в  $\text{Дж}/\text{м}^2$ ) оценить теоретически пока не удастся. Он подлежит экспериментальному определению для каждого ТМ и размольной машины, что, конечно, снижает инженерную ценность этой гипотезы для технолога.

Оценивая упомянутые гипотезы (и ряд других более частных моделей), при их практическом использовании необходимо учитывать следующие обстоятельства:

— прочностные характеристики конкретного ТМ, подлежащего измельчению (минерала, породы и т.п.), бывают различными для разных месторождений и размеров куска: сказываются структурные дефекты в ТМ (*плохо воспроизводимые* по величине и распределению в куске), влияющие на прочность материала и затраты энергии на его разрушение;

— даже в случае абсолютной строгости модели разрушения ТМ и ее математического описания для каждого способа измельчения в силу *комбинированного воздействия* рабочего органа размольной машины на ТМ невозможно количественно оценить **вклад** различных способов измельчения, присущих конкретной размольной машине; отсюда — невозможность точного расчета затрат энергии на измельчение в реальной размольной установке;

— но и в случае успешного разрешения указанных выше проблем возникают расчетные затруднения, связанные с необходимостью оценки затрат энергии на перемещение массивных рабочих органов на холостом ходу размольной машины (т.е. в отсутствие измельчаемого материала); эти затраты обычно вполне *соизмеримы* с затратами на собственно измельчение, а для некоторых размольных машин и превосходят их. Заметим: чаще всего затраты энергии холостого хода размольных машин пока что не поддаются теоретическому анализу.

В настоящее время используются два основных конкурирующих пути преодоления сформулированных выше расчетных осложнений.

**Первый** опирается на теоретические *формулы типа* (а) и (б), правильно отражающие доминирующий способ разрушения ТМ. Но в затраты энергии вносят свой вклад и другие способы измельчения, а также перемещение рабочих органов самой размольной машины. Поэтому в теоретические формулы вносятся корректирующие эмпирические поправки, призванные отразить реальные затраты энергии. Авторы таких формул с эмпирическими поправками фактически предлагают следующий подход: теоретические фрагменты формул учитывают влияние основных факторов (в этом достоинство расчетной формулы), а согласие с *реальными* затратами энергии достигается за счет эмпирических поправочных *коэффициентов незнания* (явный недостаток формул, так как теоретические фрагменты далеко не всегда базируются на *основных* эффектах реального процесса разрушения ТМ).

**Второй** путь базируется на обследованиях лабораторных и промышленных размольных машин; в результате формируются

расчетные соотношения *сугубо эмпирического* характера. Достоинство такого расчетного метода — надежность в тех рабочих диапазонах, в которых были проведены эксперименты и обследования реально функционирующих размольных машин. Недостаток — отсутствие (в лучшем случае — ослабление) связи затрат энергии со свойствами измельчаемого материала.

В силу указанных причин предлагаемые в литературе формулы для расчета энергетических затрат в размольных машинах зачастую не обладают приемлемой надежностью. Поэтому в настоящем учебнике они не приводятся (или же в отдельных случаях приводятся, но лишь для иллюстрации сформулированных выше положений)\*.

### 22.1.3. Основные требования к размольным машинам. Типовые схемы размольных установок

В размольных машинах получается смесь кусков ТМ разных размеров (даже при достаточно однородном — по крупности — исходном материале). Основной принцип работы размольных машин — *измельчать ТМ только до требуемых размеров*, не затрачивая энергию на излишнее измельчение. Исходя из этого принципа формулируется большинство требований к размольным машинам:

- получение измельченного ТМ *заданного* гранулометрического состава (частный случай — равномерность измельчения, конечные зерна одинакового размера);
- возможность регулирования степени измельчения;
- минимум пылеобразования;
- немедленное удаление из рабочей зоны зерен, уже достигших заданного размера (т.е. недопустимость их дальнейшего измельчения — бесполезного, а для ряда потребителей — просто неприемлемого).

Есть и другие требования, не имеющие прямого отношения к основному принципу. Одно из них связано с *износом узлов и деталей* размольной машины, поскольку в рабочих условиях большие усилия действуют не только на измельчаемый ТМ, но и на упомянутые узлы и детали. Поэтому необходимо предохранить от поломки наиболее ответственные и трудносменяемые узлы, а для некоторых размольных машин — даже провоцировать поломки *определенных* (быстро изнашиваемых и легко доступных для замены) узлов и деталей при возникновении особо жестких условий работы.

И еще одно очевидное требование, относящееся и к другим технологическим аппаратам: минимальные затраты энергии при заданной производительности или максимальная производительность при заданных затратах энергии.

---

\* Подробнее о затратах энергии см. [1, 3, 6].

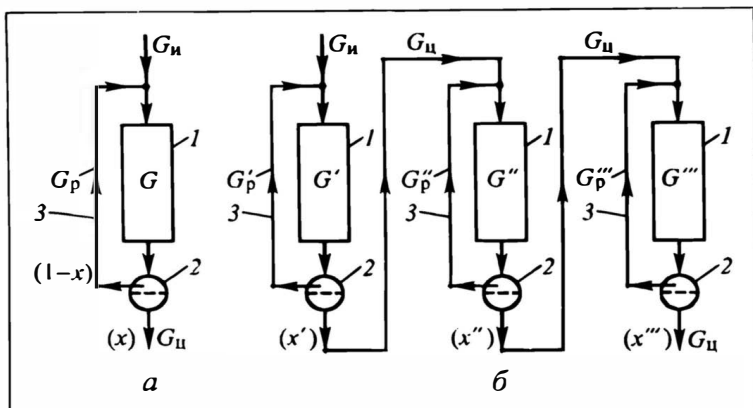


Рис.22.2. Типичные схемы размольных установок с умеренной (а) и высокой (б) степенью измельчения:

1 — размольная машина, 2 — сортирующее устройство, 3 — линия рецикла ТМ

С учетом перечисленных требований строятся **типовые схемы** размольных установок, в которых исходный ТМ должен быть измельчен до зерен (кусков, частиц) заданного размера.

**Умеренные требуемые степени измельчения.** Типовая схема в этом случае имеет вид, показанный на рис.22.2,а. В размольную установку непрерывного действия подается **исходный** массовый поток твердого материала  $G_{и}$ . Однако за один проход до заданного размера  $d_k$  в размольной машине 1 измельчается не весь ТМ, а лишь его некая доля  $x$ . Полученная в дробилке смесь кусков разных размеров направляется на **сортировку** в классификатор 2, где **целевой** продукт  $G_{ц} = G_{и}$ , содержащий достаточно мелкие (приемлемые по размеру) зерна, отделяется от потока  $G_p$  с более крупными зернами. Поток  $G_p$  — **рецикл** — возвращается по линии 3 на вход размольной установки, где присоединяется к исходному потоку  $G_{и}$ . Так что **полная** (общая) производительность размольной машины составляет:

$$G = G_{и} + G_p = G_{ц} + G_p. \quad (в)$$

Разумеется, в размольной машине можно было бы обеспечить требуемое измельчение *за один проход* — тогда не было бы потребности в сортировке и рецикле:  $G_p = 0$ . Но в этом случае продукт содержал бы много мелочи — был бы **нарушен** основной принцип измельчения, возникли осложнения при последующем использовании измельченного ТМ, ухудшились технико-экономические показатели размольной установки. Именно по этой причине организуют **сопряжение** процессов в размольной машине 1 и классификаторе 2 — с рециклом потока  $G_p$  твердого материала по линии 3.

Взаимозависимость потоков ТМ найдем из материального баланса для классификатора (поз. 2 на рис. 22.2,а). При доле  $x$  целевого продукта  $G_{\text{ц}}$  от общей производительности  $G$  размольной установки доля рецикла  $G_{\text{р}}$ , естественно, составит  $(1 - x)$ . Тогда легко записываются два равноценных балансовых соотношения:

$$G_{\text{ц}} = Gx = (G_{\text{ц}} + G_{\text{р}})x \text{ и } G_{\text{р}} = G(1 - x) = (G_{\text{ц}} + G_{\text{р}})(1 - x).$$

Используя любое из этих соотношений, находим искомые связи:

$$G = G_{\text{ц}}/x = G_{\text{р}}/(1 - x) \text{ и } G_{\text{р}} = G_{\text{ц}}(1 - x)/x = G_{\text{ц}}(1 - x)/x. \quad (22.1)$$

**Высокие степени измельчения.** В этом случае получить целевой продукт с хорошим выходом в *одной* размольной машине (т.е. обеспечить соблюдение основного принципа измельчения) не удается: образуется много мелочи (пыли). Поэтому используют более сложную технологическую схему (рис. 22.2,б), состоящую из *нескольких последовательно* расположенных размольных машин — *со своим рециклом*  $(1 - x)$  недоизмельченного ТМ для каждой из машин.

---

Объектом **инженерного анализа** размольной машины являются прочностные и технологические характеристики; несколько особняком стоят энергетические проблемы.

**Прочностные расчеты** — дело конструктора, научная база рассматривается в курсе "Прикладной механики"; курс ПАХТ эти моменты не затрагивает.

**Технологические вопросы** — предмет анализа в курсе ПАХТ: они важны при эксплуатации размольных установок и при их проектировании. В последнем случае технолог зачастую выступает в роли заказчика в диалоге с конструктором.

**Затраты энергии** при измельчении важны как для технолога, так и для проектировщика. Слабость теоретической базы и сложность влияния многочисленных факторов, как показано в разд. 22.1.2, пока препятствуют достаточно строгому анализу и разработке надежных расчетных формул.

Ниже рассматриваются некоторые *технологические* моменты, характерные для отдельных размольных машин.

## 22.2. ЩЕКОВЫЕ ДРОБИЛКИ

Щековые дробилки (ЩД) относятся к размольным машинам с преобладанием измельчения способами разламывания, раскалывания и раздавливания. Чаще всего ЩД используются при крупном и среднем дроблении.

### 22.2.1. Устройство и принципы работы щековых дробилок

Общий вид и кинематическая схема ШД показаны на рис. 22.3,а.

Основными рабочими органами ШД являются смонтированные на станине 1 стальная или чугунная неподвижная щека 2 и подвижная щека 4, защищенные плитами, изготовленными из очень прочного (износоустойчивого) материала. Рабочий объем ШД — пространство между плитами, называемое пастью. С торцов пасть закрыта гладкими плитами 3.

ШД работает циклично — в две стадии: измельчение ТМ; загрузка-выгрузка ТМ. На стадии *измельчения* подвижная щека перемещается влево, плиты сближаются и происходит разрушение ТМ. На стадии *загрузки-выгрузки* подвижная щека перемещается вправо; при этом измельченный материал выгружается из ШД через нижнее сечение пасты (шпальт), и одновременно в рабочий объем через верхнее сечение пасты (зев) подается свежая порция исходного ТМ.

Поверхность плит может быть гладкой (работа на раздавливание ТМ), но она может быть рифленой или зубчатой (работа на изгиб, отчасти — на раскалывание ТМ).

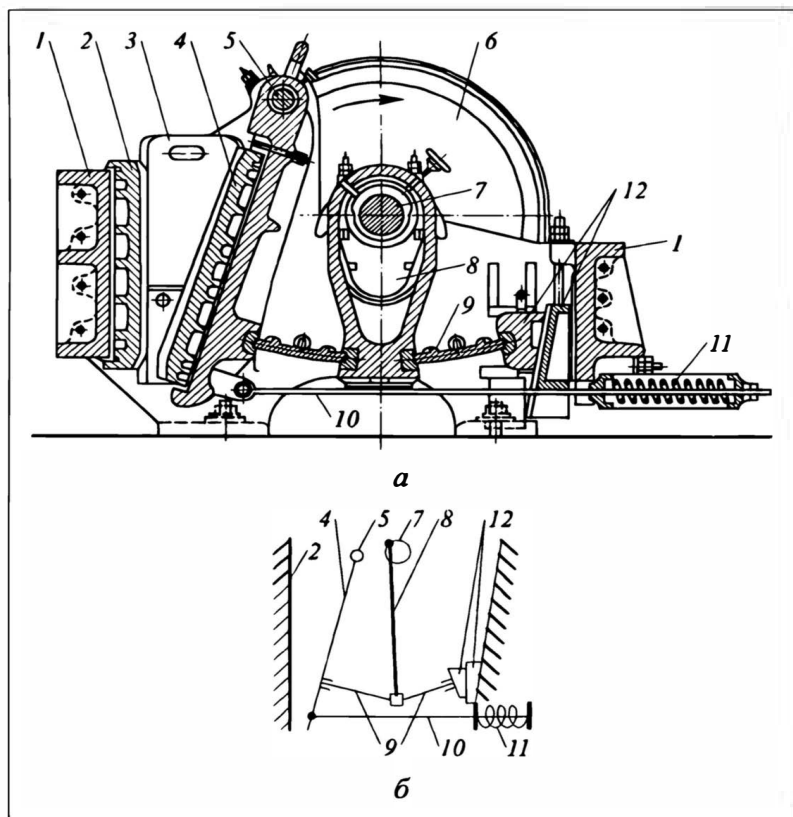
Возвратно-поступательное (а точнее — *качательное*) перемещение подвижной щеки около оси 5 обеспечивается подъемно-опускным движением шатуна 8, сидящего на эксцентриковом валу 7, и распорными плитами 9, шарнирно соединяющими шатун с подвижной щекой (левая плита 9) и клиньями 12 (правая плита 9). При *подъеме* шатуна распорные плиты располагаются почти в одну линию, так что подвижная щека идет влево (измельчение ТМ в пасты). При *опускании* шатуна распорные плиты располагаются в ломаную линию так, что подвижная щека идет вправо (разгрузка ТМ через шпальт и загрузка свежих его порций через зев). На стадии загрузки-выгрузки под действием собственного веса и веса ТМ в рабочей зоне подвижная щека *весьма медленно* перемещается вправо; чтобы частота этого перемещения соответствовала режиму ШД, предусмотрен принудительный возврат подвижной щеки в крайнее правое положение с помощью тяг 10 и пружин 11.

Для восприятия значительных инерционных усилий на эксцентриковом валу 7 устанавливается массивное маховое колесо 6.

Конечный размер куска измельченного ТМ регулируется шириной щели (нижнего сечения) шпальта за счет фиксации клиньев 12 в определенном положении.

При работе ШД возможно случайное попадание в рабочий объем (в пасть) *очень прочного* куска какого-либо постороннего ТМ. Чтобы избежать поломки дорожестоящих узлов и деталей ШД, на этот случай предусмотрена *преднамеренная* поломка какой-нибудь дешевой и легко заменяемой детали, чаще всего — специально ослабленной правой распорной плиты 9: она выполняет роль "предохранительного клапана" — при поломке ее легко заменить на новую.

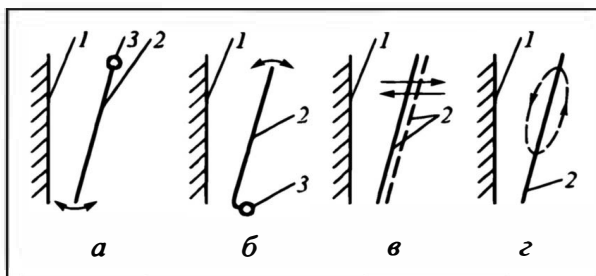
**Крепление подвижной щеки** может быть различным (см. рис. 22.4). Применяемое чаще всего *верхнее* крепление (рис. 22.3,а и 22.4,а) обеспечивает надежную выгрузку ТМ. Однако из-за переменной ширины шпальта в этом случае продукт состоит из кусков, заметно различающихся своими размерами. *Нижнее* крепление подвижной щеки (рис. 22.4,б) обеспечивает большую однородность в размере кусков измельченного ТМ. Но в этом случае возможно зависание измельченного ТМ при его выгрузке через шпальт. В обоих рассмотренных случаях различные участки подвижной щеки при ее качании перемещаются на



**Рис.22.3. Щековая дробилка:**

*а* — процессуальная схема, *б* — кинематическая схема;

*1* — станина, *2* — неподвижная щека с защитной плитой, *3* — боковая плита, *4* — подвижная щека с защитной плитой, *5* — ось качания подвижной щеки, *6* — маховое колесо, *7* — эксцентриковый вал, *8* — шатун, *9* — распорные плиты, *10* — тяги, *11* — пружина, *12* — клинья



**Рис.22.4. Варианты крепления подвижной щеки:**

*а* — верхняя подвеска, *б* — нижняя подвеска, *в* — параллельное перемещение подвижной щеки, *г* — сложное перемещение;

*1* — неподвижная щека, *2* — подвижная щека, *3* — ось качания подвижной щеки

разные расстояния и потому испытывают неодинаковые механические нагрузки (наибольшие — в области максимального перемещения участков подвижной щеки). От этого недостатка свободны ШД с *параллельным* перемещением подвижной щеки (рис. 22.4,в); платить за это улучшение приходится значительным усложнением кинематической схемы ШД. Наконец, существуют ШД со *сложным* перемещением подвижной щеки (см. рис.22.4,г) — влево и вниз на стадии измельчения. В этом случае облегчается выгрузка измельченного ТМ; кроме того, к указанным выше способам измельчения в ШД добавляется еще истирание, что важно при разрушении мягких и вязких ТМ. Разумеется, кинематическая схема перемещения подвижной щеки здесь тоже весьма сложная.

**Диапазон размеров ШД** весьма широк: от *лабораторных* дробилок (с размером в зеве  $150 \times 100$  мм) до *пилотных* (укрупненных лабораторных) и *промышленных* (размер в зеве  $2000 \times 3000$  мм). Щековые дробилки могут развивать очень большие усилия.

**Достоинства ШД:** простота; надежность; легкость обслуживания; относительная компактность (см. рис. 22.3,а). **Недостатки ШД:** периодичность цикла работы и, как следствие, неравномерность нагрузки на рабочий орган в процессе измельчения (от высоких на стадии измельчения до почти нулевых на стадии загрузки-выгрузки); поломки и необходимость замены распорной плиты; шум.

## 22.2.2. Основы технологического расчета

### *Угол захвата твердого материала в щековой дробилке*

Углом захвата в ШД называется угол  $\alpha$  (рис. 22.5,а) между неподвижной и подвижной щеками. Если рассматривается ШД с параллельным перемещением подвижной щеки (рис. 22.4,в), то угол захвата в процессе работы ШД остается постоянным. Если же в ходе измельчения ТМ этот угол несколько (на практике — весьма слабо) изменяется (например, при верхней или нижней подвеске подвижной щеки — см. рис. 22.4,а,б), то при анализе проблемы захвата речь идет об угле  $\alpha$  в *начале* стадии измельчения: подвижная щека — в крайнем правом положении.

С позиций технолога обычно следует стремиться к *увеличению* угла захвата  $\alpha$ , так как с ростом  $\alpha$  повышается степень измельчения  $z_n$  — как правило, это желательно. Но при чрезмерном увеличении  $\alpha$  кусок ТМ, подлежащего измельчению, не будет захвачен щеками, а *выскользнет* ("эффект мыла") вверх из рабочей зоны, но не будет разрушен.

На кусок ТМ, находящийся в рабочей зоне (в пасти), действует сила  $F_B$  (рис. 22.5,а), стремящаяся вытолкнуть его из

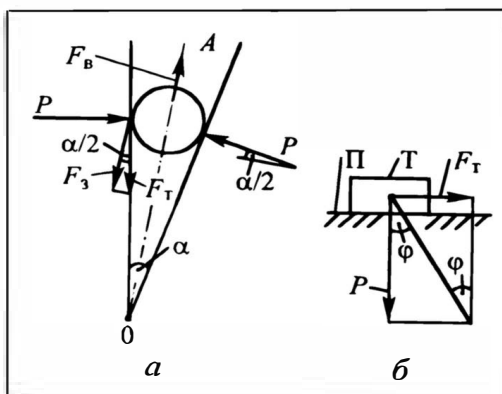


Рис. 22.5. К расчету предельного угла захвата щековой дробилки:

*a* — схема действия сил, *б* — к определению угла внешнего трения (*T* — тело, *П* — поверхность трения)

пасти. Одновременно на кусок действуют силы трения  $F_T$ , удерживающие его в пасти, что необходимо для последующего его разрушения. С ростом  $\alpha$  увеличиваются силы, выталкивающие кусок, и уменьшаются силы, удерживающие кусок в рабочей зоне.

Очевидно, существует некий предельный угол захвата  $\alpha_{\text{пр}}$ , при котором упомянутые силы находятся в равновесии; **рабочий угол захвата  $\alpha$  должен быть меньше предельного  $\alpha_{\text{пр}}$** . Величину предельного угла захвата  $\alpha_{\text{пр}}$  определим путем сопоставления (рис. 22.5, *a*) сил, действующих на кусок вдоль оси  $O-A$ . Для упрощения будем рассматривать шарообразный кусок ТМ.

Выразим составляющие конкурирующих сил.

Нормально к неподвижной и подвижной щекам действуют сдавливающие силы  $P$  — разложим их на составляющие: *вдоль* оси  $O-A$  и *нормально* к ней. При работе дробилки на измельчение ТМ важны нормальные составляющие сил  $P$  — именно они разрушают ТМ. Но при определении предельного угла захвата важны **выталкивающие составляющие сил**, действующие вдоль оси. Из рассмотрения рис. 22.5, *a* следует, что характерные углы при проецировании сил на ось  $O-A$  равны половине угла захвата щековой дробилки (как углы с взаимно перпендикулярными сторонами). Тогда проекция выталкивающей силы на ось  $O-A$  составляет  $P \sin(\alpha/2)$ , а поскольку этих сил две (одна для неподвижной и другая для подвижной щеки), то в итоге  $F_B = 2P \sin(\alpha/2)$ .

Удерживают кусок в рабочей зоне составляющие сил трения  $F_T$ , действующих вдоль щек в точках их касания с шаром. Эти силы также разложим на нормальную к оси  $O-A$  и тангенциальную вдоль оси. Нормальная составляющая добавляется к

разрушающей нагрузке (см. выше), а тангенциальная  $F_3$  важна при решении задачи об **удержании куска** в рабочей зоне. Из технической механики известно, что сила трения вдоль щеки  $F_T$  может быть представлена в виде произведения нормальной силы  $P$  и коэффициента трения  $f_T$ :  $F_T = Pf_T$ ; поскольку этих сил тоже две (по поверхностям неподвижной и подвижной щек), то результирующая сила трения равна  $2Pf_T$ . Проекция сил трения, удерживающих кусок в рабочей зоне, на ось  $O-A$  равна  $F_3 = 2Pf_T \cos(\alpha/2)$ .

Рис. 22.5,6 иллюстрирует связь нормальной силы  $P$  и силы, обеспечивающей движение тела  $T$  по поверхности  $\Pi$ : эта движущая сила численно равна силе трения  $F_T$  и противоположна ей по направлению. Из рисунка следует:  $F_T = P \operatorname{tg} \varphi$ , где угол  $\varphi$  называется **углом внешнего трения** (трения тела  $T$  о поперечную поверхность  $\Pi$ ). Сравнение формул для силы трения  $F_T = Pf_T$  и  $F_T = P \operatorname{tg} \varphi$  приводит к выражению:  $f_T = \operatorname{tg} \varphi$ .

Предельный угол трения  $\alpha_{\text{пр}}$  найдем, приравнявая действующие вдоль оси  $O-A$  силы, выталкивающие кусок из рабочей зоны и удерживающие кусок в ней:

$$2P \sin(\alpha/2) = 2Pf_T \cos(\alpha/2) .$$

Отсюда после очевидных сокращений:

$$\frac{\sin(\alpha / 2)}{\cos(\alpha / 2)} = \operatorname{tg}(\alpha/2) = f_T = \operatorname{tg} \varphi .$$

Равенство тангенсов означает равенство углов. Окончательно для предельного и рабочего углов захвата:

$$\alpha_{\text{пр}} = 2\varphi , \alpha < 2\varphi . \quad (22.2)$$

К аналогичным результатам приходят\*, рассматривая равенство *проекций* сил на вертикальную и горизонтальную оси.

Практически для многих ТМ угол  $\varphi$  находится в диапазоне  $15-20^\circ$ , так что  $\alpha_{\text{пр}} \approx 30-40^\circ$ . Рабочие углы захвата принимаются обычно с достаточным запасом на возможные изменения рабочих условий (увлажнение ТМ и др.) — в пределах  $15-25^\circ$ .

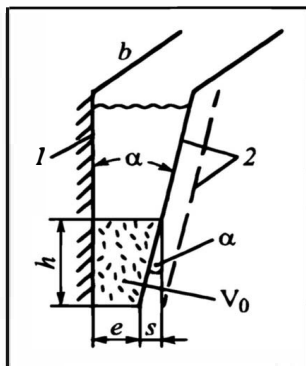
### *Производительность щековой дробилки и ее регулирование*

**Производительность ЩД.** Она определяется геометрическими характеристиками ЩД и частотой качания подвижной щеки. Расчетная схема на рис. 22.6 представлена применительно к параллельному перемещению подвижной щеки (это несколько упрощает анализ). Обозначим:  $e$  — ширина щели в шпальте;  $b$  — длина щеки (перпендикулярно плоскости чертежа);  $s$  — ход подвижной щеки;  $n$  — рабочая частота качаний щеки или, что то же самое, число оборотов эксцентрикового вала в еди-

\* См., например, [1].

Рис. 22.6. К расчету производительности щековой дробилки:

1 — неподвижная щека, 2 — подвижная щека в крайних левом (сплошная линия) и правом (штриховая линия) положениях



ницу времени: один оборот складывается из одного качания влево (стадия измельчения) и одного — вправо (стадия загрузки-выгрузки). Точками на рисунке помечено поперечное сечение призматического объема твердого материала, измельченного до заданного *максимального* конечного размера куска  $d_{км}$ ; он отвечает (см. рис. 22.6) наибольшей ширине щели  $(e + s)$ . Средний конечный размер куска  $d_k$  принимается (тот же рисунок) равным полусумме верхнего и нижнего оснований помеченного сечения измельченного ТМ:  $d_k \approx [e + (e + s)]/2$ . Размеры кусков ТМ, расположенного над помеченным объемом, могут превышать заданные ( $d_{км}$ ); такие куски не будут выгружаться через шпальт.

За одно качание щеки вправо происходит выгрузка призматического (основание призмы —  $h(2e + s)/2$ , ее длина —  $b$ ) объема  $V_0$  измельченного ТМ:

$$V_0 = hb \frac{2e + s}{2}.$$

За  $n$  качаний в единицу времени **объемная производительность ЩД** составит:

$$V = V_0 n = hb \frac{2e + s}{2} n. \quad (a)$$

В выражение (a) входят конструктивные величины  $\alpha$ ,  $e$ ,  $s$  и  $b$ , эксплуатационная характеристика  $n$ , а также расчетная высота  $h$ , не заданная в паспорте ЩД. В расчетных целях  $h$  целесообразно выразить через известные конструктивные характеристики: из геометрических соображений  $h = s/\text{tg}\alpha$ . Тогда

$$V = \frac{s}{\text{tg}\alpha} b \frac{2e + s}{2} n. \quad (б)$$

**Массовая производительность дробилки  $G$**  (в кг ТМ/с) получается как произведение объемной производительности на массовую концентрацию ТМ в измельченном материале:  $G = V \rho_T (1 - \varepsilon)$ . Здесь  $\rho_T$  — кажущаяся плотность (см. разд. 14.7.3) ТМ,  $(1 - \varepsilon)$  — его объемная доля в выгружаемом ТМ,  $\varepsilon$  — порозность. Заметим: в технологии измельчения величина  $(1 - \varepsilon)$

именуется коэффициентом разрыхления и обозначается  $\mu_0$ . На практике обычно  $\mu_0 = 0,4 \div 0,6$ . Окончательно:

$$G = \frac{s}{\operatorname{tg} \alpha} b \frac{2e + s}{2} n_{\text{рТ}} \mu_0. \quad (22.3)$$

**Регулирование производительности ШД.** С этой целью следует воздействовать на величины, входящие в формулу (22.3).

Ширину  $e$  зазора в шпальте можно изменять перемещением клиньев (поз.12 на рис. 22.3). Надо только иметь в виду, что одновременно изменится и конечный размер разрушенного куска ТМ (допустимо ли это с позиций заказчика?).  
Ход  $s$  подвижной щеки в наибольшей степени зависит от эксцентриситета вала, на котором установлен шатун. Воздействие на эксцентриситет — громоздкая процедура, на практике она не применяется. Заметим также, что величина  $s$  изменяется в весьма узких пределах, и потому вряд ли целесообразно использовать  $s$  для регулирования  $V$  и  $G$ . Воздействие на длину щеки  $b$  в процессе дробления, конечно, невозможно, на угол захвата  $\alpha$  — практически тоже ("практически" потому, что изменение  $e$  в некоторой — малой — мере сказывается и на  $\alpha$ ). Плотность  $\rho_{\text{Т}}$  — свойство измельчаемого ТМ (справочная величина). Степень разрыхления  $\mu_0$  зависит от режима работы ШД, но характер этой зависимости (не говоря уже о количественном ее выражении) изучен недостаточно.

Наиболее простым и действенным способом регулирования производительностей  $V$  и  $G$  щековой дробилки является *изменение частоты  $n$  качаний подвижной щеки* (числа оборотов эксцентрикового вала в единицу времени): согласно формулам (6) и (22.3), производительности  $V$  и  $G$  пропорциональны  $n$ .

В конце стадии измельчения твердый материал, находящийся в рабочей зоне ШД, подразделяется на две части (см. рис. 22.6):

— **нижнюю** объемом  $V_0$ , помеченную точками, где ТМ уже *измельчен* до заданного размера куска;

— **верхнюю**, где размер многих кусков ТМ может превышать максимальную ширину щели ( $e + s$ ); высыпание этой части материала через щель в шпальте затруднено или просто невозможно, она продвинется вниз и займет место  $V_0$  в следующем цикле измельчения.

Подчеркнем, что в конце стадии выгрузки (подвижная щека — в крайнем правом положении) должен *полностью* высыпаться через шпальт весь измельченный ТМ в объеме  $V_0$ ; в противном случае будет происходить *дополнительное* (чрезмерное!) измельчение материала — в нарушение основного принципа измельчения. Это означает, что *продолжительность стадии выгрузки должна быть достаточной для высыпания всего измельченного ТМ, занимающего объем  $V_0$  высотой  $h$* . Следовательно, при чрезмерно высоких частотах качания щеки  $n$  время стадии выгрузки окажется недостаточным для высыпания *всего* объема  $V_0$  измельченного ТМ.

Это обстоятельство ставит предел увеличению  $n$ : для ШД существует некая **максимальная частота качаний** подвижной

щеки  $n_{\max}$ , превышать которую нельзя из-за недопустимого уменьшения времени хода (вправо) подвижной щеки.

В целях оценки  $n_{\max}$  обозначим:  $\tau_x$  — время перемещения подвижной щеки на стадии загрузки-выгрузки,  $\tau_{\text{выс}}$  — полная продолжительность высыпания всего ТМ, заключенного в объеме  $V_0$ , помеченном точками на рис.22.6. Основной принцип измельчения соблюдается при

$$\tau_x \geq \tau_{\text{выс}} . \quad (\text{в})$$

Время одного оборота эксцентрикового вала составляет  $1/n$ ; продолжительность стадии выгрузки ТМ (одного качания) занимает половину времени полного оборота:  $\tau_x = 1/(2n)$ .

Время  $\tau_{\text{выс}}$  найдем исходя из допущения, что высыпание измельченного (помеченного) ТМ через шпальт происходит по *законам свободного падения* — без учета гидравлического сопротивления воздуха. Такое допущение вполне оправдано: гидравлическое сопротивление на стадии высыпания ТМ очень невелико из-за малых скоростей падения кусков ТМ на участке небольшой высоты  $h$  (рис. 22.6). Тогда по законам свободного падения (ускорение  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ) при нулевой начальной скорости движения ТМ справедлива формула:  $h = g\tau_{\text{выс}}^2/2$ . Отсюда с учетом  $h = s/\text{tg}\alpha$  имеем:  $\tau_{\text{выс}} = \sqrt{2h/g} = \sqrt{2s/(g\text{tg}\alpha)}$ .

Подставим выражения для  $\tau_x$  и  $\tau_{\text{выс}}$  в условие (в):

$$\frac{1}{2n} \geq \sqrt{\frac{2s}{g\text{tg}\alpha}} , \text{ откуда } n \leq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g\text{tg}\alpha}{2s}} . \quad (22.4)$$

Знаку равенства в последней формуле отвечает предельное (максимальное) число качаний (оборотов вала) в единицу времени:

$$n_{\max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g\text{tg}\alpha}{2s}} . \quad (22.4a)$$

Определение производительности ШД по (22.3) и числа качаний щеки по (22.4) относится к задаче эксплуатации. Типичная проектная задача — расчет длины щеки  $b$  по (22.3) при заданной производительности  $G$  с учетом ограничения  $n$  по (22.4).

#### *О расчете затрат энергии на измельчение в щековой дробилке*

Приведем одну из эмпирических формул для расчета затрат энергии, полученную из анализа реальных (по каталогам) мощностей приводов щековой дробилки.

При ее массовой производительности  $G$  мощность привода  $N_{\text{шд}}$  составляет:

$$N_{\text{шд}} = 2G \text{ кВт} \text{ в случае } G \leq 20 \div 25 \text{ т/ч} ; \quad (\text{г})$$

$$N_{\text{шд}} = 0,55G + 25 \text{ кВт} \text{ в случае } G \geq 20 \div 25 \text{ т/ч} . \quad (\text{д})$$

Заметим: в формулы (г), (д) не входят физико-механические свойства ТМ. Видимо, для *щековой дробилки* затраты энергии на *собственно измельчение* ТМ не являются значимыми, тем более определяющими в общих затратах энергии (см. разд. 22.1.2).

## 22.3. ВАЛКОВЫЕ ДРОБИЛКИ

Валковые дробилки (ВД) чаще всего используются при среднем и мелком измельчении. В зависимости от формы валков (точнее — бандажей) преобладающим способом измельчения может быть *раздавливание* (в случае гладких валков) либо *разламывание* и *раскалывание* (если поверхность бандажей снабжена рифами или шипами). Ниже принципы работы и технологические расчеты будут рассмотрены применительно к гладковалковой дробилке.

### 22.3.1. Устройство и принципы работы валковых дробилок

Общий вид и кинематическая схема валковой дробилки показаны на рис. 22.7.

Основным рабочим органом ВД является пара **валков 1, 2 с бандажами**, изготовленными из износостойчивого материала. Валки установлены с некоторым зазором и вращаются навстречу друг другу: левый — по часовой стрелке, правый — против нее. Условимся: здесь и далее будем говорить о "валках", подразумевая валки вместе с бандажами. Кусок ТМ, попавший в зазор (щель) между валками, должен быть захвачен ими и разрушен (измельчен). Ширина щели между валками, значит и конечный размер куса ТМ после измельчения, регулируется фиксацией штифта 5 с помощью упорных болтов.

При попадании в зазор куска постороннего очень прочного ТМ валки (бандажи) могут разрушиться под действием возникающих высоких нагрузок. Чтобы этого не произошло, один из валков (на рисунке — левый) установлен в неподвижных подшипниках, другой (правый) — в скользящих. Если валки не смогут разрушить упомянутый прочный кусок ТМ, то подвижный валок 2 отодвинется вправо и ВД пропустит этот кусок ТМ неразрушенным, предохраняя ВД от поломок. А затем под действием пары пружин 4 подвижный валок возвратится в исходное положение.

Оба вала чаще всего (например, при измельчении твердого, подчас — хрупкого материала) вращаются со *строго одинаковыми* числами оборотов в единицу времени, обеспечивая работу на *раздавливание* подлежащего измельчению ТМ. Если ТМ является мягким и вязким, то надо обеспечить *истирающее* воздействие; в этих случаях предусматривают несколько различающиеся (обычно на ~20%) скорости вращения валков.

**Достоинства ВД:** надежность; "автоматическое" выполнение основного принципа измельчения, так как разрушение ТМ происходит *за один проход* (нежелательного повторного измельчения ТМ здесь нет); возможность регулирования ширины щели между валками, а значит и размера кусков измельченного ТМ. Основной **недостаток:** возможность перекаса валков из-за неодинаковой затяжки пружин и неравномерной подачи ТМ в дробилку по ее длине.

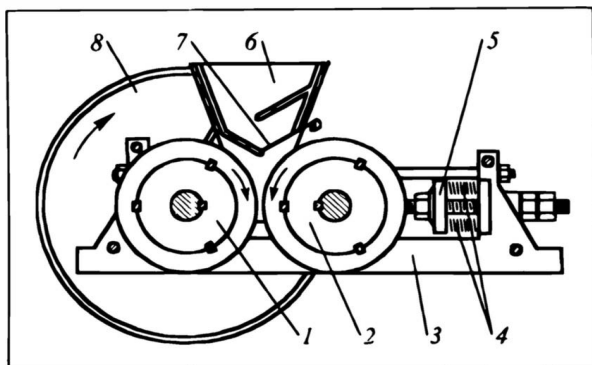


Рис.22.7. Схема гладковалковой дробилки:

1 — валок в неподвижных подшипниках, 2 — то же, в подвижных, 3 — рама, 4 — пружины, 5 — щиток, 6 — загрузочный бункер, 7 — пылезащитная пластина, 8 — привод (шкив)

### 22.3.2. Основы технологического расчета

#### *Захват валковой дробилкой кусков твердого материала*

**Угол захвата.** Для валковых дробилок, как и для щековых, существует проблема захвата кусков измельчаемого ТМ. Со стороны левого валка 1 на кусок 2 исходного ТМ в точках их касания действуют (рис.22.8) силы:  $P$  — по линии центров валка и куска; трения  $F_T$  — нормально к линии центров, т.е. по касательной к окружностям валка и куска ТМ (будем для простоты считать кусок сферическим). Разложим эти силы на составляющие вдоль горизонтальной и вертикальной осей. Для разрушения ТМ важны горизонтальные составляющие, а для захвата куска — вертикальные: выталкивающая  $P_B$  и обуславливающая захват куска  $F_3$ . Угол  $\alpha$  между горизонтальной осью и линией центров будем именовать углом захвата. (Заметим: иногда углом захвата называют и другие характерные углы — результаты анализа от выбора угла, разумеется, не зависят.)

Запишем условие захвата куска ТМ:

$$P_B \leq F_3. \quad (е)$$

Выразим эти силы ( $P_B = P \sin \alpha$ ,  $F_3 = F_T \cos \alpha = P f_T \cos \alpha$ ) и подставим их значения в условие захвата (е), учитывая, что со стороны правого валка на кусок ТМ действуют такие же силы:

$$2P \sin \alpha \leq 2P f_T \cos \alpha, \quad (ж)$$

где  $f_T$  — коэффициент внешнего трения, равный тангенсу угла  $\phi$  внешнего трения.

Знаку равенства в (ж) отвечает *предельное* (максимальное) значение угла захвата  $\alpha_{пр}$ , знаку неравенства — рабочие режимы измельчения в ВД. Найдем из (ж) предельный угол захвата;

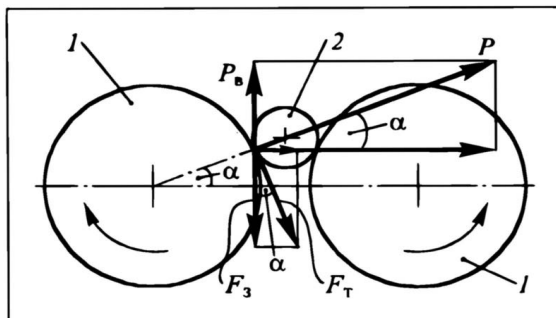


Рис. 22.8. Критические угол захвата и соотношение размеров кусков ТМ (2) и диаметра валков (1)

после очевидных сокращений:

$$\frac{\sin \alpha_{\text{пр}}}{\cos \alpha_{\text{пр}}} = \operatorname{tg} \alpha_{\text{пр}} = f_T = \operatorname{tg} \varphi ,$$

откуда, соответственно предельному и рабочему режимам ВД,

$$\alpha_{\text{пр}} = \varphi, \quad \alpha < \varphi . \quad (22.5)$$

Для щековых дробилок угол захвата является конструктивной характеристикой: технолог сообщает конструктору предельную величину этого угла ( $\alpha_{\text{пр}} = 2\varphi$ ), и данное ограничение ( $\alpha < 2\varphi$  — см. разд. 22.2.2) учитывается при проектировании ШД. Для валковых дробилок значение  $\alpha_{\text{пр}} = \varphi$  является рабочей (функциональной) характеристикой; оно самопроизвольно устанавливается и выдерживается в процессе измельчения. При  $\alpha < \varphi$  куски исходного ТМ захватываются валками и разрушаются; при  $\alpha > \varphi$  куски исходного ТМ не захватываются валками и выталкиваются из рабочей зоны дробилки.

**Предельное соотношение размеров куска и валка.** Из рис. 22.8 следует, что более крупному куску измельчаемого ТМ сопутствует большее значение угла захвата, а предельному значению угла  $\alpha_{\text{пр}}$  — больший предельный (т.е. максимальный) размер исходного куска  $d_{\text{пр}}$ . Все куски ТМ крупнее предельного не будут захвачены валками, а мельче предельного — будут ими захвачены и разрушены. Таким образом, задача о предельном угле захвата здесь идентична задаче о предельном размере куска исходного ТМ (или диаметре валка — см. ниже) либо о предельном соотношении размеров куска и диаметра валка.

Найдем это предельное для ВД соотношение. Обозначим (рис. 22.9):  $r$  и  $d = 2r$ ,  $R$  и  $D$  — радиусы и диаметры соответственно куска исходного ТМ и валка (предельные значения будем выделять индексом "пр");  $2e$  — ширина щели (зазора) между валками. Рассмотрим равновесную для ВД ситуацию: со-

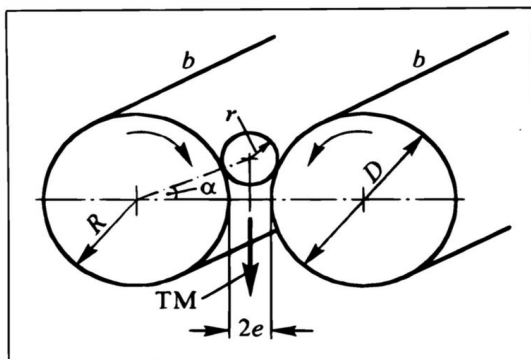


Рис.22.9. К определению производительности валковой дробилки

отношения  $r/R = d/D$  равны предельным. Тогда из геометрических соображений:

$$(R + e)_{\text{пр}} = (R + r)_{\text{пр}} \cos \alpha_{\text{пр}} . \quad (3)$$

Полуширина щели  $e$  обычно составляет 2—3% от  $R$ ; для инженерного расчета отношения  $r/R$  величиной  $e$  в левой части равенства (3) вполне можно пренебречь в сравнении с  $R$  (физически это означает, что валки расположены *вплотную* — без зазора). Решаем (3) относительно искомого предельного соотношения:

$$\left(\frac{r}{R}\right)_{\text{пр}} = \frac{1}{\cos \alpha_{\text{пр}}} - 1 = \frac{1 - \cos \alpha_{\text{пр}}}{\cos \alpha_{\text{пр}}} . \quad (и)$$

Переходя от радиусов к чаще используемым в инженерных расчетах диаметрам, получим:

$$\left(\frac{d}{D}\right)_{\text{пр}} = \frac{1 - \cos \alpha_{\text{пр}}}{\cos \alpha_{\text{пр}}} . \quad (22.6)$$

Для многих ТМ  $\varphi = 16^\circ - 17^\circ$ . Тогда из (22.6) следует для **гладковалковых** дробилок:

$$(d/D)_{\text{пр}} \approx 1/20 = 0,05; d_{\text{max}} = D/20; D_{\text{min}} = 20d_{\text{н}}. \quad (22.7)$$

В случае **рифленой** или **зубчатой** поверхности бандажей валковых дробилок захватываются заметно более крупные куски: отношение  $(d/D)_{\text{пр}}$  там превышает 0,25—0,3.

Разумеется, можно решать задачу о предельном отношении  $d/D$ , не пренебрегая величиной  $e$ .

В задачах **эксплуатации** (задан диаметр валков  $D$ ) необходимо определить максимально допустимый размер куска  $d_{\text{пр}} \equiv d_{\text{max}}$  исходного ТМ. Если рабочий размер куска  $d$  превышает  $d_{\text{max}}$ , то такой ТМ следует подвергнуть предварительному измельчению (в других размольных машинах), чтобы ТМ, по-

даваемый в валковую дробилку, не содержал кусков крупнее  $d_{\max}$ . В задачах *проектирования* (известен исходный размер  $d_n$  наиболее крупных кусков ТМ) необходимо определить минимально допустимый диаметр вала  $D_{\text{пр}} \equiv D_{\min}$ , так как ВД с меньшим размером вала  $D < D_{\min}$  не захватывает ТМ для измельчения.

### *Производительность валковой дробилки и ее регулирование*

**Производительность ВД.** Она определяется в расчетах задач *эксплуатации*; будем ее рассчитывать (см. рис. 22.9) в предположении, что *захваченный* дробилкой кусок ТМ движется вместе с валками *без проскальзывания*, т.е. с окружной скоростью валков  $\omega R = 2\pi nR$ , где  $\omega$  — угловая скорость вала. При длине вала (и щели)  $b$  **объемный** поток твердого материала  $V$  через живое сечение  $b \cdot 2e$ , согласно уравнению расхода (1.18), составит

$$V = 2be \cdot 2\pi nR \text{ (м}^3\text{/с)}, \quad (\kappa)$$

а **массовый** —

$$G = \rho_T(1 - \varepsilon)V = 4\rho_TbenR\mu_0 \text{ (кг ТМ/с)}; \quad (22.8)$$

для ВД концентрация измельчаемого ТМ в рабочем сечении  $b \cdot 2e$  заметно меньше, нежели в щековых дробилках; поэтому коэффициент разрыхления  $\mu_0 = (1 - \varepsilon)$  здесь невелик (на уровне 0,2—0,3).

**Регулирование производительности ВД.** При фиксированных размерах  $b$  и  $R$  (т.е. для данной дробилки) регулирование возможно путем воздействия на  $e$  и  $n$ . При этом надо учитывать, что изменению  $e$  сопутствует изменение размера кусков измельченного ТМ — это не всегда приемлемо с точки зрения последующего использования измельченного ТМ. Основным способ регулирования производительности ВД — изменение частоты вращения (числа оборотов) валков  $n$  с помощью специального вариатора.

Чаще всего рабочая окружная скорость вала находится на уровне 2,0—4,5 м/с (но не выше 6—7 м/с). Однако необходимо иметь в виду **ограничение** по частоте вращения  $n$ : при чрезмерном увеличении  $n$  (сверх максимально допустимого  $n_{\max}$ ) куски исходного ТМ перестают двигаться с окружной скоростью вала; они *отстают*, даже если исходный размер кусков не превышает предельного значения по (22.7). В результате:

— производительность ВД остается ниже рассчитанной по выражениям (κ) и (22.8);

— в нарушении основного принципа измельчения происходит повышенное истирание ТМ, образование пыли;

— усиливается износ бандажей;

— возникает вибрация ВД;

— повышаются затраты энергии.

Теоретическое определение  $n_{\max}$  в настоящее время возможно только с большими (и не всегда убедительно обоснованными) допущениями. В результате приходят к формуле:

$$n_{\max} = A \sqrt{\frac{f_T}{\rho_T D d_H}}, \quad (22.9)$$

где  $d_H$  — наибольший размер куска ТМ, подаваемого на измельчение.

Важно: коэффициент  $A$  — *размерный*, так что не следует требовать согласования размерностей левой и правой частей равенства (22.9).

Значение коэффициента  $A$  зависит от ряда трудно определяемых факторов; поэтому его устанавливают опытным путем, усредняя данные для различных ТМ (используемых не только в химической промышленности, но и в строительной индустрии, металлургии и т.п.). Применительно к материалам, измельчаемым в химической промышленности, усредненное значение множителя  $A \approx 60$ , если в правой части формулы (22.9) все величины подставлены в СИ; тогда  $n$  получается в  $c^{-1}$ .

Одна из *задач проектирования* состоит в расчете длины вала  $b$  по формуле (22.8) при заданной производительности  $G$  с учетом ограничений по  $n$ .

### *О расчете затрат энергии на измельчение в валковых дробилках*

Валковые дробилки являются нечастым примером размольных машин, для которых удается структурировать и приближенно описать затраты энергии\*: она расходуется на измельчение ТМ, преодоление сил трения при движении ТМ и трения в подшипниках. Однако предлагаемая на этой основе теоретическая формула для  $N_{вд}$  требует значительной корректировки с помощью КПД валковой дробилки:  $\eta_{вд} = 0,32 \div 0,38$ . Существенное отличие  $\eta_{вд}$  от единицы свидетельствует о том, что пока не удалось установить и удовлетворительно описать составляющие расхода энергии на измельчение в ВД.

## 22.4. БАРАБАНЫЕ МЕЛЬНИЦЫ

### 22.4.1. Устройство и принципы работы барабанных мельниц

Барабанные мельницы (БМ) чаще всего используются для *мелкого* измельчения ТМ.

Общий вид одной из барабанных (здесь — шаровой) мельниц представлен в разрезе на рис. 22.10,а. Во вращающемся цилиндроконическом барабане 1, установленном под малым углом к горизонту, находится измельчающая (дробящая) насадка из твердого износостойчивого материала (в рассматриваемом случае — шары). При вращении барабана с достаточной скоростью (частотой) шары (см. рис. 22.10,б) поднимаются (под действием центробежной силы), на некоторой высоте отрываются (под действием силы тяжести) от стенок барабана и падают на слой насадки и измельчаемого материала. Траектория падения шаров зависит прежде всего от соотношения действующих на шары сил

\* Подробнее о затратах энергии см. [1, 3, 6].

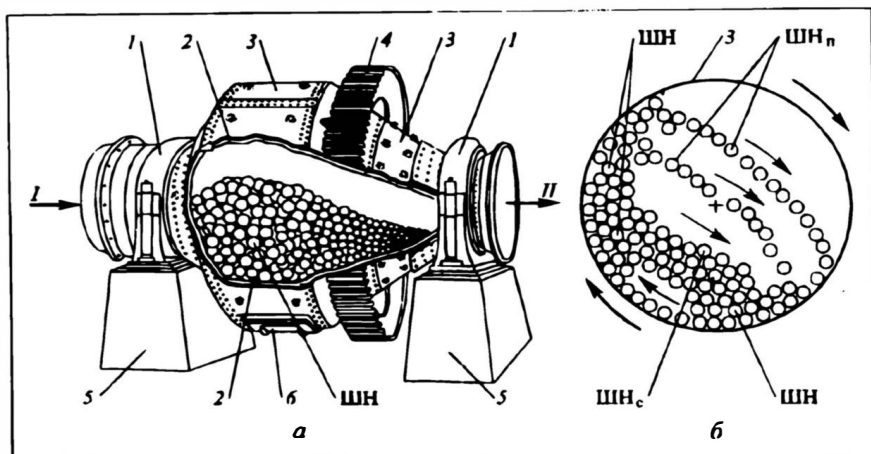


Рис. 22.10. Цилиндроконическая шаровая мельница:

*а* — процессуальная схема, *б* — схема движения элементов насадки;  
 1 — подшипники, 2 — броневые плиты, 3 — корпус (барабан), 4 — зубчатый венец, 5 — фундамент, 6 — загрузочно-разгрузочный люк;  
 I — исходный ТМ, II — измельченный ТМ;  
 ШН — шаровая насадка

— центробежных и тяжести. Для защиты от разрушающего воздействия внутренняя цилиндрическая поверхность барабана футерована броневыми плитами 2.

Если в рабочей зоне (барабан с шарами) находится подлежащий измельчению твердый материал, то падающая шаровая насадка измельчает его в результате ударного воздействия. Одновременно часть шаров перекачивается в слое насадки и измельчаемого ТМ; здесь измельчение происходит за счет **истирающего**, а отчасти и **раздавливающего** воздействия шаров. Частицы ТМ, измельченного до заданного размера, выводятся из мельницы. Назначение остальных узлов и деталей мельницы, изображенной на рис. 22.10, *а*, ясно из подрисовочной подписи.

В химической технологии используются БМ разных видов — в зависимости от физико-механических свойств ТМ, степени измельчения, распределения измельченных частиц по времени пребывания в рабочей зоне и по размерам. Соответственно этим условиям и целям практически удобна следующая **классификация** БМ по различным признакам.

1. **По типу насадки:** шаровая, стержневая, галечная. **Шары** (обычно диаметром 30—170 мм) проще в изготовлении, зато их воздействие на ТМ — **точечное**. Для **стержней** (их диаметр 30—80 мм, длина — на 25—50 мм меньше длины барабана) характерно более эффективное воздействие — **по линии**. Шары чаще применяют, когда нужно усилить вклад ударного воздействия на ТМ, стержни — вклад истирающего и раздавливающего воздействия. Шары и стержни изготавливаются из специальной стали или керамики (в частности, из фарфора). В БМ используется также природная окатанная (речная или морская) галька —

она значительно дешевле шаров и стержней, но по твердости и механической прочности заметно уступает им. Она быстрее изнашивается (измельчается), так что ее приходится чаще обновлять; кроме того, измельченная галька в большей мере загрязняет целевой измельченный ТМ.

2. *По конфигурации*: короткие (отношение длины  $b$  мельницы к ее диаметру  $D_6$  составляет 1,5—2); трубчатые ( $b/D_6 = 3 \div 6$ ); цилиндрикониические. **Короткие** мельницы — дешевле, но в них велико перемешивание измельчаемого ТМ и ниже однородность помола. В длинных **трубчатых** мельницах заметно сужен диапазон времени пребывания ТМ в рабочей зоне, а значит, меньше разброс в размерах измельченных частиц. Иногда трубчатые мельницы разделяют по длине перфорированными поперечными перегородками (непроницаемыми для дробящей насадки, но проницаемыми для измельчаемого ТМ) на несколько рабочих зон, причем размер элементов насадки (шаров) уменьшается от зоны к зоне (в направлении от входа ТМ в барабанную мельницу к его выходу). В результате получается еще более высокая однородность измельченного ТМ по размерам. Корпус **цилиндрикониических** мельниц состоит из двух конусов (обычно крутого со стороны подачи исходного ТМ и пологого со стороны выгрузки ТМ), соединенных цилиндрической обечайкой. Основная часть рабочей зоны приходится на цилиндр и пологий конус. При вращении барабана наиболее крупные шары сосредотачиваются в цилиндрической части, более мелкие — в конической. Здесь два эффекта:

— ТМ последовательно измельчается первоначально в цилиндрической зоне (до некоторого промежуточного размера частиц) и дополнительно — в конической зоне (до требуемого конечного размера). В результате получается измельченный ТМ, более *однородный* по размерам;

— значительная доля насадки функционирует в конической части, что уменьшает затраты энергии (см. разд. 22.4.3).

3. *По режиму функционирования* БМ: **периодического** (чаще — в случае малотоннажных производств) или **непрерывного** (крупнотоннажные производства) действия.

4. *По месту вывода измельченного ТМ*: с **торца** БМ (как показано на рис. 22.10,а) или с ее **боковой поверхности**.

5. *По среде*, в которой ведется измельчение: **сухой** помол (проще организация процесса измельчения) и **мокрый** помол (мягче условия измельчения, более однородный гранулометрический состав измельченных частиц).

6. *По характеру движения среды* (газа или жидкости) в рабочей зоне мельницы: **непроточные** (проще в изготовлении и эксплуатации) и **проточные** (выше однородность в размерах частиц измельченного ТМ; возможно изменение конечных размеров

частиц "на ходу" — путем "подхватывания" регулируемым потоком и выноса из рабочей зоны БМ частиц мельче определенного граничного размера).

#### 22.4.2. Основные режимы движения насадки в барабанной мельнице (качественный анализ)

При вращении барабана разрушающее воздействие дробящей насадки на измельчаемый ТМ происходит благодаря взаимному *перемещению* ее элементов. Это перемещение обусловлено *силами* (или их *составляющими*), действующими на отдельный элемент насадки (иногда — и на слой насадки в целом): *тяжести*, *центробежных*, *трения*: *внешнего* — о стенки барабана, — и (или) *внутреннего* — между элементами насадки. В зависимости от решаемой задачи и режима движения элементов насадки упомянутые силы могут оставаться постоянными или изменяться от точки к точке во вращающемся барабане.

Условно можно выделить четыре основных режима движения насадки во вращающемся барабане.

**Режим 1** реализуется при *малых* скоростях (частотах  $n$ ) вращения барабана. Можно считать, что в этом случае элементы насадки образуют *связный сегмент*, перемещающийся как одно целое (рис. 22.11, штриховка крест-накрест). Перемещение сегмента (слоя насадки) происходит за счет сил трения  $T$  (уточним: трения *трогания*) между наружной цилиндрической поверхностью сегмента и внутренней цилиндрической поверхностью барабана — без проскальзывания (зазор между сегментом и цилиндром в нижней части последнего на рис. 22.11 утрирован). В результате поднимается центр масс сегмента  $E$  и возникает (а по мере подъема точки  $E$  — увеличивается) *составляющая*  $P_c$  *силы тяжести* сегмента с насадкой, стремящаяся возвратить поднимающийся сегмент в более низкое положение. Когда эта составляющая превысит силу трения, произойдет обрушение связного сегмента. Далее цикл (подъем сегмента и его обрушение — *без потери связности* элементов насадки) повторяется.

Поскольку взаимное расположение элементов насадки в пределах связного сегмента не изменяется, то их воздействие на измельчаемый ТМ сведено к минимуму. Поэтому режим 1 движения насадки является для БМ *нерабочим*.

**Режим 2** осуществляется при *более высокой* частоте вращения барабана ( $n$ ). Здесь *нарушается связность* сегмента, и элементы насадки получают возможность взаимного перемещения. Поднявшись в верхние зоны сегмента, они скатываются (см. рис. 22.11) вдоль наклонной плоскости сегмента — по ней и под ней (при достаточном ее угле с горизонтом) — и измельчают ТМ путем *истирания* и *раздавливания*.

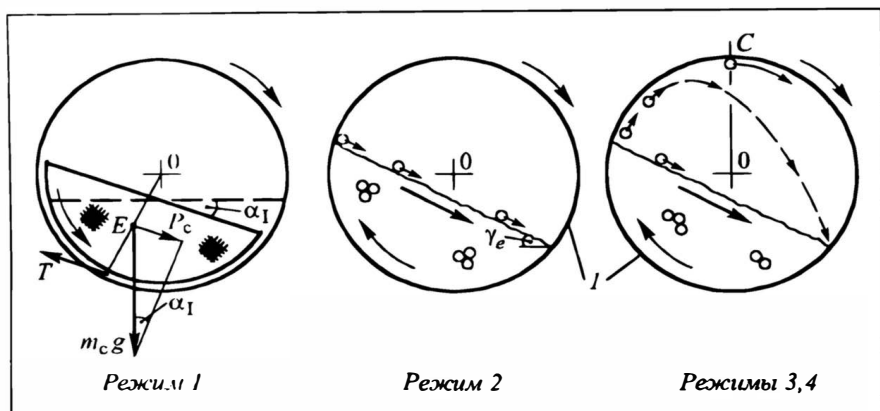


Рис. 22.11. К основным режимам движения насадки в БМ (1)

Данный режим — *рабочий*. Его используют, когда физико-механические свойства ТМ требуют применения такого способа измельчения (см. разд. 22.4.1), нередко — в стержневых мельницах.

При дальнейшем увеличении  $n$  возникает и поддерживается **режим 3**: элементы насадки под действием центробежной силы поднимаются более высоко и под действием силы тяжести отрываются от поверхности барабана (см. рис. 22.11). Падая на насадку с ТМ, они измельчают материал путем удара. Заметим, что в этом режиме продолжается перекачивание элементов насадки по наклонной плоскости сегмента (в соответствии с режимом 2); в зависимости от рабочих условий могут превалировать ударное либо истирающее и раздавливающее воздействия.

Режим 3 является *рабочим*. Его используют при измельчении ТМ с различными физико-механическими свойствами (см. разд. 22.4.1).

Наконец, при чрезмерно высоких  $n$  наступает **режим 4**: элементы насадки будут *без отрыва от стенок барабана* подниматься до верхней *предельной* точки  $C$ . Достигнув этой точки, они далее уже не отрываются от внутренней стенки барабана и продолжают двигаться вместе с вращающимся барабаном (как бы "прилипнув" к его внутренней поверхности). Измельчающее воздействие элементов насадки в таком режиме опять сводится к минимуму; этот режим — *нерабочий*.

### 22.4.3. Основы технологического расчета

*Некоторые геометрические характеристики слоя дробящей насадки*

На рис. 22.12 схематично показан барабан внутренним радиусом  $R_6$  и длиной  $b$  с насадкой в рабочем положении (на рисунке она помечена штриховкой). Барабан вращается по часо-

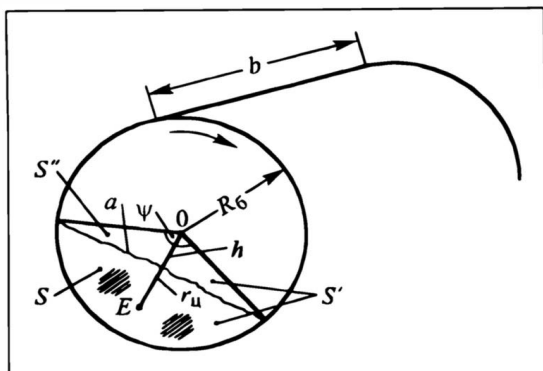


Рис. 22.12. Схема барабана с сегментом измельчающей насадки

вой стрелке. Схематизация заключается в допущении о плоской (на рисунке — слегка волнистой) **границе**  $a$  сегмента (заполненного измельчающей насадкой, например шаровой) с остальным пространством барабана. Введем ряд **геометрических параметров и соотношений**:

$F$  — площадь поперечного сечения барабана;

$S$  — сечение барабана, занятое дробящей насадкой;

$\psi$  — центральный угол (в *радианах*) сегмента с насадкой;

$\beta = Sb/Fb = S/F$  — **степень заполнения барабана слоем насадки** (именно **слоем**, а не насадкой, — с учетом просветов между ее элементами).

Величину  $S$  найдем как разность площадей сектора  $S'$ , охватывающего сегмент, и треугольника  $S''$  основанием  $a$  и высотой  $h$ . Очевидно:

$$S' = \frac{\psi}{2\pi} \pi R_6^2 ; S'' = \frac{ah}{2} = \frac{2R_6 \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \cdot R_6 \cos\left(\frac{\psi}{2}\right)}{2} = \frac{\sin \psi}{2} R_6^2 ;$$

при записи вычитаемого применена формула для синуса двойного угла.

Площадь сегмента

$$S = S' - S'' = R_6^2 \frac{\psi - \sin \psi}{2} ; \quad (a)$$

объем, занимаемый слоем насадки, определится как  $Sb$ .

Относя теперь  $S$  к  $F = \pi R_6^2$ , после сокращения числителя и знаменателя на  $R_6^2$  получим (в принятом приближении о форме слоя насадки) **степень заполнения**:

$$\beta = \frac{S' - S''}{F} = \frac{\psi - \sin \psi}{2\pi} , \quad (б)$$

причем физически допустимо  $0 \leq \beta \leq 1$ ; практически  $\beta$ , естественно, заметно меньше 1. Отметим:  $\beta$  выражается в зависимости от  $\psi$  в явном виде; угол  $\psi$  при заданном  $\beta$  приходится отыскивать численными методами.

Масса насадки (плотность ее материала —  $\rho_H$ ) в сегменте ( $m_c$ ) при средней его порозности  $\varepsilon_H$  определяется как

$$\begin{aligned} m_c &= \rho_H(1 - \varepsilon_H)Sb = \rho_H(1 - \varepsilon_H)\frac{\pi D_6^2}{4}\beta b = \\ &= \rho_H(1 - \varepsilon_H)\frac{D_6^2}{8}b(\psi - \sin\psi). \end{aligned} \quad (в)$$

Центр масс сегмента с насадкой (точка  $E$ ) находится на расстоянии  $r_{ц}$  от оси вращения барабана:

$$r_{ц} = \frac{4}{3}R_6 \frac{\sin^3(\psi/2)}{\psi - \sin\psi}. \quad (г)$$

### *Границы технологических режимов*

Ранее было отмечено, что основными способами измельчения ТМ в мельницах являются **удар** и **истирание** (а также **раздавливание**).

В задачу технологического анализа и расчета входят\* оценки границ упомянутых режимов, а для рабочих режимов — еще и установление связей геометрических характеристик барабана и дробящей насадки с параметрами работы БМ. Среди основных технологических факторов:

- степень заполнения  $\beta$  дробящей насадкой рабочего объема БМ;
- частота вращения  $n$ ;
- угол  $\alpha_e$  зоны перекатывающейся насадки при истирающем и раздавливающем ее воздействии;
- угол отрыва  $\alpha_0$  элементов насадки от поверхности барабана при ударном воздействии.

В целях упрощения последующего анализа примем:

- насадка — шары диаметром  $d_{ш}$ ;
- для режимов 2 — 4 рассматривается поведение единичного элемента насадки;
- насадка до момента отрыва находится в контакте с цилиндрической поверхностью барабана;
- в момент отрыва шар теряет контакт с корпусом барабана;
- диаметр шара  $d_{ш}$  значительно меньше, нежели барабана

---

\* Подробно проблемы технологического анализа барабанных мельниц см. [1, 3, 6].

$D_6$ , так что вполне можно считать, что шар находится на радиусе  $R_6$  (а не  $R_6 - d_{ш}/2$ ).

**Режим 1.** Расчет сводится к определению предельного (максимального) угла  $(\alpha_1)_{пр}$ , на который без обрушения можно повернуть связный сегмент дробящей насадки (см. рис. 22.11). Равновесие сегмента массой  $m_c$  (непосредственно перед обрушением) означает равенство противоположно направленных моментов сил — трения  $T$  и составляющей  $P_c$  веса  $P = m_c g$  насадки в сегменте.

Сила трения записывается как произведение коэффициента внешнего трения  $f_T$  и силы нормального давления; последняя формируется как сумма центробежной силы  $m_c \omega^2 r$  и радиальной составляющей силы тяжести  $m_c g \cos(\alpha_1)_{пр}$ . Плечо силы трения —  $R_6$ . Вращающая составляющая силы  $P_c$  выражается как  $P_c = m_c g \sin(\alpha_1)_{пр}$ ; плечо —  $OE = r_{ц}$  (рис. 22.12). Равенство указанных моментов, связывающих предельный (максимальный) угол подъема цельного сегмента  $(\alpha_1)_{пр}$  и частоту вращения  $n$ , имеет вид:

$$f_T [m_c \omega^2 r_{ц} + m_c g \cos(\alpha_1)_{пр}] R_6 = m_c g \sin(\alpha_1)_{пр} r_{ц}.$$

После сокращения на  $m_c$  и записи  $\omega = 2\pi n$  получим связь  $(\alpha_1)_{пр}$  и  $n$  при заданной степени заполнения барабана  $\beta$ , поскольку  $r_{ц}$  записывается через центральный угол  $\psi$ , а тот, в свою очередь, по (б) связан с  $\beta$  — см. рис. 22.12 и 22.13.

**Режим 2.** Основным в его расчете является установление условий работы БМ в режиме истирания и раздавливания. Поскольку здесь элементы насадки в рабочем сегменте *теряют связность*, то анализ приближенно ведется для *единичного* элемента массой  $m_3$ . На рис. 22.13 изображено поперечное сечение БМ радиусом  $R_6$ , вращающейся по часовой стрелке (направление вращения показано в правом нижнем квадранте). Пусть элемент находится в точке  $K_1$ , характеризующейся углом  $\alpha$ , отсчитываемым от верхней вертикальной оси (или  $\alpha' = \pi - \alpha$  — от нижней вертикальной оси). Тогда на элемент по касательной к окружности барабана действуют конкурирующие силы: скатывающая  $P_c$  и трения  $T$ . Разлагая силу тяжести (вес элемента  $P_3 = m_3 g$ ) на составляющие, получим:

— тангенциальную скатывающую силу, препятствующую подъему элемента насадки:  $P_c = m_3 g \sin \alpha' = m_3 g \sin \alpha$ ;

— тангенциальную силу трения  $T$ , способствующую подъему элемента насадки: она рассчитывается как произведение суммы центробежной силы  $m_3 \omega^2 R_6$  и нормальной составляющей  $N$  силы тяжести элемента  $N = m_3 g \cos \alpha' = -m_3 g \cos \alpha$  на коэффициент внешнего трения  $f_T$ :

$$T = (m_3 \omega^2 R_6 - m_3 g \cos \alpha) f_T. \quad (д)$$

Заметим, что выражение для  $T$  в равной мере справедливо для  $\alpha < \pi/2$  и для  $\alpha > \pi/2$  — скажется знак тригонометрической функции.

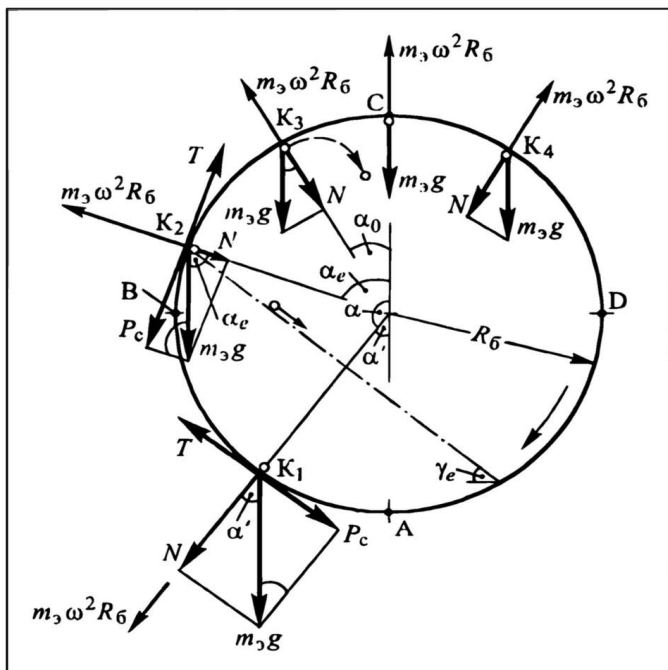


Рис.22.13. К расчету режимов движения насадки в барабанной мельнице

В точке  $K_1$  возможно различное соотношение действующих сил  $P_c$  и  $T$ . Очевидно, при  $P_c \leq T$  элементы насадки у стенки барабана будут подниматься *безотрывно* — с его окружной скоростью  $\omega R$ , при  $P_c > T$  — *отставать* от вращающейся стенки барабана, сползая или скатываясь по ней. По мере подъема элемента насадки (роста  $\alpha'$ , понижения  $\alpha$ ) на участке  $A-B$  происходит увеличение скатывающей силы  $P_c$  (в точке  $A$   $P_c = 0$ , в точке  $B$   $P_c = m_3 g$ ) и уменьшение силы трения  $T$  (за счет уменьшения нормальной составляющей  $N$  силы тяжести: в точке  $A$   $N = m_3 g$ , в точке  $B$   $N = 0$ ); центробежная сила при безотрывном движении элемента насадки одинакова во всех точках поверхности барабана:  $\omega R_6$ .

В рассматриваемых идеализированных условиях возможность сдвига элемента насадки по поверхности барабана (иначе — *равновесие* элемента около этой поверхности) реализуется в некоторой точке  $K_2$  (рис.22.13) и определяется равенством сил  $P_c = T$ . После подстановки значений этих сил и сокращения на  $m_3$  имеем:

$$g \sin \alpha = (\omega_p^2 R_6 - g \cos \alpha) f_T, \quad (e)$$

где угловая скорость  $\omega_p$  отвечает равновесию элемента насадки.

Значение равновесной частоты вращения барабана  $n_p$  в рассматриваемом идеализированном случае найдем, под-

ставив  $\omega_p = 2\pi n_p$ :

$$n_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g(\sin \alpha + f_T \cos \alpha)}{f_T R_6}}. \quad (22.10)$$

Для определения по формуле (22.10) равновесного угла  $\alpha_p$  при *рабочей* частоте вращения барабана  $n$  используют численные методы.

В технической литературе\* выражения типа (22.10) иногда упрощают, сокращая численно практически равные  $g \approx \pi^2$ . Это справедливо, например, для единиц СИ (принята в настоящем учебнике) или МКС.

На участке  $A-B$  элемент насадки в точке  $K_1$  (рис. 22.13) у внутренней цилиндрической поверхности барабана не может оторваться от нее: действующая на элемент радиальная результирующая сила, стоящая в скобках выражения (е), направлена *от оси вращения*. На участке  $B-C$  нормальная составляющая веса элемента направлена *к оси вращения*; поэтому здесь возможно неравенство  $\omega^2 R_6 < g \cos \alpha$ , приводящее к **отрыву** элемента от поверхности барабана.

Указанные расхождения в идеализированных ситуациях на участках  $A-B$  и  $B-C$  вряд ли позволяют сопоставлять\*\* поведение элементов насадки в точках  $B$  и  $C$ . Тем более неправомерно использовать формулу (22.10) для анализа некоторых **реальных** предельных ситуаций вследствие *существенных различий* в *реальных* и *идеализированных* условиях работы БМ.

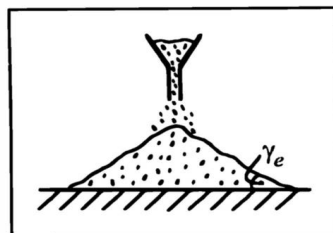
**Во-первых**, рассматриваемый элемент насадки сложным образом взаимодействует с другими элементами. Он не может сползть вниз даже при благоприятном для этого соотношении сил, так как вслед за этим элементом движутся и его "подталкивают" находящиеся ниже элементы. При этом рассматриваемый элемент может потерять контакт с поверхностью барабана — тогда сила внешнего трения  $T$  падает до нуля. И если плоская поверхность сегмента (штрих-пунктир на рис 22.13) расположена достаточно круто (ее угол с горизонтом равен **углу естественного откоса**  $\gamma_e$  или превышает  $\gamma_e$ ), то рассматриваемый элемент насадки будет сползть (частично — перекатываться) по плоскости сегмента, осуществляя истирающие и раздавливающие воздействия на измельчаемый ТМ.

**Углом естественного откоса**  $\gamma_e$  называется угол, образуемый сыпучим материалом (здесь — дробящей насадкой) с горизонтальной плоскостью при высыпании из воронки (рис. 22.14). Этот угол близок к углу внутреннего трения сыпучего материала.

\* См., например, [1, 2, 6].

\*\* Как это сделано в [6].

Рис. 22.14. Угол естественного откоса сыпучего материала



Из геометрических соображений следует, что углу  $\gamma_e$  отвечает центральный угол сегмента с насадкой  $\alpha_e = \pi - \gamma_e - \psi/2$ , причем угол  $\psi$  связан со степенью заполнения барабана  $\beta$ , так что

$$\alpha_e = \alpha_e(\gamma_e, \beta). \quad (22.11)$$

**Во-вторых**, только внешний ряд дробящих элементов находится на радиусе  $R_6$ , другие элементы насадки — на радиусах  $r < R_6$ . Для элементов, находящихся идвигающихся на этих меньших радиусах  $r$ , характерны количественно иные значения скатывающих и центробежных сил (и их соотношений), а также нормальных сил, способствующих (в левом верхнем квадранте) отрыву элементов насадки.

Приблизительно можно считать, что режим 2 реализуется при определенном (*характерном*) положении сегмента с дробящей насадкой — угол его плоскости с горизонтом равен  $\gamma_e$  (или чуть превышает  $\gamma_e$ ). Минимальную частоту вращения  $n_2'$ , при которой наступает режим 2, можно оценить по формуле (22.10), полагая  $n' \approx n_p$  при  $\alpha = \alpha_e$ ; в свою очередь,  $\alpha_e$  отыскивается по (22.11). Повышение  $n$  сверх  $n'$  не изменяет существенно положения сегмента, увеличивается лишь интенсивность движения элементов дробящей насадки, а значит, истирания и раздавливания измельчаемого ТМ. Максимальная частота вращения  $n''$  ограничена переходом к режиму 3 — см. ниже формулу (22.13) при  $\alpha_0 \approx \alpha_e$ .

Разумеется, реальные технологические задачи могут потребовать определения и других параметров процесса, например определения при заданном  $n$  степени заполнения барабана насадкой ( $\beta$ ).

**Режим 3.** Здесь ударное воздействие дробящей насадки реализуется при ее падении на верхнюю границу рабочего сегмента, занятого перекаत्याщейся насадкой и измельчаемым твердым материалом. Технологическая проблема состоит в обеспечении условий для *отрыва* элемента насадки от внутренней стенки вращающегося барабана в зоне В—С. Очевидно, что при низкой частоте вращения барабана в единицу времени ( $n$ ) отрыва шара, а значит и удара, не произойдет: элементы насадки будут *перекатываться* в сегментной зоне (см. выше). А при чрезмерно высоких значениях  $n$  шары достигнут точки С ("прилипнув" к стенке барабана под действием центробежной силы) и далее будут двигаться вниз вместе со стенкой вращающегося барабана без проскальзывания. В такой ситуации отрыв насадки от барабана просто не состоится — режим 4 (см. ниже).

Ударное воздействие шаров на ТМ в режиме 3 обеспечивается расположением точки  $K_3$  отрыва на участке  $B-C$  внутренней цилиндрической поверхности (рис. 22.13). Будем характеризовать положение точки  $K_3$  *углом отрыва*  $\alpha_0$ . Оценим с принятыми допущениями связь числа оборотов  $n$  с углом  $\alpha_0$  и геометрическими характеристиками барабана.

На шар массой  $m_3$  у поверхности барабана вдоль радиуса действует центробежная сила  $m_3\omega^2 R_6$ , *препятствующая* отрыву шара и не зависящая от положения точки отрыва  $K_3$ . Одновременно на шар действует сила тяжести  $m_3g$ ; ее радиальная составляющая  $N = m_3g \cdot \cos\alpha$  способствует отрыву шара. Составляющая  $N$  увеличивается при перемещении точки отрыва  $K_3$  по внутренней поверхности барабана от положения  $B$  к положению  $C$ , поскольку  $\cos\alpha$  возрастает с уменьшением  $\alpha$ . В момент отрыва шара от поверхности барабана силы, способствующие и препятствующие отрыву, уравниваются:

$$m_3g \cdot \cos\alpha_0 = m_3\omega^2 R_6. \quad (e)$$

Отсюда, сокращая на  $m_3$  и выражая  $\omega$  через  $n$ , имеем искомую связь  $\alpha_0$ ,  $R_6$  и  $n$ :

$$\cos\alpha_0 = \frac{(2\pi n)^2}{g} R_6 = \frac{2(\pi n)^2}{g} D_6. \quad (22.12)$$

Из (22.12) прямо определяется угол отрыва  $\alpha_0$  элементов насадки, находящихся в контакте с поверхностью, т.е. при  $r = R_6$  (*задача эксплуатации*). Для шаров, находящихся ближе к оси барабана ( $r < R_6$ ), угол отрыва будет отличаться от найденного из выражения (22.12) для  $r = R_6$ . Физически это объясняется уменьшением (при  $r < R_6$ ) центробежной силы, препятствующей отрыву. Элементы, находящиеся ближе к оси вращения барабана, тоже участвуют в измельчении материала. Если считать, что эти элементы вращаются с такой же угловой скоростью ( $\omega$ ,  $n$ ), то угол их отрыва будет больше (так как косинус — меньше) найденного по формуле (22.12).

Решая (22.12) относительно  $n$  или  $R_6$  (либо  $D_6$ ) при заданном угле отрыва  $\alpha_0$  (*задача проектирования*), находим:

$$n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g \cos\alpha_0}{R_6}} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{g \cos\alpha_0}{D_6}} \quad (22.13)$$

и

$$R_6 = \frac{g \cos\alpha_0}{(2\pi n)^2}, \quad D_6 = \frac{g \cos\alpha_0}{2(\pi n)^2}. \quad (22.14)$$

Формулы (22.12)—(22.14) позволяют проследить *связь* основных факторов —  $n$ ,  $\alpha_0$  и  $D_6$ . Так, при увеличении частоты вра-

щения  $n$  угол отрыва  $\alpha_0$  в барабане данного диаметра  $D_6$  уменьшается, и точка отрыва  $K_3$  смещается к точке  $C$ . В барабанах большего диаметра  $D_6$  при сохранении  $n$  угол отрыва  $\alpha_0$  тоже становится меньше. В обоих этих случаях возрастает действующая на шар центробежная сила, и для ее компенсации требуется увеличить нормальную составляющую  $N$  силы тяжести, т.е. уменьшить  $\alpha_0$ . При переходе к барабанам большего диаметра для сохранения угла отрыва потребуется снизить частоту вращения  $n$ . (Анализ взаимного влияния параметров работы мельницы можно продолжить.)

Из уравнения (22.13) можно найти предельное (максимальное) значение  $n = n_{\max}$  (нижняя граница режима 4), при котором отрыв шара в барабане диаметром  $D_6$  должен произойти в верхней точке  $C$  ( $\alpha_0 = 0$ ,  $\cos \alpha_0 = 1$ ):

$$n_{\max} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{g}{D_6}}. \quad (22.15)$$

При таких и больших частотах вращения  $n \geq n_{\max}$  элемент насадки (шар), *без отрыва* пройдя верхнюю точку  $C$ , далее (точка  $K_4$  на рис. 22.13) оторваться от поверхности барабана уже *не может*: центробежная сила остается постоянной, а составляющая  $N$  веса шара уменьшается.

Анализ может быть выполнен\* и для элементов насадки, находящихся в момент отрыва ближе к оси барабана — на радиусах  $r < R_6$ .

Наибольшему ударному воздействию отвечает оптимальная частота вращения барабана  $n_{\text{opt}}$ . Для оценки  $n_{\text{opt}}$  теоретически исследуют\* траекторию падения элемента насадки и отыскивают угол отрыва, соответствующий максимальным высотам и скоростям падения этого элемента. Обычно принимают:

$$n_{\text{opt}} \approx (0,6 \div 0,75)n_{\max}. \quad (\text{ж})$$

**Режим 4.** Этот режим, возникающий и существующий при  $n > n_{\max}$ , как указывалось выше, является нерабочим.

*Некоторые эксплуатационные характеристики барабанных мельниц*

**Степень заполнения** барабана дробящей насадкой ( $\beta$ ) колеблется в весьма широких пределах: от 0,2 до 0,6 (чаще всего  $0,3 \leq \beta \leq 0,5$ ).

Отдельная проблема — выбор размера элементов насадки. Здесь используются эмпирические рекомендации, базирующиеся на двух феноменологических подходах, — продемонстрируем их применительно к шаровой насадке.

\* См. [1, 3, 6].

Первый подход ориентирован на *ударное* воздействие насадки и исходит из организации движения шаров в БМ. Поэтому он базируется на отношении диаметров шара  $d_{\text{ш}}$  и барабана  $D_6$ :  $d_{\text{ш}}/D_6 \approx (1/20 - 1/30)$ ; приводятся и несколько иные соотношения. Второй подход ориентирован на *истирание* ТМ и потому исходит из максимального начального размера кусков  $d = d_{\text{max}}$  измельчаемого твердого материала:  $(d_{\text{ш}})_{\text{max}} \approx (25 \div 30) \sqrt[3]{d_{\text{max}}}$ ; здесь максимальные диаметры шаров  $(d_{\text{ш}})_{\text{max}}$  и исходного ТМ  $(d_{\text{max}})$  выражены в миллиметрах.

В ходе работы мельницы измельчается не только целевой ТМ, но и сама дробящая насадка (шары) — конечно, много медленнее. При этом отдельные шары измельчаются по-разному, так что в рабочем пространстве БМ содержатся шары *разных* размеров. Поэтому периодически насадку восполняют, добавляя в БМ наиболее крупные шары — их размер соответствует приведенным выше практическим рекомендациям.

### *О затратах энергии на измельчение в барабанных мельницах*

БМ представляют собой размольные машины, для которых затраты энергии (см. разд. 22.1.2) на перемещение рабочих органов (барабана с насадкой) значительно выше, нежели на собственно измельчение ТМ. Нагляднее всего это иллюстрируется формулой Барта, в которую не входят физико-механические свойства ТМ, так как здесь доминирует расход энергии "холостого хода":

$$N_{\text{БМ}} = C_0 G_{\text{БН}} \sqrt{D_6} . \quad (22.16)$$

Мощность  $N_{\text{БМ}}$  получается в *кВт*, если вес барабана с насадкой  $G_{\text{БН}}$  подставляется в *т*, а диаметр барабана  $D_6$  выражен в метрах. Размерный коэффициент  $C_0$  при частотах вращения барабана, близких к  $n_{\text{опт}}$ , зависит от степени заполнения барабана дробящей насадкой  $\beta$ :

$\beta \dots$	0,2	0,3	0,4
$C_0 \dots$	8	7	6

Вид формулы (22.16) имеет определенные теоретические основания. Численные значения  $C_0$  при разных  $\beta$  автор получил эмпирически — в результате обследования (при разных условиях) многочисленных мельниц для измельчения **цемента**. В случае измельчения других материалов (в том числе превосходящих цемент по прочности) он рекомендует — скорее всего из осторожности (!?) — увеличивать рассчитанное по (22.16) значение  $N_{\text{БМ}}$  на 10%.

Если быть последовательным, резонно было бы включить в  $G_{\text{БН}}$  еще и вес измельчаемого материала  $G_{\text{ТМ}}$  в рабочей зоне БМ. Но поскольку  $G_{\text{ТМ}} \ll G_{\text{БМ}}$ , то и эта поправка несущественна.

## 22.5. КОЛЛОИДНЫЕ МЕЛЬНИЦЫ МОКРОГО ПОМОЛА

Коллоидными мельницами (КМ) называются размольные машины, измельчающие ТМ от начальных размеров (обычно это доли миллиметра) до конечных — порядка  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  мм. Столь мелкие частицы имеют склонность к слипанию (из-за высокой поверхностной свободной энергии); поэтому их как правило подают в мельницу в виде суспензии ("мокрый помол"). В качестве дисперсионной (сплошной) среды используются нейтральные к ТМ жидкости, причем объемная концентрация ТМ в суспензиях обычно колеблется в диапазоне от 15 до 35% (абс.).

Механизм коллоидного измельчения в настоящее время изучен слабо, поэтому ограничимся рассмотрением устройства и принципов работы одной из размольных машин данного класса.

На рис. 22.15,а представлена коллоидная мельница мокрого помола. В корпусе 1 с коническим гнездом 1а вращается с высокими скоростями ( $n = 300 \div 500$  с<sup>-1</sup>, окружная скорость — 30—125 м/с) ротор 2. Между гнездом корпуса и ротором имеется малый зазор  $\delta$  (десятые, иногда и сотые доли миллиметра). Величину  $\delta$  регулируют микрометрическим винтом 3. Исходную суспензию подают в КМ через входное отверстие (поток I), образующийся коллоидный раствор выводят через отверстие (поток II).

Доминирующий в КМ способ воздействия на ТМ — истирание. С целью рассмотрения на качественном уровне влияния основных факторов, воздействующих на измельчаемую частицу III, на рис. 22.15,б в укрупненном масштабе показан фрагмент

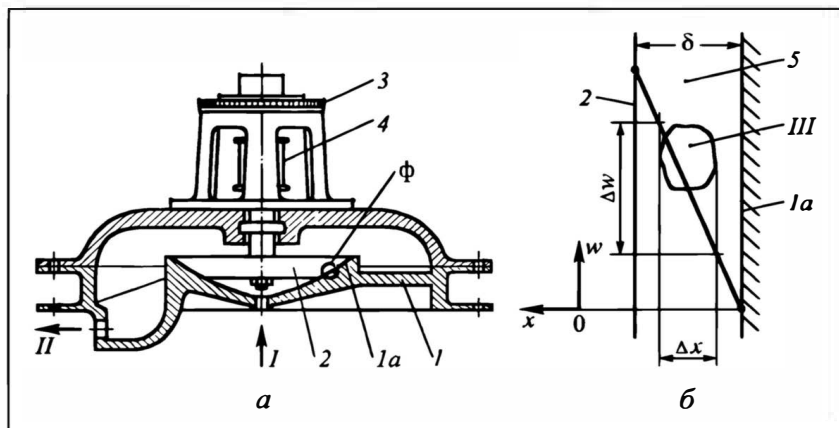


Рис. 22.15. Коллоидная мельница мокрого помола:

а — устройство мельницы, б — к механизму измельчения;

1 — корпус, 1а — коническое гнездо, 2 — ротор, 3 — микровинт, 4 — приводной шкив.

5 — рабочая зона мельницы (зазор):

I — исходная суспензия, II — коллоидный раствор, III — измельчаемая частица

рабочей зоны (на рис. 22.15,а он обозначен символом "ф"). Для удобства анализа стенки корпуса и ротора изображены вертикально, зазор  $\delta$  — горизонтально.

Согласно "концепции прилипания" (разд. 1.3.2), скорость жидкости у поверхности равна скорости движения самой поверхности. Обозначим:  $x$  — текущая горизонтальная координата,  $u$  — окружная скорость. Тогда *относительно неподвижного наблюдателя*:

— скорость жидкости у *неподвижной стенки корпуса* (т.е. при  $x = 0$ ) равна нулю;

— ее скорость у *стенки вращающегося ротора* (при  $x = \delta$ ) совпадает с окружной скоростью движения ротора  $u$ , т.е. очень высока — на уровне 100 м/с.

Большие перепады скоростей на малых расстояниях (порядка толщины зазора) означают очень высокие градиенты скоростей в рабочей зоне. Применительно к измельчаемой частице градиент скоростей можно записать (см. рис. 22.15,б):  $\partial u / \partial x \approx \Delta u / \Delta x$ , где  $\Delta u$  — разность скоростей на боковых поверхностях частицы,  $\Delta x$  — оценка ее поперечного размера. А высокий градиент скоростей приводит по формуле (1.9) к большим тангенциальным (срезающим) усилиям  $\tau_t$  на боковых поверхностях разрушаемой частицы:  $\tau_t \sim \Delta u / \Delta x$ . В результате в рабочей зоне происходит диспергирование ТМ — *отщепление* от частицы *III* мельчайших частичек коллоидных размеров.

## ЛИТЕРАТУРА к главе 22

1. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
3. Левенсон Л.Б. Машины для обогащения полезных ископаемых. М.—Л.: Госмашметиздат, 1933. 803 с.
4. Левенсон Л.Б., Цигельный П.М. Дробильно-сортировочные машины и установки для переработки каменных материалов. М.: Стройиздат, 1952. 428 с.
5. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 494 с.
6. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 368 с.
7. Циборовский Я. Процессы химической технологии: Пер. с польск./Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1958. 932 с.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 23.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исходные зернистые (сыпучие) материалы, с которыми имеют дело в химической и смежных технологиях, как правило, представляют собой смеси зерен (кусков, частиц и т.п.), существенно различающихся по свойствам: размерам, плотностям, форме, химическому составу, смачиваемости, цвету (блеску) — перечень таких свойств (признаков) можно продолжить. Между тем конкретное производство зачастую оперирует наборами зерен, имеющими ограничения по каким-либо из этих свойств. Тогда из исходной смеси необходимо выделить отдельные классы, обладающие требуемыми свойствами или совокупностями свойств (разумеется, в идеале надо стремиться к тому, чтобы и другие классы нашли свое технологическое применение).

*Разделение исходной смеси сыпучих материалов, содержащей разнородные зерна, на отдельные классы (фракции) по какому-то признаку называется классификацией (иногда применяют термин сепарация).*

**Общие цели классификации:**

— разделение исходной смеси зернистых материалов с разными свойствами на отдельные классы — такие процессы именуют **собственно классификацией**;

— отделение от исходной смеси зерен, обладающих (или не обладающих) необходимыми свойствами — такие процессы называют **сортировкой**.

Примером собственно классификации может служить разделение полидисперсной смеси на различные классы по крупности зерен с последующим использованием этих классов (скажем, более крупных — для осуществления процессов в неподвижном слое, а более мелких — в псевдоожиженном слое или в пневмотранспортных системах). Примером сортировки является отделение недопустимо крупных кусков после дробилки с целью их возврата (рецикла) на повторное измельчение (см. разд. 22.1.3).

**Общее назначение классификации:**

— **выделение узких классов зернистых материалов, облада-**

ющих определенными признаками, и последующее использование каждого такого однородного класса (на практике часто — лишь некоторых из них);

— **приготовление** достаточно узких классов, а затем из них — **смесей** (например, заданного гранулометрического состава), в наибольшей степени отвечающих оптимальным условиям проведения последующего технологического процесса.

Укажем, что классификация зернистых материалов применяется не только в технологических (промышленных) целях, но и как **метод анализа**, позволяющий установить распределение зерен в смеси по исследуемому признаку (например, по размеру зерен).

Существуют различные методы классификации сыпучих материалов\*; для химической технологии будем считать *основными* три из них: грохочение, классификацию в тяжелых средах, гидравлическую (пневматическую) классификацию.

**Грохочением** называется разделение зерен *по размерам* (в определенной мере — и *по форме*) на сите, решетке — грохоте. Принцип грохочения — провал зерен через отверстия (просветы) определенных размеров: мелкие зерна проваливаются через отверстия, крупные — остаются на сите. Набор сит позволяет получать несколько классов, каждый — в диапазоне определенных граничных размеров.

В промышленности грохочение используют для классификации зерен размером от 250 до 1 мм (иногда — несколько меньше), в лаборатории — до 0,05 мм. Более мелкие частицы на сите разделить не удается: они обладают очень большими внешними поверхностями и поверхностными (свободными) энергиями, поэтому образуют устойчивые агломераты непостоянного (значит, неопределенного) размера.

**Разделение в тяжелых средах** ведется в поле массовых сил (преимущественно — сил тяжести) в зависимости от *плотностей* зерен. Тяжелая среда подбирается *промежуточной* плотности, так что более тяжелые зерна в ней тонут, а более легкие — всплывают. Разделение в тяжелых средах оперирует относительно крупными зернами (чаще всего — 1 мм и более), так как мелкие частицы тонут и всплывают в тяжелой среде медленно, и процесс становится малопроизводительным.

**Гидравлическая и пневматическая классификации** построены на взаимодействии зерен твердого материала (ТМ) с жидкостным или газовым потоком в поле массовых сил. Здесь используется *несолидарное* движение зерен в потоке: они движутся с отставанием от потока (в более редких случаях — с опережением

---

\* Подробно сведения о разнообразных методах классификации, устройствах для их реализации и подходах к технологическому расчету см. [7—9, 11].

ем). При этом зерна разных размеров, плотностей, формы *отстают* от потока *в разной мере*, что позволяет отделить их друг от друга, т.е. произвести классификацию.

Гидравлическая и пневматическая классификации отличаются большим разнообразием конкретных исполнений. Признак, по которому здесь происходит классификация, базируется на *скоростях витания* или на *инерционных свойствах* частиц, иногда — на сочетании этих факторов.

В промышленности методами гидравлической (пневматической) классификации разделяются смеси с размерами зерен от 5 до 0,05 мм, в лаборатории нижний предел размеров удается понизить почти до 1 мкм.

Нередко использование какого-либо *одного* метода классификации не дает приемлемых результатов; должный технологический эффект достигается при *сочетании* (последовательном применении) разных методов.

---

Ниже рассмотрены *основные* методы классификации и обозначены *некоторые другие* возможности разделения сыпучих материалов.

## 23.2. ГРОХОЧЕНИЕ

### 23.2.1. Общая характеристика метода

Процесс грохочения предназначен для разделения твердого материала на фракции, различающиеся размерами кусков, зерен, частиц с целью:

- раздельного технологического использования разных фракций;

- составления композиций разного гранулометрического состава;

- ситового (гранулометрического) анализа смесей сыпучих материалов.

Для классификации методом грохочения применяют рассеивающие устройства — *грохоты*: решетки из параллельных стержней (колосников); решетки из металлических листов со штампованными отверстиями; плетеные или тканые сита.

Колосники, применяемые при классификации крупных (десятки и сотни миллиметров) кусков, представляют собой металлические стержни (обычно трапецеидального сечения), иногда — трубы. Трапецевидная форма колосников облегчает проход кусков материала через расширяющиеся книзу зазоры между колосниками.

**Решета** изготавливают из металлических листов толщиной 2—12 мм, в которых штампуют круглые или продолговатые отверстия размером от 3 до 30 мм. Чтобы отверстия не забились, их иногда выполняют расширяющимися книзу. На решетах классифицируют мелкие куски, зерна среднего размера.

**Сита** изготавливают с квадратными или прямоугольными отверстиями. *Плетеные* сита, изготавливаемые из металлической проволоки, имеют отверстия от нескольких миллиметров до долей миллиметра; они предназначены для рассеивания относительно крупных частиц. *Тканые* сита, предназначенные для классификации мелких частиц, имеют отверстия в десятые и сотые доли миллиметра. Ткань сита изготавливают из коррозионно-стойких материалов (нержавеющей стали, латуни, капрона и т.п.).

Размеры отверстий сит регламентированы стандартом, их суммарная площадь составляет 36% от всей площади сита; минимальный размер стороны квадратного отверстия равен 50 мкм. Площади двух последовательных отверстий сит в отечественном стандартном их наборе ( $i$ -го и  $i+1$ -го, считая сверху) различаются в 2 раза, т.е. изменение линейных размеров отверстий  $d_i/d_{i+1} = \sqrt{2}$  — это отношение называют модулем сита.

Для проведения **гранулометрического анализа** просеивают среднюю пробу сыпучего материала и взвешивают остатки материала на каждом из сит. Отношение полученных масс к массе материала, взятого для анализа, дает содержание различных фракций частиц в материале, т.е. частиц, ограниченных по размеру определенными верхним и нижним пределами  $d_i$  и  $d_{i+1}$ .

Полученные в результате просеивания на грохоте сыпучие материалы численно характеризуются размером отверстий сита (в мм), полностью пропускающего их (со знаком "-"), и размером отверстий сита, полностью задерживающего их (со знаком "+"). Так, сыпучий материал, прошедший сито с отверстиями 2 мм, обозначается как -2, а оставшийся на сите — как +2. Фракции (классы) сыпучих материалов обозначаются размерами сит, соответствующих предельным размерам зерен данного класса. Например, если класс получен последовательно просеиванием на ситах с отверстиями 4 и 2 мм, то его обозначают так: -4+2. Это означает, что в данном классе нет (знак "-") зерен крупнее 4 мм, но остались (знак "+") все зерна крупнее 2 мм.

В результате ситового анализа получают характеристику сыпучего материала — его **фракционный (гранулометрический) состав**.

Грохочение сыпучих материалов осуществляется при движении их относительно рабочей поверхности грохота. Относительное движение материала создают либо на неподвижном грохоте, установленном под углом к горизонту, превышающем угол внешнего трения материала о сито, либо на движущихся различным образом рабочих поверхностях грохота.

В результате грохочения на одном сите получают два продукта: зерна, прошедшие через рассеивающее устройство, —

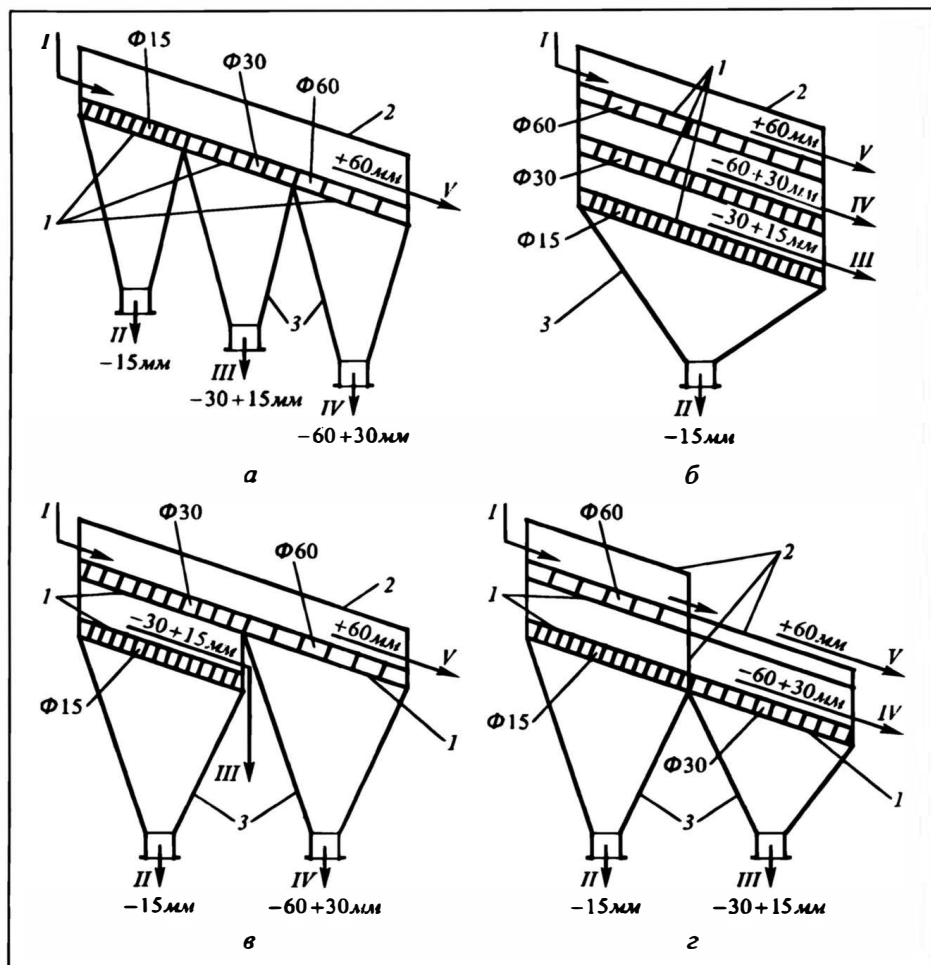


Рис. 23.1. Способы многократного грохочения:

а — от мелкого к крупному, б — от крупного к мелкому, в, г — комбинированные;  
 1 — поверхность грохочения, 2 — корпус грохота, 3 — устройства (бункеры) вывода фракций;  
 I — исходная смесь ТМ, II—V — отдельные фракции ТМ (с увеличением размера зерен от фракции II к фракции V)

отсев (или нижний продукт), и не прошедшие через рассеивающее устройство, — отход (или верхний продукт).

Эффективность грохочения характеризуют на общих для процессов разделения основаниях (см. разд. 10.17).

Грохочение проводится через одно сито (решето, колосники) или последовательно через несколько сит — многократное грохочение. Последний вариант реализуют тремя способами:

— от мелкого к крупному (рис. 23.1, а) — через сита, распо-

ложенные в одной плоскости, причем размеры отверстий сит *увеличиваются* по ходу перемещения ТМ — от каждого предыдущего сита к последующему;

— **от крупного к мелкому** (рис. 23.1, б) — через сита, расположенные одно под другим, причем размеры отверстий сит *уменьшаются* по ходу перемещения ТМ — от верхнего сита к нижнему;

— **комбинированным способом** (рис. 23.1, в, г).

Грохочение **от мелкого к крупному** имеет ряд *достоинств*: доступность поверхности сита, а значит, удобство обслуживания, ремонта и смены сит; небольшая высота грохота; удобство вывода и распределения отдельных фракций продукта по сборникам. К *недостаткам* этого способа относятся: невысокое качество грохочения, так как отверстия мелких сит перекрываются крупными кусками; кроме того, последние могут транспортировать на себе некоторое количество мелких частиц; значительная длина грохота (большие производственные площади).

*Достоинства* грохочения **от крупного к мелкому**: лучшее качество грохочения вследствие отсева в первую очередь наиболее крупных кусков; меньший износ сит; меньшая производственная площадь. *Недостатки*: сложность осмотра, ремонта и смены сит из-за худшей доступности их поверхности; большая высота грохотов, неудобный отвод готового продукта.

Недостатки первых двух способов грохочения удается в известной мере преодолеть при грохочении **комбинированными** способами.

### 23.2.2. Устройство и работа грохотов

В химической и смежных отраслях промышленности (горной, строительной и др.) применяются барабанные и плоские грохоты.

**Барабанный грохот** представляет собой (рис. 23.2) открытый с торцов наклонный барабан цилиндрической или конической (реже — многогранной) формы, снабженный сетчатыми или перфорированными стальными листами. Он устанавливается под углом 4—7° к горизонту и медленно вращается вокруг своей оси с окружной скоростью (на периферии) от 0,6 до 1,2 м/с. Барабан 1 вращается либо на центральном валу, установленном на выносных подшипниках, либо на опорных роликах. Вращение барабана обычно осуществляется с помощью зубчатой передачи, причем одна из шестерен укрепляется на валу, а у больших грохотов — непосредственно на барабане (в общем, аналогично применяемым в барабанных сушилках и мельницах). В конических барабанах свободное перемещение происходит благодаря самой форме барабана, так что ось его вращения может быть горизонтальной.

В большинстве случаев барабаны работают по способу грохочения от мелкого к крупному, как показано на рис. 23.2; при работе от крупного к мелкому сита в барабане устанавливаются концентрично.

Многогранные грохоты, или **бураты**, применяются для сравнительно тонкого грохочения. Бурат имеет шестигранный барабан, каждая грань которого представляет собой съемное плоское сито. Барабан закрывается кожухом, из которого

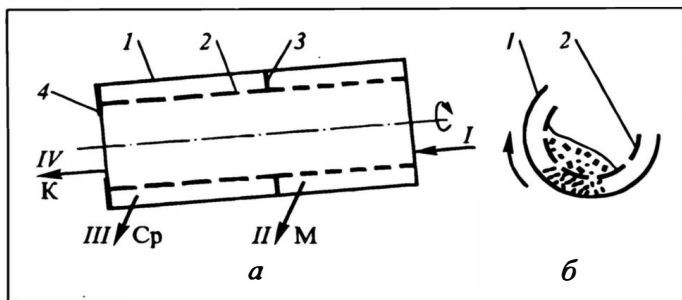


Рис. 23.2. Барабанный грохот:

*a* — схема грохота, *б* — сегмент барабанного грохота;

1 — корпус (барабан), 2 — поверхности грохочения, 3 — разделительная перегородка,

4 — подпорное кольцо;

*I* — исходная смесь ТМ, *II–IV* — отдельные фракции ТМ

при работе грохота отводится пыль. Иногда бураты выполняются с горизонтальными барабанами пирамидальной формы, расширяющимися к разгрузочному концу. В буратах возможна быстрая смена каждого из сит, составляющих лишь часть рабочей поверхности барабана.

**Достоинства** барабанного грохота: непрерывность работы, как следствие — высокая производительность; относительная простота конструкции; легкость обслуживания. К **недостаткам** относятся: громоздкость и металлоемкость; плохое использование рабочей поверхности сита (в работе одновременно находится лишь  $1/8 - 1/6$  поверхности — рис. 23.2, *б*); пылеобразование из-за истирания ТМ (как в барабанных мельницах; только здесь нет специальной насадки, так что происходит **самоистирание**).

В связи с указанными недостатками (а они весьма существенны) барабанные грохоты постепенно уступают место **плоским**.

**Неподвижный наклонный грохот** (рис. 23.3) представляет собой плоское сито (жирная штриховая линия), наклоненное так, что угол его к горизонту  $\alpha$  превышает углы внешнего трения  $\varphi$  и естественного откоса твердого материала  $\gamma_e$  (последний устанавливается при медленном высыпании твердого материала на горизонтальную плоскость — рис. 22.14). Основные **достоинства** этого грохота — простота и дешевизна. Однако он не всегда пригоден из-за низкой эффективности. Его используют в следующих случаях:

— нет необходимости в большой четкости разделения (часто — при сортировке);

— исходная смесь состоит из классов, резко отличающихся по размерам (например, гравий и песок), так что эффективность разделения будет вполне приемлемой.

Повышение эффективности классификации удается обеспечить на плоских грохотах более сложной конструкции. На последующих рисунках для простоты рассматривается разделение исходной смеси *I* на два класса: мелкую *M* и крупную *K*.

**Плоские качающиеся грохоты** получили весьма широкое распространение в химической про-

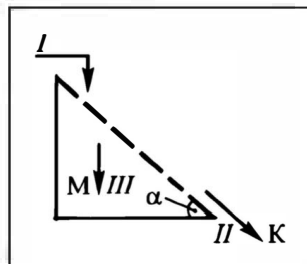


Рис. 23.3. Неподвижный наклонный грохот:

*I* — исходная смесь ТМ, *II–III* — отдельные фракции ТМ

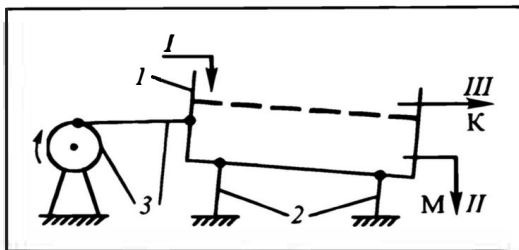


Рис. 23.4. Качающийся грохот:

1 — короб с ситом, 2 — опоры, 3 — привод;

I — исходная смесь ТМ, II — III — отдельные фракции ТМ

мышленности. Качающийся грохот (рис. 23.4) представляет собой наклонный короб 1, в котором установлено сито. Классифицируемый ТМ перемещается под уклон. В рассматриваемой конструкции привод — шків 3 с тягой (крепления шарнирные); вместо шкива можно использовать коленчатый вал. При вращении шкива короб с ситом, установленный на плоских пружинных опорах 2, совершает возвратно-поступательное движение.

Наклон сита к горизонту 5—15°; амплитуда качаний (определяется радиусом точки крепления тяги к шкиву) 10—30 мм, частота качаний 3—8 с<sup>-1</sup>. Грохот может работать как в непрерывном, так и в периодическом режиме.

**Достоинства** плоских качающихся грохотов: относительная простота конструкции; достаточно высокая производительность; компактность; удобство обслуживания и ремонта. **Недостатками** этих грохотов являются: существенные инерционные нагрузки, обусловленные возвратно-поступательным движением; несколько пониженная эффективность разделения (мелкие частицы могут залеживаться на крупных, а характер перемещения твердого материала не способствует их стряхиванию); пылеобразование, обусловленное истиранием твердого материала при его тангенциальном движении по ситу.

**Гирационный грохот** (рис. 23.5) отличается от предыдущего приводом: коленчатый вал 3, пропущенный через втулки 5 короба 1; для разгрузки от чрезмерных усилий вал снабжен противовесами 4. Такой привод обуславливает *нормальные* перемещения короба (плоскости сита) относительно направления движения ТМ, а значит, подбрасывание зерен и стряхивание мелких частиц с более крупных. Опоры здесь — витые пружины 2. Характеристики работы (амплитуда, частота, наклон сита) — такие же, как у предыдущего грохота.

К **достоинствам** гирационных грохотов относятся: нормальные нагрузки (на опоры, фундамент и т.п.); более высокая эффективность разделения вследствие подбрасывания твердого материала; малое пылеобразование (поскольку нет тангенциальных нагрузок, истирание невелико). Основной **недостаток**: забивание отверстий частицами в результате их падения на сито после подбрасывания (отсюда — необходимость периодической очистки сита).

**Вибрационный грохот** (рис. 23.6) представляет собой короб 1, на котором установлен вибратор 3. В простейшем варианте — это электродвигатель, на вал которого насажен дебалансированный шків (с асимметричным грузом). При вращении вала со шкивом груз занимает то верхнее, то нижнее положение, изменяя их с большой частотой (10—50 с<sup>-1</sup>) при амплитуде 10—50 мм. Система "короб с ситом — электродвигатель со шкивом" стремится сохранить положение своего центра масс; поэтому с той же частотой при подъеме груза короб будет опускаться, а при опускании груза подниматься. Пружинные витые опоры 2 обеспечивают возможность вертикального (нормального к поверхности сита) перемещения короба. А поскольку масса короба значительно больше, нежели груза на шкиве, то амплитуда вибрации короба с ситом будет очень малой — от

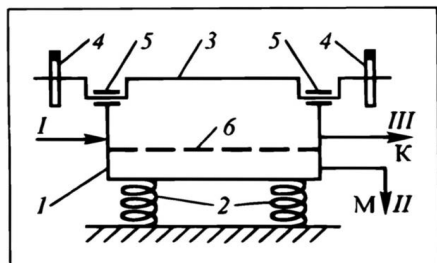


Рис.23.5. Гиационный грохот:

1 — корпус, 2 — опоры, 3 — привод, 4 — противовесы, 5 — втулки, 6 — сито;  
I — исходная смесь ТМ, II—III — отдельные фракции ТМ

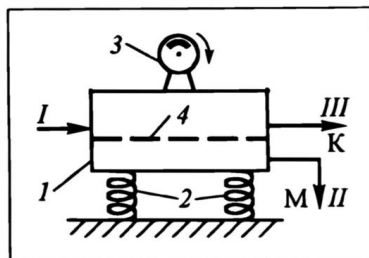


Рис.23.6. Вибрационный грохот:

1 — корпус с ситом, 2 — опоры, 3 — привод с дебалансированным шкивом, 4 — сито;  
I — исходная смесь ТМ, II—III — отдельные фракции ТМ

долей миллиметра до нескольких миллиметров. Грохот может работать в непрерывном и периодическом режимах.

Следует отметить, что у виброгрохотов полностью или частично отсутствует жесткая связь между элементами. Поэтому амплитуды колебаний сита в различных точках его поверхности неодинаковы и зависят от числа колебаний, упругости опорных пружин, движущейся массы грохота с материалом и других факторов.

В настоящее время виброгрохоты получают широкое распространение благодаря следующим *преимуществам*: отсутствие забивания отверстий сит из-за малой амплитуды вибрации и небольших высот подбрасывания частиц; более высокая производительность и эффективность грохочения, чем у грохотов других типов; пригодность для грохочения влажных материалов; компактность; относительная легкость регулирования и простота смены сит; широкий диапазон размеров зерен исходного ТМ (от десятков миллиметров до долей миллиметра); меньший, чем для других грохотов, расход энергии (фактически это энергия холостого хода электродвигателя со шкивом на его валу).

### 23.2.3. Элементы технологического расчета

Основной вопрос технологического расчета — формулирование **условий провала** мелкой частицы через отверстие грохота. Анализ здесь не столько сложен, сколько громоздок; поэтому он рассматривается для наиболее простого варианта — **горизонтального грохота**: этого вполне достаточно для *уяснения подхода*.

Схема провала мелкой частицы (зерна) через отверстие грохота представлена на рис. 23.7, а. Частица 2' (примем ее для простоты сферической) радиусом  $r$ , находящаяся на левой верхней кромке отверстия диаметром  $d_0$ , движется со скоростью  $w$  вдоль горизонтальной оси  $x$  (источник движения пока безразличен). Оторвавшись от кромки, частица начинает падать, т.е. перемещаться также вдоль оси  $y$  (направим ось  $y$  вниз, это позволит оперировать *положительными* отрезками и скоростями). Скорости движения частицы малы, поэтому гидравлическим сопротивлением среды пренебрегаем.

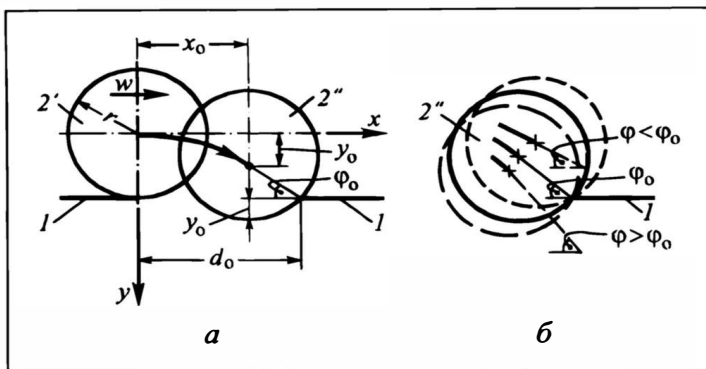


Рис. 23.7. К анализу провала зерна через отверстие горизонтального сита:

*a* — к определению критического угла встречи, *б* — углы встречи больше и меньше критического;

*1* — кромки отверстия сита, *2'* — зерно в начальном (стартовом) положении, *2''* — зерно в конечном положении (момент контакта)

В общем случае падающая частица придет в контакт с правой кромкой отверстия — положение *2''*. Назовем "углом встречи" и обозначим  $\varphi$  угол, образуемый с осью *x* касательной к траектории частицы в момент ее контакта с кромкой. Существует некоторое *критическое* значение  $\varphi = \varphi_0$ , при котором происходит *прямой* удар зерна о кромку отверстия; тогда угол между горизонтом и линией, соединяющей центр частицы и точку контакта, совпадает с критическим — именно такая ситуация показана на рис. 23.7, *a*. Угол встречи  $\varphi$  может оказаться *больше* критического  $\varphi_0$  (на рис. 23.7, *б* — крупные штриховые линии); тогда частица после удара о правую кромку отверстия *гарантированно провалится через отверстие* под действием собственного веса. Однако угол встречи  $\varphi$  может оказаться и *меньше* критического  $\varphi_0$  (мелкий пунктир на рис. 23.7, *б*); тогда частица *продолжит* свое движение по поверхности грохота, если она сумеет подняться над кромкой, но *провалится*, если не сможет подняться над кромкой отверстия.

**Критическое значение угла встречи  $\varphi_0$**  найдем из следующих соображений. Текущие (ко времени  $\tau$ ) координаты частицы, отсчитанные от точки ее отрыва, составят:

$$x = w\tau, \quad y = g\tau^2/2;$$

следовательно, траектория движения частицы (исключаем время  $\tau$ ) описывается уравнением:

$$y = \frac{g}{2w^2} x^2. \quad (a)$$

В момент контакта частицы с кромкой отверстия, согласно геометрическим связям (рис. 23.7, *a*),

$$x_0 = d_0 - r\cos\varphi_0,$$

так что

$$y_0 = \frac{g}{2w^2} x_0^2 = \frac{g}{2w^2} (d_0 - r \cos \varphi_0)^2. \quad (6)$$

Для критической ситуации траектория частицы в момент контакта отвечает углу встречи  $\varphi = \varphi_0$ ; значит, по (а):

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} = \operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{g}{w^2} x_0.$$

Это выражение позволяет исключить из (б) фрагмент  $g/w^2 = \operatorname{tg} \varphi_0 / x_0$ :

$$y_0 = \frac{\operatorname{tg} \varphi_0}{2} x_0 = \frac{\operatorname{tg} \varphi_0}{2} (d_0 - r \cos \varphi_0). \quad (в)$$

Вертикальный путь  $y_0$  до момента контакта может быть также записан в виде (см. рис. 23.7, а):

$$y_0 = r - r \sin \varphi_0 = r(1 - \sin \varphi_0). \quad (г)$$

Приравнивая теперь (в) и (г), получим выражение, позволяющее подойти к определению  $\varphi_0$ :

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_0}{2} (d_0 - r \cos \varphi_0) = r(1 - \sin \varphi_0).$$

Поделим обе части равенства на  $d_0$  и обозначим для сокращения записи  $r/d_0 \equiv \gamma \leq 0,5$ ; раскроем скобки:

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_0}{2} - \gamma \frac{\operatorname{tg} \varphi_0}{2} \cos \varphi_0 = \gamma - \gamma \sin \varphi_0.$$

Представляя  $\operatorname{tg} \varphi_0 = \sin \varphi_0 / \cos \varphi_0$ , имеем после умножения на 2:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 - \gamma \sin \varphi_0 = 2\gamma - 2\gamma \sin \varphi_0.$$

В результате очевидных преобразований приходим к расчетному выражению для  $\varphi_0$ :

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \gamma(2 - \sin \varphi_0). \quad (23.1)$$

Для ориентировки: численное решение этого уравнения показывает, что при изменении  $\gamma$  от 0,5 до 0,2 значения  $\varphi_0$  понижаются от 0,612 до 0,324 рад (т.е. от 35,5 до 18,5°).

Итак, безусловной гарантией провала частицы, т.е. рассева на сите (грохоте), является неравенство  $\varphi > \varphi_0$  в момент контакта частицы с кромкой сита в положении 2". Чтобы это неравенство выполнялось, скорость  $w$  движения частицы не должна превышать некоторой предельной величины  $w_{\text{пр}}$ . Значение  $w_{\text{пр}}$  определяется из (б) для момента контакта ( $x = x_0$ ,  $y = y_0$ ):

$$w_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{gx_0^2}{2y_0}} = (d_0 - r \cos \varphi_0) \sqrt{\frac{g}{2r(1 - \sin \varphi_0)}}. \quad (23.2)$$

В безразмерной форме, введя критерий Фруда  $Fr_{пр} \equiv gr/(w_{пр})^2$ , имеем для гарантированного провала частиц с учетом (а) для момента контакта:

$$Fr_{пр} = \frac{2y_0 r}{x_0^2} = \frac{2r^2(1 - \sin \varphi_0)}{(d_0 - r \cos \varphi_0)^2} = \frac{2(1 - \sin \varphi_0)}{(1/\gamma - \cos \varphi_0)^2}. \quad (23.2a)$$

Рабочее значение  $Fr \equiv gr/w^2$  должно превышать предельное.

При  $\varphi < \varphi_0$  наличие или отсутствие провала связано с упругими свойствами частиц и материала грохота. Можно полагать, что при *абсолютно упругом* контакте частица не провалится, а продолжит движение по поверхности сита. Наоборот, при *полностью неупругом* контакте частица, остановившись, затем упадет в отверстие сита. Реально контакт частицы с кромкой отверстия — *не полностью упругий*, и здесь исход контакта определяется численными значениями показателей упругости — коэффициента восстановления и т.п.

Для *устойчивой* работы грохота необходимо основываться на сформулированной выше *гарантии безусловного провала частиц*:  $\varphi > \varphi_0$ .

В случае *наклонных* грохотов (сито — под некоторым углом  $\alpha$  к горизонту) общий подход к анализу провала сохраняется\*, но преобразования и получаемые соотношения значительно усложняются.

Реальные величины скорости зерен  $w$  относительно поверхности сита определяются кинематическими характеристиками грохота (частотой и амплитудой его качаний, углом наклона к горизонту), а также особенностями движения зерна по поверхности сита (скольжение, качение).

Существуют подходы\* к приближенной оценке скорости  $w$  движения зерна по поверхности грохота. Однако эти подходы не учитывают явление подбрасывания зерна над поверхностью.

Экспериментальные данные показывают, что фактическая скорость движения частицы в 2—3 раза превышает рассчитанную на основе упомянутых подходов. Поэтому в настоящее время скорость  $w$  (включая и ее оптимальное значение) устанавливается экспериментально — в зависимости от производительности грохота и необходимой эффективности грохочения  $E$ .

Чем больше скорость движения (подачи) материала по грохоту, тем больше производительность грохота по исходному материалу, но тем меньше эффективность просеивания при прочих равных условиях. Для наклонных инерционных грохотов рекомендуется принимать скорость подачи в пределах 0,6—0,8 м/с.

---

\* Иные подходы к провалу зерна, а также способы оценки скорости движения частиц приводятся в учебной и научной литературе — см., например, [3, 7, 11].

## 23.3. КЛАССИФИКАЦИЯ В ТЯЖЕЛЫХ СРЕДАХ

### 23.3.1. Описание процесса

Пусть исходная смесь состоит из легких (плотность  $\rho^Л$ ) и тяжелых (плотность  $\rho^Т$ ) твердых материалов — кусков, зерен. Технологическая задача их разделения состоит в подборе жидкообразной "тяжелой среды" промежуточной плотности  $\rho_{тс}$  так, чтобы  $\rho^Т > \rho_{тс} > \rho^Л$ . В такой среде легкий ТМ всплывет, тяжелый — утонет.

Примерами подлежащих разделению смесей могут служить:

- уголь (плотность на уровне 800—950 кг/м<sup>3</sup>) и порода (плотность 2000—2500 кг/м<sup>3</sup>);
- руда (плотность порядка 5000 кг/м<sup>3</sup>) и порода (упомянутой выше плотности).

Пусть последующая технология переработки ТМ требует выделения полезных компонентов (угля, руды) из смеси с балластом (породой) или хотя бы концентрирования полезного компонента, т.е. обогащения смеси углем, рудой — с целью проведения дальнейших операций с ними — с большей эффективностью и интенсивностью. Чаще всего предварительным условием разделения является дробление исходных твердых материалов для получения раздельно ("вскрытия") зерен полезного компонента и балласта.

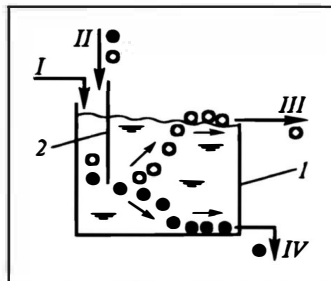
Принципиальная схема обогащения в тяжелых средах показана на рис. 23.8. Исходная смесь может состоять из легких и тяжелых зерен, подаваемых в классификатор, заполненный жидкостью (тяжелой средой). Нередко для лучшей смачиваемости смесь зерен и тяжелой среды для подачи на разделение готовят заранее.

Исходная смесь разделяемых компонентов *II* подается в классификатор *I*, заполненный тяжелой средой. Распределительная перегородка *2* позволяет регулировать стартовый уровень (глубину подачи) смеси. Тяжелые зерна (на рисунке — темные кружки) тонут, легкие (светлые кружки) — всплывают. Одновременно эти зерна перемещаются к выходному сечению (на рисунке оно справа) под действием какого-либо механического побудителя и слабого потока тяжелой среды. Этот поток возникает, поскольку некоторое количество тяжелой среды неизбежно выводится вместе с легким (*III*) и тяжелым (*IV*) продуктами. Тяжелую среду отделяют от продуктов и возвращают (поток *I*) во входное сечение; одновременно восполняют ее потери. Легкий и тяжелый продукты отводятся чаще всего с помощью механических устройств (на схеме не показаны).

Рис. 23.8. Типовая схема классификации в тяжелых средах:

*I* — классификатор, *2* — регулирующая перегородка;

*I* — тяжелая среда, *II* — разделяемый твердый материал, *III* — смесь продукта низкой плотности с тяжелой средой, *IV* — смесь продукта высокой плотности с тяжелой средой



В качестве *тяжелых сред* могут быть использованы жидкости, суспензии и аэросуспензии.

При использовании **жидкостей**  $\rho_{тс} = \rho$ , где  $\rho$  — плотность жидкости. Достоинство жидкой тяжелой среды — высокое качество разделения; немаловажна и простота процесса.

Основные проблемы состоят здесь в следующем:

- трудности подбора подходящей жидкости;
- необходимость последующей сушки разделенных материалов;
- потери жидкости и сопутствующее загрязнение окружающей среды.

С целью иллюстрации воспользуемся приведенными выше примерами. Для разделения угля и породы подходит вода (плотность  $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ ). Но вода непригодна для отделения породы от руды. В подобных случаях пришлось бы искать жидкость более высокой плотности — водные растворы некоторых солей, более тяжелые индивидуальные жидкости. Это не всегда удается, а если и удастся, то удорожает процесс разделения, повышает экологическую напряженность и вряд ли приемлемо для массовых производств.

Переход к применению **суспензий** (как правило — водных) в качестве тяжелых сред технологически решает первую из упомянутых проблем. В самом деле, плотность  $\rho_{тс}$  тяжелой среды, представляющей собой смесь жидкости плотностью  $\rho$  с тяжелым тонкоизмельченным ТМ (утяжелителем) плотностью  $\rho_y$ , при порозности суспензии  $\epsilon$  составит:

$$\rho_{тс} = \rho_y(1 - \epsilon) + \rho\epsilon. \quad (a)$$

В качестве взвешенной дисперсной фазы (утяжелителя) используют дешевые (массовые) твердые материалы типа тонкоизмельченных кварцевого песка, магнетита, ферросилиция. В зависимости от концентрации  $(1 - \epsilon)$  утяжелителя в суспензии удается получить тяжелые среды с плотностями в диапазоне 1200—3500  $\text{кг/м}^3$ . Такие среды пригодны для разделения по плотностям компонентов широкого круга ТМ.

Использование суспензии в качестве тяжелой среды не избавляет от необходимости решения двух оставшихся (см. выше) проблем. Кроме того, здесь появляются дополнительные затраты на приготовление суспензии.

Термином **аэросуспензия** обогатители обозначают псевдоожиженный слой (ПС) с газом (воздухом) в качестве оживающего агента. Относительно крупные тела в ПС дисперсного материала подчиняются законам плавания, поэтому его вполне можно использовать в качестве тяжелой среды. Плотность ПС в этом случае может быть рассчитана по формуле (a). Но поскольку для газа  $\rho \ll \rho_y$ , то формула упрощается:

$$\rho_{тс} \approx \rho_y(1 - \epsilon). \quad (b)$$

Заметим: в классификаторах при использовании ПС, естественно, предусмотрена распределительная решетка, под которую подается поток газа (на рис. 23.8 эта решетка не показана).

Разделение материалов по плотностям в ПС — сухой метод, исключающий потери жидкости и затраты энергии на сушку ТМ. Нет также особых проблем с составлением и поддержанием определенной плотности тяжелой среды. Просто решается и проблема возврата частиц, составляющих ПС и выводимых из классификатора вместе с верхним и нижним продуктами: псевдоожижаемые частицы на несколько порядков мельче зерен (кусков) разделяемых ТМ, так что частицы легко и полно отделяются от них на грохотах.

Широкое применение метода тормозится трудностями получения *достаточно однородного* газового ПС:

- в неоднородной псевдоожиженной системе восходящие газовые пузыри выносят наверх (в основном, в своем шлейфе) зерна тяжелого ТМ, при этом зерна легкого ТМ затягиваются вниз опускными потоками псевдоожиженных твердых частиц между поднимающимися пузырями;

- снижение рабочей скорости газа до величин, близких к скорости начала псевдоожижения, с целью получения "спокойных" (достаточно однородных) псевдоожиженных систем сопровождается нарушением равномерности газораспределения и появлением застойных зон: они не обладают свойствами псевдожидкости, и классификация в них происходить не может.

### 23.3.2. Элементы технологического расчета

Процессы разделения в тяжелых средах сопровождаются рядом эффектов, зависящих от свойств разделяемых компонентов и их содержания в смеси; эти эффекты зачастую трудно поддаются математическому описанию. На практике для расчета процесса обычно привлекают экспериментальные данные и используют опыт эксплуатации действующих установок. Ниже представлены *упрощенные подходы* к технологическому расчету.

**Идеальная классификация в тяжелых средах.** Идеализация состоит в допущении о взаимной независимости движения легких и тяжелых зерен (кусков) в тяжелой среде.

Пусть классификатор *1* представляет собой (рис. 23.9) прямоугольный аппарат длиной *l* и шириной *b*. Исходная смесь *III* подается во входное (левое) сечение на уровне *2*, характеризующемся высотами *H*<sub>1</sub> и *H*<sub>2</sub>. Будем считать, что легкие и тяжелые зерна равномерно распределены в объеме тяжелой среды вблизи входного сечения. В результате процесса классификации при приближении к выходному (правому) сечению в зоне высотой *H*<sub>1</sub> не должно оставаться тяжелых зерен, а в зоне высотой *H*<sub>2</sub> — легких. Скорости витания легких и тяжелых частиц (в оценочном варианте расчета — свободного, в более точном — стесненного) обозначим соответственно *w*<sub>1</sub> и *w*<sub>2</sub>.

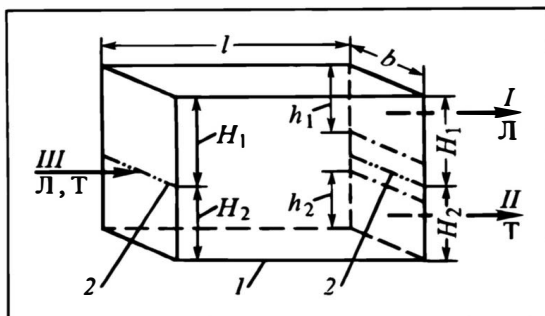


Рис.23.9. К расчету идеальной классификации в тяжелых средах:

1 — классификатор, 2 — разделяющий уровень;

I — легкий продукт, II — тяжелый продукт, III — исходная смесь легких и тяжелых зерен

Рабочий объем классификатора, занятый тяжелой средой и разделяемым твердым материалом, равен:

$$V_k = (H_1 + H_2)bl. \quad (23.3)$$

Объемная производительность по каждому твердому продукту составляет  $V_i$ , где индекс  $i = 1; 2$  обозначает принадлежность к легкому или тяжелому продукту соответственно. Массовая производительность по  $i$ -му твердому продукту равна  $G_i = \rho_i V_i$ . Соотношения  $V_1/V_2$  и  $G_1/G_2$  определяются составом исходной смеси.

Протяженность пути осаждения *тяжелого* продукта составляет  $H_1$  — в этом случае *выше* разделяющего уровня 2 (см. рис. 23.9) не останется тяжелых зерен. Очевидно,  $H_1 = w_2\tau$ , где  $\tau$  — минимальная продолжительность классификации (время пребывания разделяемого ТМ в аппарате). Протяженность пути осаждения *легкого* продукта составляет  $H_2$  — в этом случае *ниже* разделяющего уровня не останется легких зерен. Очевидно,  $H_2 = w_1\tau$ . Исключая  $\tau$ , находим:

$$H_1/H_2 = w_2/w_1 \text{ и } H_1w_1 = H_2w_2. \quad (23.4)$$

Объемная доля  $(1 - \varepsilon_i)$  каждого сорта зерен в тяжелой среде должна быть невелика (не более 1—2%), чтобы их движение оставалось близким к независимому. При этом начальное и рабочее (в зоне разделения) соотношение  $(1 - \varepsilon_1)/(1 - \varepsilon_2)$  задано в первом приближении составом исходной смеси.

Принятые объемные доли ("задержки") зерен  $(1 - \varepsilon_i)$  позволяют подойти к определению необходимого рабочего объема классификатора. Суммарная объемная доля ТМ в классификаторе составляет:

$$1 - \varepsilon = (1 - \varepsilon_1) + (1 - \varepsilon_2) = 2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2).$$

Тогда объем ТМ в рабочей зоне равен:

$$V_{\text{TM}} = V_{\text{K}}(1 - \varepsilon) \quad \text{и} \quad V_{\text{K}} = V_{\text{TM}} / (1 - \varepsilon). \quad (23.5)$$

Связь  $V_{\text{TM}}$  и объемной производительности по разделяемому материалу  $V = V_1 + V_2$  определяется (см. разд. 8.3) необходимым временем разделения  $\tau = V_{\text{TM}}/V$ , где  $\tau = H_1/w_2 = H_2/w_1$ .

В *задачах проектирования* по заданной производительности  $V$  и выбранным целесообразным значениям  $H_1$  и  $H_2$  определяют объем классификатора  $V_{\text{K}}$  и значения  $l$  и  $b$ . В *задачах эксплуатации* ( $V_{\text{K}}$  — известно) определяют допустимую (максимальную) производительность  $V$ , а при ее превышении (т.е. при уменьшении  $\tau$ ) — реальную высоту зон классификации  $h_1 = w_2\tau$  и  $h_2 = w_1\tau$  (см. рис. 23.9).

**Реальная классификация в тяжелых средах.** Здесь следует учитывать взаимное влияние разделяемых компонентов (зерен). При этом возможен **кризис классификации**, когда процесс нельзя осуществить с высокой четкостью разделения. Это явление возникает, когда поднимающиеся легкие зерна увлекают за собой тяжелые, не позволяя последним осесть на дно аппарата (или, наоборот, — тяжелые увлекают за собой легкие). Попробуем оценить условия возникновения такой ситуации на примере запыления тяжелых зерен легкими.

Число сферических зерен  $i$ -го продукта в единице объема равно (см. разд. 2.7.2):

$$N_i = \frac{1 - \varepsilon_i}{\pi d_i^3 / 6} \quad (\text{м}^{-3}). \quad (\text{в})$$

Постулируем для простоты кубическое расположение (в рабочем объеме классификатора) зерен  $i$ -го продукта. Найдем объемную долю его в суспензии  $(1 - \varepsilon_i)$ . Обозначим расстояние между центрами зерен  $z_i$ ; тогда куб со стороной  $z_i$  содержит 8 фрагментов сфер диаметром  $d_i$ , причем на долю каждого фрагмента приходится  $1/8$  шара (рис. 23.10). Общий объем фрагментов зерна в рассматриваемом кубе, равный полному объему шара, составляет  $\pi d_i^3 / 6$ . Отсюда

$$1 - \varepsilon_i = \left( \frac{\pi d_i^3}{6} \right) / z_i^3 \quad \text{и} \quad z_i = d_i \left[ \frac{\pi}{6(1 - \varepsilon_i)} \right]^{1/3} \quad (\text{г})$$

Оценивая соударения легких и тяжелых зерен, будем принимать упрощающие допущения с погрешностью *в запас*, дабы гарантировать надежность предлагаемого метода расчета процесса классификации.

Найдем количество легких зерен  $l$ , взаимодействующих с одним тяжелым зерном 2 (рис. 23.10, б). Для этого необходимо предварительно определить площадь  $f$ , "занимаемую" тяжелым зерном, т.е. перекрывающую свободное всплытие легких зерен.

Из рис. 23.10 ясно, что для шара диаметром  $d_2$  перекрываемая им площадь контакта с шарами диаметром  $d_1$  (в пределах круга 4 на рис. 23.10, б) составляет:

$$f = \frac{\pi}{4} (d_2 + 2d_1)^2. \quad (\text{д})$$

Если в единице объема содержится  $N_1$  легких равномерно распределенных зерен, то на единицу длины придется  $N_1 \sqrt[3]{f}$  зерен, а на единицу площади —  $N_1 \sqrt[3]{f^2}$ . Тогда на площадь  $f$ , перекрываемую одним тяжелым зерном, приходится число легких зерен  $n_l = f N_1 \sqrt[3]{f^2}$ . Подставим значения  $N_1$  по (в) для  $i = 1$  и  $f$  по

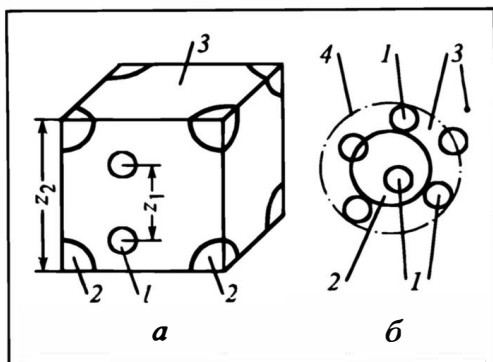


Рис.23.10. К оценке кризиса классификации в тяжелых средах:

*a* — характерное распределение зерен, *б* — площадь взаимодействия тяжелого зерна с легкими;

1 — легкие зерна, 2 — тяжелые зерна, 3 — среда, 4 — граница области взаимодействия

(д); после сокращений:

$$n_1 = \left[ \frac{6(1-\varepsilon_1)}{\pi d_1^3} \right]^{2/3} \frac{\pi}{4} (d_2 + 2d_1)^2 = 6^{2/3} \pi^{1/3} (1-\varepsilon_1)^{2/3} \left( \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} + 1 \right)^2. \quad (e)$$

Промежуток между двумя ударами легкой частицы по тяжелой равен:

$$\Delta\tau = z_1/w_1 = \frac{d_1}{w_1} \left[ \frac{\pi}{6(1-\varepsilon_1)} \right]^{1/3}. \quad (ж)$$

В течение этого промежутка тяжелое зерно стремится утонуть (под действием собственного веса за вычетом выталкивающей силы), а в конце промежутка удары легких зерен препятствуют этому, побуждая тяжелое зерно всплывать. Равновесное состояние ("покой") тяжелого зерна определяется сопоставлением импульса (количества движения) элементов системы при равном нулю результирующем ее количестве движения (удар легких зерен о тяжелое подразумеваем неупругим).

Опускающая сила, действующая на тяжелое зерно, записывается как  $(\pi d_2^3/6)(\rho_2 - \rho)g$ ; подъемная сила со стороны легких зерен соответствует их количеству движения  $n_1 \rho_1 (\pi d_1^3/6) w_1$ . Тогда для промежутка времени  $\Delta\tau$  условия равновесия тяжелого зерна выразятся так:

$$\frac{\pi d_2^3}{6} (\rho_2 - \rho) g \Delta\tau = n_1 \rho_1 \frac{\pi d_1^3}{6} w_1.$$

Подставим сюда полученные выше значения  $\Delta\tau$  по (ж) и  $n_1$  по (е):

$$\frac{\pi d_2^3}{6} (\rho_2 - \rho) g \frac{d_1}{w_1} \left[ \frac{\pi}{6(1-\varepsilon_1)} \right]^{1/3} = 6^{2/3} \pi^{1/3} (1-\varepsilon_1)^{2/3} \left( \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} + 1 \right)^2 \rho_1 \frac{\pi d_1^3}{6} w_1.$$

Это выражение после сокращения на  $\pi/6$  и  $\pi^{1/3}$  и перегруппировки некоторых сомножителей представим решенным относительно равновесного (кри-

тического) значения  $(1 - \varepsilon_1)$ :

$$(1 - \varepsilon_1)|_{\text{кр}} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 \frac{g d_2}{w_1^2} \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1} \frac{1}{6 \left(\frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} + 1\right)^2}.$$

Скорость  $w_1$  существенно зависит от  $\varepsilon_1$ ; эта зависимость для жидких сред описывается формулой Годеса (2.74). В целях упрощения представим эту зависимость в виде степенной функции  $w_1 = w_{1\text{в}} \varepsilon_1^n$ , где  $w_{1\text{в}}$  — скорость *свободного* витания легких частиц. Из сравнения этой зависимости с (2.74) следует, что для ламинарного режима  $n = 4,75$ , для турбулентного  $n = 4,75/2$ , а для переходного — показатель степени  $n$  имеет промежуточное значение. Таким образом:

$$(1 - \varepsilon_1) \varepsilon_1^{2n}|_{\text{кр}} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 \frac{g d_2}{w_{1\text{в}}^2} \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1} \frac{1}{6 \left(\frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} + 1\right)^2}. \quad (23.6)$$

Из этого выражения находим **критическое значение порозности**  $\varepsilon_1$ : при более низких  $\varepsilon_1$ , т.е. при более высокой концентрации  $(1 - \varepsilon_1)$  легких зерен, последние препятствуют осаждению тяжелых зерен, подхватывая их и вынося вверх. При организации разделения в тяжелых средах необходимо, чтобы концентрация легких зерен не превышала критической, найденной из выражения (23.6).

Аналогичная оценка может быть проведена применительно к критической концентрации тяжелых зерен: при чрезмерно высоких значениях  $(1 - \varepsilon_2)$  тяжелые зерна в своем нисходящем движении будут захватывать легкие зерна и опускать их на дно аппарата.

Строгий анализ взаимодействия легких и тяжелых зерен потребует:

- учета **нестационарности** движения зерен в результате соударений;
- рассмотрения **косого** (не прямого) ударного взаимодействия легких и тяжелых зерен;
- отказа от допущения о **неупругом** ударе и использования упругих свойств легких и тяжелых зерен;
- отказа от **степенной** зависимости  $\varepsilon^n$  и перехода к общей формуле типа (2.74);
- возможной **модификации** формул для расчета скоростей витания в специфических условиях **встречного** движения зерен.

Такой анализ выходит за рамки учебника.

## 23.4. ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ И ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

### 23.4.1. Общие положения

Гидравлическую (пневматическую) классификацию зернистых материалов часто организуют в *поле сил тяжести*. Принципы такой классификации удобно рассмотреть на примере разделения смеси зерен (частиц) *двух* сортов: № 1 — мелких и (или) легких, со сравнительно малыми скоростями стесненного витания  $w_c'$  в некоторой (пусть — более легкой) среде и № 2 — крупных и (или) тяжелых зерен, с большими скоростями стесненного витания  $w_c''$  в той же среде.

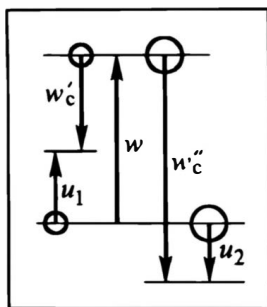


Рис. 23.11. Гидравлическая (пневматическая) классификация в поле сил тяжести

Поместим эти зерна в поток среды (рис. 23.11), движущийся со скоростью  $w$ , так что  $w' < w < w''$ . Тогда зерна каждого сорта *отстают* от потока среды, т.е. *падают относительно потока со скоростью скольжения*  $w_c/\varepsilon$  (если движение зерна — стабилизированное). В результате происходит разделение зерен — см. разд. 2.8.1, формулы (а):

— зерно сорта № 1 подхватывается потоком среды и уносится им *вверх* относительно неподвижного наблюдателя со скоростью  $u_1 = \frac{w}{\varepsilon} - \frac{w'_c}{\varepsilon}$ ;

— зерно сорта № 2 движется *вниз*, против потока среды по отношению к неподвижному наблюдателю, со скоростью  $u_2 = \frac{w}{\varepsilon} - \frac{w''_c}{\varepsilon}$  (ось скоростей направлена вверх), или, если оперировать абсолютными величинами скоростей, — со скоростью  $u_2 = \frac{w''_c}{\varepsilon} - \frac{w}{\varepsilon}$ .

Таким образом, разделение зерен разных сортов здесь происходит по скоростям витания.

Если разделению подвергается *полидисперсная смесь с непрерывным распределением зерен* по скоростям витания, то поток среды, движущийся со скоростью  $w$ , должен *в идеале* уносить с собой все частицы, скорость витания которых меньше  $w$ ; наоборот: зерна, имеющие скорость витания выше  $w$ , будут двигаться против потока среды. *Реально* же унос всегда содержит некоторую примесь крупных (тяжелых) частиц, увлеченных мелкими (легкими); аналогично: выпавшие из потока крупные (тяжелые) частицы загрязнены захваченными ими мелкими (легкими).

Скорости витания определяются по формулам (2.72) и (2.74). В целях *качественной* оценки воспользуемся первой из них:

$$Re_b = \frac{Ar}{18 + 0,59\sqrt{Ar}}. \quad (2.72)$$

В случае витания в ламинарном режиме  $Re_b \sim Ar$ , или, если раскрыть смысл критериев,  $w_b \sim d^2(\rho_T - \rho)/\mu$ . В случае витания в турбулентном режиме  $Re_b \sim \sqrt{Ar}$ , или  $w_b \sim \sqrt{d(\rho_T - \rho)/\rho}$ . От-

сюда следует возможность разделения методом гидравлической (пневматической) классификации "равнопадающих" частиц, т.е. обладающих одинаковыми скоростями витания: для этого надо *сменить среду*, воздействуя на ее свойства ( $\mu$ ,  $\rho$ ) и на режим витания.

Приведенные выше положения остаются качественно справедливыми при переходе к классификации в поле *других массовых сил* (например, центробежных).

Некоторые особенности характерны для использования инерционных сил при гидравлической (пневматической) классификации. В этом случае сила, сопротивляющаяся изменению скорости и направления движения зерна, пропорциональна  $d^3\rho_T$ . Поэтому при разделении *по размерам* смесей зерен одинаковой плотности (весьма распространенный практический случай) включение в процесс инерционных сил дает дополнительный эффект в сравнении с классификацией по скоростям витания в ламинарном (тем более — в турбулентном) режиме.

### 23.4.2. Классификация в поле сил тяжести

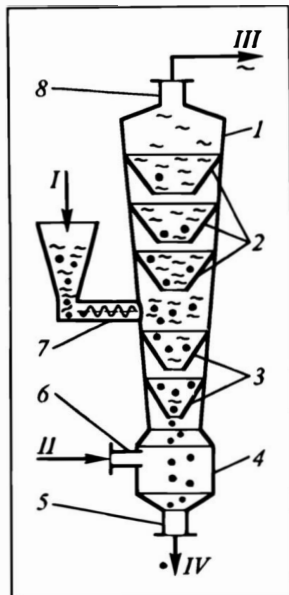
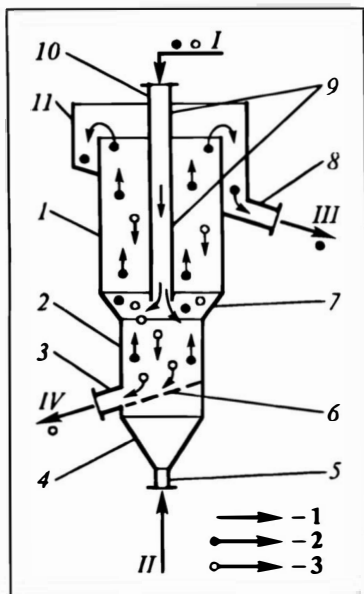
#### *Типовые конструкции и принципы работы классификаторов*

Введем некоторые условные обозначения: мелкие и легкие частицы — МЛЧ; крупные и тяжелые — КТЧ; скорость стесненного витания мелких и легких частиц —  $w_c^{ML}$ ; скорость стесненного витания крупных и тяжелых частиц —  $w_c^{KT}$ ; рабочая скорость газа или жидкости —  $w$ .

**Отстойник-классификатор непрерывного действия.** Аппарат (рис. 23.12) состоит из двух частей *I* и *2* различного диаметра, соединенных конической *переходной зоной 7*. Исходная смесь *I* (суспензия частиц, характеризующихся различными скоростями витания  $w_c^i$ ) поступает в переходную зону по стояку *9*. Снизу подается дополнительный поток жидкости *II*; при этом поперечные сечения в зонах *I* и *2* и потоки жидкости (чаще всего — воды) — с суспензией *I* и снизу *II* — согласованы так, чтобы рабочие скорости  $w$  в обеих зонах были одинаковы. В таких условиях в идеале все МЛЧ (их скорость витания  $w_c^{ML} < w$ ) должны быть унесены потоком жидкости, а все КТЧ (для них  $w_c^{KT} > w$ ) должны утонуть в потоке. Классы МЛЧ и КТЧ раздельно (потоки *III* и *IV*) выводятся из классификатора. Реально абсолютно четкой классификации не происходит: класс МЛЧ несколько загрязнен КТ-частицами, а класс КТЧ — МЛ-частицами. Управление граничной скоростью витания, по которой происходит разделение исходной полидисперсной смеси на классы (все, что мельче и легче, — в поток *III*, что крупнее и тяжелее — в поток *IV*), ведется воздействием на рабочую скорость  $w$ ; например, ее повышение приводит к увеличению граничной скорости витания (т.е. уносятся потоком уже более крупные и тяжелые частицы, чем при меньшей  $w$ ).

Аппарат позволяет разделить исходную смесь на *два* класса. При необходимости ее разделения на  $N$  классов потребуется  $N - 1$  классификаторов, в каждом из которых будет вестись разделение на два класса.

**Пневматические классификаторы непрерывного действия.** Они построены подобно рассмотренному выше гидравлическому



**Рис. 23.12.** Отстойник-классификатор непрерывного действия:

1 — верхняя зона, 2 — нижняя зона, 3 — патрубок вывода КТЧ IV, 4 — диффузор, 5 — патрубок подачи (нижней) жидкости II, 6 — распределительная решетка, 7 — переходная зона, 8 — патрубок вывода МЛЧ III, 9 — стояк для ввода исходной смеси, 10 — патрубок подачи исходной смеси I, 11 — сборник МЛ;

1 — поток жидкости, 2 — движение МЛЧ, 3 — движение КТЧ

**Рис. 23.13.** Воздушный классификатор резино-тканевых смесей:

1 — конический корпус, 2 — группа верхних конусов, 3 — группа нижних конусов, 4 — воздухораспределительный короб, 5 — патрубок вывода резиновой крошки IV, 6 — патрубок подачи воздуха II, 7 — бункер исходной смеси I с питателем, 8 — патрубок вывода воздуха с волокном III

классификатору и работают с низкой четкостью разделения вследствие существования поперечной неравномерности газового потока и склонности твердых частиц к агломерации в таких потоках. Поэтому гравитационные пневматические классификаторы либо используют несколько иные принципы (см. ниже), либо в той или иной мере подключают инерционные силы (см. разд. 23.4.3).

Работу пневматических классификаторов покажем на примере аппарата для *разделения резиноканевых смесей*. Проблема состоит в регенерации резины из резиноканевых смесей (шины, рукава, другие изделия) и возврате полученной резины в производство резиновых и резиноканевых изделий. Актуальность проблемы обусловлена прежде всего многотоннажностью резиноканевого производства.

Для отделения резины от ткани необходимо предварительно измельчить исходный материал (это делается путем охлаждения материала до температур ниже  $-100^{\circ}\text{C}$  для придания ему хрупкости с последующим измельчением, например в

молотковых дробилках). Измельченная смесь состоит из 60—70% резины в виде крошки размером 1—5 мм (это КТЧ) и 30—40% ткани в виде волокон длиной до 2 мм (это МЛЧ).

Использование классификации на грохотах к успеху не приводит: остающиеся на сите волокна захватывают до 20% резиновой крошки (высокие потери), прошедшая через сито крошка содержит до 10% волокон (низкая чистота).

Классификатор МИТХТ (рис. 23.13) представляет собой полый конический корпус 1 с верхней (2) и нижней (3) группами конусов, между которыми в аппарат вводится измельченная исходная смесь 1 (из бункера 7 с питателем). Воздух для классификации 11 подается в распределительный короб 4. Сушественно, что диаметры (поперечные сечения) устьев конусов уменьшаются сверху вниз, так что скорости воздуха в них в этом направлении увеличиваются. В конусах происходит псевдооживление смеси (при невысоких концентрациях твердого материала) с обменом частицами между конусами. При этом КТЧ резины стремятся вниз, так как в верхних зонах аппарата (в устьях конусов 2 — также) скорости воздуха недостаточны для их уноса. Наоборот, МЛЧ волокна стремятся двигаться вверх, так как в нижних зонах (тем более — в устьях конусов 3) скорости воздуха выше скоростей витания — волоконца не могут пройти вниз (не дает воздушный поток).

Снизу из классификатора через патрубок 5 выводится крошка IV с выходом до 98%, практически не содержащая волокна. Она вполне может быть использована (иногда в смеси со свежим каучуком) для производства ряда резинотехнических изделий. Концентрация крошки, отводимой сверху с волокном в потоке III через патрубок 8, не превышает 5%. Основное препятствие широкому использованию данного классификатора — необходимость замораживания исходных резинотканевых изделий перед измельчением (холод — дорог).

### *К инженерному расчету классификаторов, работающих в поле сил тяжести*

**Гидравлический отстойник-классификатор.** Технологический расчет предполагает прежде всего установление связи расходных характеристик и площадей поперечного сечения верхней и нижней зон. В основе расчета — формулы (2.79) для восходящего прямотока (верхняя зона) и противотока (нижняя зона).

Обозначим (см. рис. 23.12) поток жидкости в исходной суспензии I символом  $V_1$ , а дополнительный ее поток II снизу аппарата —  $V_2$ . Рассмотрим сначала верхнюю зону классификатора. Используем формулу (2.79а), выразив задержку через порозность  $\beta = 1 - \varepsilon$  и представив скорость стесненного витания  $w_c$  не по формуле Годеса (2.74), а упрощенно:  $w_c = w_\varepsilon \varepsilon^n$ . Здесь скорость свободного витания  $w_\varepsilon$  определяется формулой (2.72), а  $n$  зависит от режима витания: согласно (2.74), для ламинарного режима  $n = 4,75$ , для турбулентного  $n = 2,38$ . Отношение потоков дисперсной и сплошной фаз для сокращения записи обозначим  $V_d/V_c = v_p$ . Тогда при расчетной скорости жидкости в верхней зоне  $w$  имеем:

$$1 - \varepsilon = \frac{V_d}{V_d + V_c - V_c \frac{w_\varepsilon}{w} \varepsilon^n} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_p} \frac{w_\varepsilon}{w} \varepsilon^n}.$$

Избавляясь от дроби и производя очевидные сокращения, получаем:

$$1 - \frac{w_B}{w} \varepsilon^n - v_p \varepsilon - \varepsilon + \frac{w_B}{w} \varepsilon \varepsilon^n = 0$$

или

$$\varepsilon(v_p + 1) + \frac{w_B}{w} \varepsilon^n(1 - \varepsilon) = 1. \quad (a)$$

Задавая приемлемым (высоким — не менее 0,97 — 0,98) рабочим значением  $\varepsilon$ , из (a) находят решение *задач проектирования*:

— необходимое отношение объемных производительностей при принятой рабочей скорости жидкостного потока  $w$ :

$$v_p \equiv \frac{V_d}{V_c} = \frac{(1 - \varepsilon) \left( 1 - \frac{w_B}{w} \varepsilon^n \right)}{\varepsilon}; \quad (23.7a)$$

— рабочую скорость, обеспечивающую принятую порозность  $\varepsilon$  при заданном  $v_p$ :

$$w = w_B \frac{\varepsilon^n(1 - \varepsilon)}{1 - \varepsilon(v_p + 1)}. \quad (23.7b)$$

Поперечное сечение *верхней* зоны  $f_1$  рассчитывают по уравнению расхода сплошной среды на основе суммарного потока жидкости  $V_c = V_1 + V_2$ :  $f_1 = V_c / w$ .

При необходимости решения *эксплуатационной задачи* (определение  $\varepsilon$  при известных  $v_p$  и  $w$ ) придется использовать численные методы, так как из уравнения (a) в явном виде порозность  $\varepsilon$  не выражается.

Аналогичным способом находят основные характеристики *нижней* зоны — исходя из формулы (2.79в). Опуская сходные преобразования, приведем конечные *проектные* решения:

$$\varepsilon^n(1 - \varepsilon) - \frac{w}{w_B} (1 - \varepsilon) = v_p \frac{w}{w_B} \varepsilon; \quad (б)$$

$$v_p \equiv \frac{V_p}{V_c} = \frac{(1 - \varepsilon) \left( \varepsilon^n - \frac{w}{w_B} \right)}{\varepsilon(w / w_B)}; \quad (23.8a)$$

$$w = w_B \frac{\varepsilon^n(1 - \varepsilon)}{\varepsilon v_p + 1 - \varepsilon}. \quad (23.8б)$$

Поперечное сечение нижней зоны  $f_2$  также определяется из уравнения расхода, но на основе объемного жидкостного потока  $V_c = V_2$ .

Основы подходов к расчету пневматического классификатора рассмотренного выше типа изложены в разделе 23.4.4. База расчета — данные о равновесии разделяемых компонентов (МЛЧ и КТЧ) в "фазах" провала и уноса. Заметим: соотношение поперечных сечений устьев верхнего и нижнего конусов должно быть обратно пропорциональным скоростям витания разделяемых компонентов. С увеличением числа конусов четкость разделения повышается.

### 23.4.3. Классификация с использованием инерционных сил

Работа рассмотренных выше гидравлических и пневматических классификаторов базируется в основном на различии *в скоростях витания*  $\Delta w_c = |w_c' - w_c''|$  частиц разных сортов (классов, фракций). Между тем различие *в скоростях движения*  $\Delta u = |u' - u''|$  разных частиц можно заметно увеличить, если использовать инерционные свойства частиц, т.е. вести процесс классификации *не в стационарном режиме движения частиц, а на участках их разгона*. Эффект использования инерционных сил при этом выше в случае *пневматической* классификации, поскольку здесь больше протяженность участка разгона, нежели в случае *гидравлической*.

Строго говоря, и при разделении по скоростям витания инерционные силы играют определенную роль, так как вследствие ударов о стенки канала, аппарата частицы тормозятся, и их скорость относительно потока среды не совпадает со скоростью витания (после удара частица разгоняется). Но эти эффекты в рассмотренных ранее аппаратах играют *подчиненную* роль, а речь идет о том, чтобы различие в инерционных свойствах частиц сделать *базой разделения*. В известной мере это реализуется в случае сепарации методом отвеивания (см. ниже) — при подаче разделяемой смеси *навстречу* потоку.

#### *Устройство и работа инерционных воздушных сепараторов*

**Цилиндрический полый инерционный воздушный сепаратор.** Схема сепаратора представлена на рис. 23.14, а.

В аппарат 1 наклонным питателем 2 подается смесь 1 твердых зерен (частиц) — пусть, например, мелких (светлые кружки) и крупных (темные) — навстречу восходящему воздушному потоку II. Скорость потока  $w$  выше скорости уноса  $w''$  мелких частиц, но ниже скорости уноса  $w'$  крупных. Поток, преодолев инерцию мелких частиц, подхватывает их и уносит (III); далее воздух отделяется от них — в циклонах, в рукавных фильтрах и тому подобных устройствах. Разумеется, для преодоления инерции мелких частиц (изменения их движения с нисходящего на восходящее — вместе с потоком) необходима определенная протяженность учас-

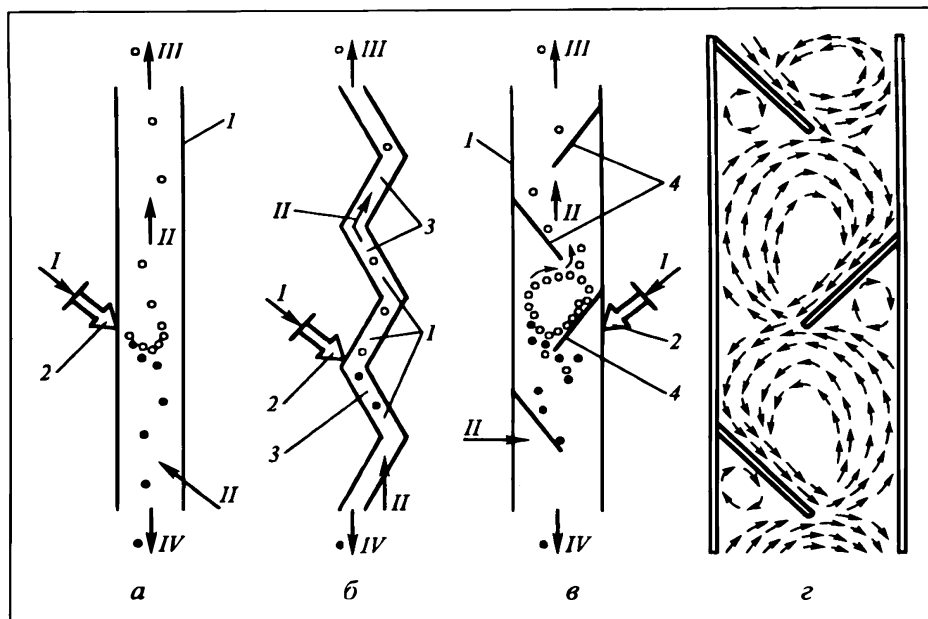


Рис. 23.14. Инерционные пневматические сепараторы:

*а* — полный цилиндрический, *б* — типа "зигзаг", *в*, *г* — с наклонными полками (устройство и схема потоков газозвеси);

*1* — корпус сепаратора, *2* — питатель, *3* — элементы сепаратора типа "зигзаг", *4* — наклонные полки;

*I* — исходная смесь твердых частиц, *II* — воздух, *III* — газозвесь мелких частиц, *IV* — крупные частицы

тка сепаратора под сечением подачи исходной смеси — см. на рисунке путь движения мелкой частицы. Крупные зерна, для которых  $w < w''$ , да еще велики инерционные свойства, движутся против воздушного потока и отводятся вниз (*IV*) и выходят из сепаратора.

Достоинство рассмотренного аппарата — в его простоте. Основной недостаток — *однократное* использование сил инерции (вблизи сечения ввода исходной смеси).

**Воздушные сепараторы с многократным использованием инерционных сил.** Схемы таких аппаратов — типа "зигзаг" и с наклонными полками — показаны на рис. 23.14, *б—г*.

Каждое изменение направления потока газозвеси в окрестности полки (см. рис. 23.14, *в*) сопровождается торможением и поворотом движущихся твердых частиц и потому возникновением (возобновлением) сил инерции, что существенно повышает эффективность (четкость) разделения. Увеличение числа элементов *3* (вид *б*) в аппарате типа "зигзаг" и наклонных полок *4* (вид *в*) до разумного их количества (порядка 10) сопровождается повышением эффективности разделения; дальнейшее увеличение числа элементов или полок на эффективность разделения сказывается незначительно.

Сравнение работы этих двух аппаратов показывает, что сепаратор с наклонными полками в общем эффективнее, чем ти-

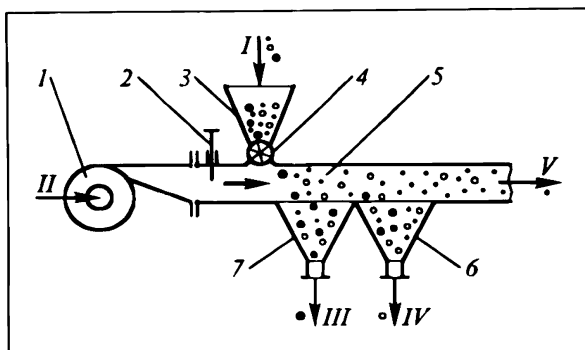


Рис. 23.15. Простой воздушный сепаратор:

1 — вентилятор, 2 — задвижка, 3 — бункер исходной смеси, 4 — питатель, 5 — рабочий канал, 6 — сборник промежуточного класса, 7 — сборник КТЧ;  
I — исходная смесь ТМ, II — воздух, III—V — продукты разделения

па "зигзаг", но обладает более высоким гидравлическим сопротивлением. В свете аналогии в переносе массы и количества движения это закономерно.

Сепараторы с наклонными полками дают наибольший эффект при наклоне полок, близком к  $45^\circ$ , и когда полки перекрывают примерно половину сечения сепаратора.

**Классификаторы на основе отвеивания.** Принцип классификации способом "отвеивания" состоит в воздействии поперечного потока газа или жидкости на падающие зерна разного размера и (или) плотности (в общем случае — и формы). Зерна с различными свойствами падают с разной скоростью и, кроме того, по-разному сносятся поперечным (горизонтальным, в более общем варианте — наклонным) потоком среды.

Люди издавна использовали отвеивание для отделения на ветру мякины от зерна после его обмолачивания.

В качестве примера реализации принципа отвеивания рассмотрим работу простого воздушного сепаратора (рис. 23.15). Схема и принцип работы классификатора ясны из рисунка: поток захватывает из смеси МЛЧ, тогда как КТЧ в малой мере (частицы промежуточных размеров и плотности — в несколько большей) смещаются потоком.

На рисунке исходная смесь (I), попадающая в рабочий канал 5 из бункера 3 с помощью питателя 4, под воздействием потока воздуха II (от вентилятора 1) разделяется на три класса: наиболее крупные (или тяжелые) частицы попадают в первый по ходу потока конус (сборник) 7 и затем выводятся из него (III); промежуточный класс относится потоком в большей мере, попадает в конус 6 и затем выводится из него (IV); самые мелкие и легкие частицы уносятся воздушным потоком и выводятся с ним из канала (V) в виде газозвеси, далее они отделяются от воздуха (в циклонах, на фильтрах и т.п.)

Регулирование граничных размеров и плотностей классов возможно за счет изменения скорости воздуха задвижкой 2.

В ходе процесса отвеивания желательно иметь возможность регулировать расстояние  $l$  для частиц данного сорта (класса) или характеристики зерен (крупность, плотность и т.п.), оседающих на данном расстоянии  $l$ . Параметры, воздействующие на процесс, — скорость потока  $w$ , угол наклона направляющей плоскости и начальная скорость зерен.

**Достоинство** классификации отвеиванием — в простоте способа и его аппаратного оформления. **Недостаток** — в невысокой четкости разделения вследствие не учтенного в предшествующем анализе взаимодействия зерен различной крупности (плотности и т.п.), движущихся с разными скоростями; в результате — отбираемые (в сборники) на определенных расстояниях  $l$  фракции содержат частицы не только *целевого* класса, но и заметные количества примесей зерен других сортов. На практике такие сепараторы используют для предварительного обогащения, а сам принцип — также в схемах с жидкостными потоками ("отсадка").

**Проходной воздушный сепаратор.** Значительного улучшения четкости разделения удастся достигнуть в результате неоднократного повторения актов разделения, однако платить за повышение эффективности приходится существенным усложнением конструкции. В этом классификаторе совмещено воздействие на частицы силы тяжести и других массовых сил (центробежной, инерции).

Аппарат (рис. 23.16, а) состоит из двух конусов — наружного  $I$  и внутреннего  $2$ , соединенных сверху через тангенциальные вставки  $3$  ("завихрители") и снизу через просвет внутреннего конуса и направляющей вставки  $7$ . Исходную смесь  $I$  через патрубок  $6$  вводят в классификатор снизу в виде газозвеси, которая движется в аппарате вверх по расширяющемуся кольцевому каналу между конусами. При этом происходит понижение скорости воздуха (сечение кольцевого зазора растет снизу вверх). Конструктивные размеры в сочетании с расходом воздуха выбирают так, чтобы из поднимающегося потока воздуха выпадали исключительно КТЧ (пусть — не полностью), а МЛЧ (пусть с примесью КТЧ) должны подхватываться потоком и через завихрители тангенциально поступать в полость внутреннего конуса. Последний работает как циклон; его параметры подбираются так, чтобы с потоком уносились через патрубок  $4$  только МЛЧ ( $II$ ), а попавшие сюда КТЧ (с примесью МЛЧ) под действием центробежной силы выпадали на стенки внутреннего конуса и затем сползали вниз. Через просвет между устьем конуса и вставкой  $7$  смесь КТЧ и МЛЧ проваливается вниз и попадает в нижние зоны наружного конуса, т.е. в область восходящего воздушного потока. Он выхватывает из падающей смеси МЛЧ и уносит их, а КТЧ присоединяются к тем КТЧ, что выпали из потока ранее, и они вместе сползают к устью наружного конуса, оттуда выводятся из аппарата ( $III$ ) через патрубок  $5$ .

Рассматриваемый классификатор позволяет достаточно четко делить исходную смесь на классы с заданными размерами (плотностями) частиц. Регулирование граничных параметров разделения (скорости витания; при одинаковой плотности —

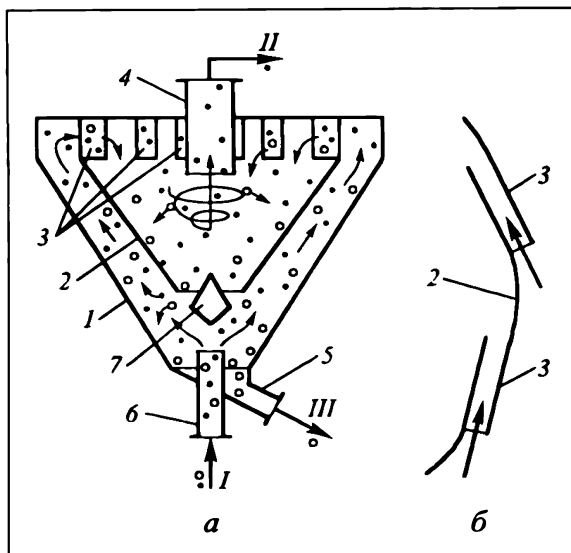


Рис. 23.16. Проходной воздушный сепаратор:

*а* — схема сепаратора, *б* — фрагмент внутреннего конуса с тангенциально расположенными завихрителями;

*1* — наружный конус (корпус), *2* — внутренний конус, *3* — тангенциальные вставки ("завихрители"), *4* — патрубок вывода МЛЧ II, *5* — патрубок вывода КТЧ III, *6* — патрубок ввода исходной смеси I, *7* — направляющая вставка

размера частиц; при одинаковых размерах — плотности частиц) ведется двумя способами:

— изменением скорости воздушного потока, транспортирующего смесь твердых частиц;

— варьированием угла поворота лопаток завихрителей: они могут быть расположены не только тангенциально (см. рис. 23.16, б), но и под углом к радиусу, отличающимся от 90°.

### Основы технологического расчета

**Однонаправленное неустановившееся движение в поле сил тяжести.** В основе анализа движения частицы массой  $m$  и площадью миделева сечения  $F$  в среде плотностью  $\rho$  (ее скорость  $w$ ) лежит уравнение (см. разд. 2.7.4):

$$m \frac{du}{d\tau} = -mg + \xi \frac{(u-w)^2}{2} F\rho, \quad (в)$$

где  $u$  — переменная скорость частицы.

Из (в) методом масштабных преобразований получаются критерии, характеризующие движение частиц с разными свойствами, а значит и их сепарации: Фруда  $Fr \equiv gd/w^2$  и го-мохронности  $No \equiv w\tau/l$  или  $u\tau/l$ , где  $l$  — определяющий линейный размер (например, расстояние между полками).

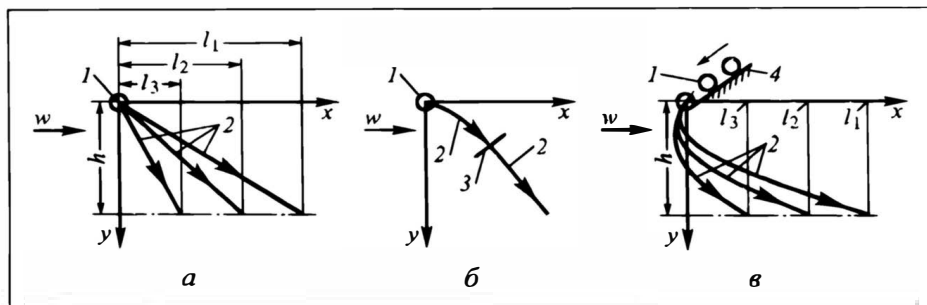


Рис. 23.17. К расчету процесса отцеивания:

*а* — идеальные траектории зерен, *б* — траектория зерна с участком разгона, *в* — использование сил инерции;

1 — зерна, 2 — траектории зерен, 3 — граница участка разгона, 4 — направляющая плоскость

В настоящее время проблему технологического расчета инерционных сепараторов нельзя считать решенной, т.е. доведенной до надежных инженерных методов. Пока что расчет сепараторов — полых, типа "зигзаг" и с наклонными полками — в значительной мере базируется на эмпирическом материале\*.

**Процесс отцеивания.** Найдем траекторию движения зерна *i*-го сорта, положив для простоты, что зерно — сферическое, падение его происходит в поле сил тяжести, начальная скорость зерна равна нулю, а поперечный поток — горизонтален. В системе координат *x* — *y* (рис. 23.17) направим вертикальную ось *y* вниз, это позволит оперировать положительными отрезками и скоростями. Обозначим скорость поперечного потока среды *w*, вертикальную составляющую скорости зерна *u*, горизонтальную — *v*.

Пренебрежем участком разгона зерна, т.е. примем его движение установившимся; для жидких сред и потоков это допущение выполняется обычно достаточно точно, для газовых — приближенно, иногда — весьма приближенно. С этим упрощением горизонтальная составляющая скорости зерна  $v = w$ , так как силой инерции мы пренебрегли, допустив отсутствие участка разгона, а другие силы, препятствующие движению зерна в потоке, — отсутствуют. Вертикальная составляющая *u* равна скорости витания зерна в среде (в общем случае — стесненного  $w_c$ , в приближенных оценках или при очень низких концентрациях твердых зерен в среде — свободного  $w_B$ ).

Текущие координаты зерна — в момент времени  $\tau$  — отсчитываем от начала его движения:

$$x = v\tau = w\tau; \quad y = u\tau = w_c\tau. \quad (г)$$

\* См., например, [2].

Траектория зерна, заданная уравнениями (г) в параметрической форме, запишется в виде  $y = f(x)$  при исключении  $t$ :

$$y = \frac{u}{v} x = \frac{w_c}{w} x. \quad (д)$$

При выбранной высоте падения зерна  $h$  в горизонтальном направлении оно будет отнесено на расстояние  $l$  (*эксплуатационный* подход); для обеспечения определенного расстояния  $l$  потребуется рассчитываемая высота  $h$  (*проектный* подход).

Если в исходной смеси содержатся зерна различных сортов (свойств), то при одинаковой высоте  $h$  они будут отнесены на разные (рис. 23.17, а) расстояния  $l$  — в этом и состоит классификация способом отвеивания.

Траектории зерен (д) — прямолинейны. При учете инерционных свойств зерен на участках разгона они бы несколько искривлялись (рис. 23.17, б).

На практике действие инерционных сил чаще всего *способствует* повышению четкости разделения зерен разного сорта. В этом случае целесообразно усилить воздействие этих сил, придав зернам какую-то начальную скорость и направив их под тупым углом ("навстречу") к разделяющему потоку среды (рис. 23.17, в).

Заметим: при включении сил инерции, в особенности — при использовании газовых потоков, игнорирование участков разгона может привести к существенной погрешности в расчетах. Здесь в исходные уравнения движения типа (ж), (з) в разд. 2.7.4 и граничные условия к ним должны быть включены следующие параметры:

- начальные скорости зерен (их составляющие по осям  $x$  и  $y$ );
- слагаемые  $m_i \frac{dv}{dt}$ ,  $m_i \frac{du}{dt}$  для  $i$ -го сорта зерен ( $m$  — масса зерна).

#### 23.4.4. Классификация псевдоожигаемых твердых частиц

Классификация мелкозернистых твердых материалов возможна в псевдоожигенном состоянии. Процесс разделения в этом случае строится исходя из *аналогии* (разд. 2.7.4) в поведении капельной жидкости и псевдоожигенного слоя (ПС), или шире — сплошных сред и дисперсных систем\*. Причина аналогии заключается в статистической общности этих систем: некоторые свойства множеств (коллективов) молекул либо твердых частиц оказываются качественно сходными, а зачастую и количественно описываются одинаковыми закономерностями. При этом роль температуры, управляющей основными свойствами сплошных сред (в частности — жидкостей), играют силы внеш-

---

\* Подробно об аналогии см. [1, 4, 5].

него воздействия на дисперсную систему, в большинстве случаев связанные со скоростью  $w$  газа (или жидкости), проходящего через эту систему.

### *Гидродинамическая дистилляция и гидродинамическая ректификация*

Если ПС составлен из частиц различных размеров (или плотностей) и псевдооживление ведется с выносом части твердых частиц из слоя, то унос в сравнении со слоем обогащен мелкими (или легкими) частицами — в полном соответствии с I законом Коновалова (см. разд. 12.2.3). При этом только очень приближенно можно считать, что уноситься будут лишь те частицы (достаточно мелкие или легкие — их именуют "мелочью"), скорость витания которых ниже рабочей скорости оживающего агента (газа или жидкости). На самом деле в уносе оказываются и более крупные (тяжелые) частицы — их увлекает уносимая мелочь; в то же время, крупные частицы удерживают в ПС определенное количество мелочи, хотя по законам витания она должна быть вынесена из слоя. По существу, между ПС и уносом устанавливается **равновесие в составах**, подобное рассматриваемому в процессах перегонки равновесию типа жидкость—пар (см. разд. 12.2): ПС — аналог жидкости, унос — аналог пара.

Если ПС состоит из частиц двух сортов, то равновесие может быть представлено в диаграмме  $y-x$  (рис. 23.18), где  $y$  и  $x$  — концентрации мелочи (аналога низкокипящего компонента) в уносе и в слое соответственно. Конфигурация и положение равновесных кривых определяются свойствами частиц, принадлежащих к разным сортам, — эти свойства во многом аккумулярованы в скоростях начала псевдооживления  $w_0$  для частиц разных сортов. Иногда кривые равновесия представляют собой равнобочные гиперболы и следуют закону Рауля (кривая 5). Чем больше для этих сортов частиц различие в скоростях начала псевдооживления  $w_0'$  и  $w_0''$ , тем дальше кривые равновесия от диагонали (тем выше коэффициент разделения  $\alpha_4 > \alpha_3 > \alpha_2$ ), т.е. тем легче разделение: унос в большей мере обогащен мелочью.

Вынос мелочи из ПС в качестве технологического процесса с целью ее отделения от крупных (тяжелых) частиц слоя аналогичен процессу дистилляции (см. разд. 12.3) — будем называть такой процесс **гидродинамической дистилляцией**. Принципиальная схема процесса ясна из рис. 23.19. Как и процесс дистилляции жидких смесей, гидродинамическая дистилляция эффективна, прежде всего, в двух случаях:

— большое различие в свойствах (значениях  $w_0$ ) мелких и крупных частиц (кривые равновесия далеки от диагонали);

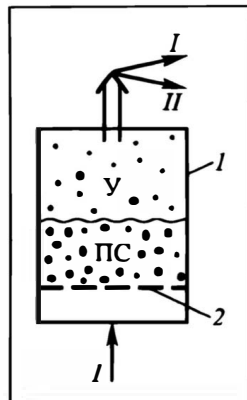
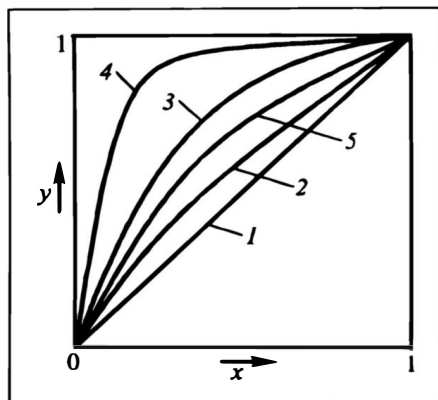


Рис.23.18. Кривые равновесия типа "Псевдооживленный слой — Унос" в бинарных дисперсных системах:

1 —  $\alpha = 1$ , 2—4 — эволюция кривых равновесия при возрастании  $\alpha$ , 5 — кривая равновесия идеальной смеси

Рис.23.19. Принципиальная схема гидродинамической дистилляции:

1 — аппарат с ПС, 2 — газораспределительная решетка;

I — оживляющий агент, II — унос твердого материала;

ПС — зона псевдооживленного слоя, У — зона уноса

— производство не нуждается в высокой четкости разделения (в отличие, например, от очистки ПС от следов мелочи), допустимо наличие примесей: крупных частиц — в уносе, мелочи — в слое.

Нередко производству, наоборот, необходимо разделение исходной смеси зернистых материалов, весьма близких по гидродинамическим свойствам (скоростям  $w$ ), на достаточно чистые классы. Тогда следует организовать *противоточный* процесс, аналогичный ректификации (разд. 12.4 и след.) — такой процесс будем именовать **гидродинамической ректификацией**.

Схема осуществления непрерывной гидродинамической ректификации показана на рис. 23.20.

Колонна 1 выполнена слегка расширяющейся кверху, чтобы обеспечить постепенное понижение снизу вверх скорости газа — подобно тому, как в ректификационной колонне снизу вверх уменьшается рабочая температура. Внутри колонны расположены провальные перфорированные тарелки 2 с размерами отверстий, на 1,0—1,5 порядка превышающими размер псевдооживляемых твердых частиц. Во избежание неравномерности газораспределения (для предотвращения образования застойных зон) живое сечение перфорированных тарелок не должно быть больше  $\sim 3\%$ .

Снизу в колонну подается поток I оживляющего агента (газа), поддерживающего ТМ на тарелках в псевдооживленном состоянии. В промежуточное сечение питания А подается поток II исходной смеси зернистого материала, подлежащей разделению на две фракции. На каждой тарелке существует псевдооживленный слой, а над ним — сепарационное пространство с уносимыми твердыми частицами. Отводимая сверху колонны газовзвесь III попадает в циклон 3

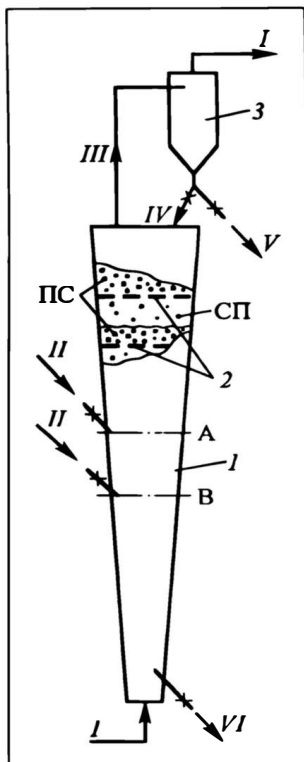


Рис. 23.20. Колонна гидродинамической ректификации:

1 — колонна, 2 — перфорированные тарелки, 3 — циклон;

*I* — оживающий агент (газ), *II* — исходная смесь, *III* — газозвесь мелких частиц, *IV* — флегма (возврат ТМ на орошение), *V* — верхний продукт, *VI* — нижний продукт;

ПС — псевдоожженный слой, СП — сепарационная зона

(аналог конденсатора), где ТМ отделяется от газа. Далее поток ТМ разделяется на два: верхний продукт *V* с высоким содержанием мелких и (или) легких частиц (аналог дистиллята) и возвращаемый на орошение *IV* (аналог флегмы). Снизу колонны отводится нижний продукт *VI* с высоким содержанием крупных и (или) тяжелых частиц (аналог кубового остатка).

Как и в случае ректификации жидких смесей, увеличение числа ступеней (тарелок) и доли возвращаемого в колонну верхнего продукта (т.е. флегмового числа) приводит к получению более чистых продуктов. Смещение точки подачи исходной смеси из сечения *A* в сечение *B* сопровождается закономерным повышением чистоты верхнего продукта (поскольку возрастает число ступеней разделения выше точки питания) и понижением

чистоты нижнего продукта.

Технологический расчет процессов гидродинамической дистилляции и ректификации ведется по той же методике, что и соответствующих процессов разделения жидких смесей. В частности, для разделения смесей на две фракции необходимо располагать диаграммами равновесия типа показанных на рис. 23.18; равновесные данные получаются экспериментально. Далее последовательность расчета зависит от выбранной схемы разделения и постановки задачи (см. разд. 12.3.2 и разд. 12.7). Например, при проектном расчете гидродинамической ректификации бинарной смеси надо построить рабочую линию процесса и найти число ступеней.

В колоннах гидродинамической ректификации соотношение верхнего и нижнего сечений выбирается обратно пропорциональным отношению скоростей начала псевдоожжения мелкой (легкой) и крупной (тяжелой) фракций. В этом случае удастся обеспечить примерно одинаковую интенсивность псевдоожжения в верхней и нижней зонах колонны.

Производительность аппаратов гидродинамической ректификации значительно больше, чем грохотов, хотя и уступает в

этом показателе пневмотранспортным сепараторам. Чистота получаемых продуктов намного выше, нежели при грохочении — периодическом, а тем более непрерывном. Она заметно превышает и достигаемую в пневмотранспортных сепараторах; кроме того, при "ректификации" на порядок ниже расходы газа. Существенный недостаток аппаратов гидродинамической ректификации состоит в высоких гидравлических сопротивлениях, измеряемых сотнями  $\text{кПа}$  на 1 м высоты колонны.

### *Сепарация на основе сегрегации в псевдооживленном слое*

В ряде предшествующих разделов (см. главы 2, 5—8, 10, 14, 15) говорилось о том, что поведение ТМ в псевдооживленном слое близко к модели идеального перемешивания. Это приводит к выравниванию концентраций частиц различных сортов в разных точках объема ПС и тем самым препятствует разделению. Такая ситуация характерна для подавляющего большинства технологических процессов, использующих технику псевдооживления.

Однако существуют режимы, в которых начинают играть роль некоторые эффекты, обычно не проявляющиеся в промышленных псевдооживленных системах.

Реально в ПС вообще конкурируют два эффекта: перемешивание частиц по высоте слоя и их сегрегация, т.е. преимущественное накопление мелких (или легких) частиц в верхних зонах слоя и крупных (или тяжелых) — в нижних. Явление сегрегации может послужить базой для классификации (сепарации) твердых частиц. Но для этого необходимы условия, при которых сегрегация твердых частиц в ПС не подавлена их перемешиванием. Эти условия реализуются вблизи начала псевдооживления. В случае использования газа в качестве оживляющего агента речь идет о непосредственной близости рабочей скорости  $w$  к скорости начала псевдооживления  $w_0$ : надо не допустить появления газовых пузырей, способствующих интенсивному перемешиванию ТМ. Вести процесс следует в области "спокойного" псевдооживления, т.е. при  $w < (1,2 \div 1,3)w_0$ . В случае жидкостного (однородного) псевдооживления сегрегация весьма четко проявляется и при более высоких рабочих скоростях  $w$ .

Заметим: вблизи начала псевдооживления возможны нежелательные эффекты типа неравномерности газораспределения и появления застойных зон. Такие эффекты нарушают нормальное течение сепарации. Для их предотвращения повышают гидравлическое сопротивление газораспределителя или механически воздействуют на классификатор (вибрация и т.п.).

Первая технологическая проблема сегрегации заключается в определении, какого именно сорта частицы накапливаются в верхних или нижних зонах ПС. Проблема легко разрешается в

случае частиц одинаковой плотности (тогда наверху — мелкие частицы) или, что на практике встречается редко, в случае частиц одинакового размера (наверху — легкие частицы). Трудности возникают, когда мелкие частицы имеют бóльшую плотность, нежели крупные. Для ответа на поставленный вопрос полагают, что сегрегирующий псевдооживленный слой состоит из нескольких (минимум — двух) псевдожидкостей; надо установить, какая из них —  $i$ -я или  $j$ -я — будет преимущественно накапливаться в верхних зонах слоя. Решение получают, сравнивая плотности рассматриваемых псевдожидкостей при рабочей скорости оживающего агента  $w$ :

$$\rho_i = \rho_{Ti}(1 - \varepsilon_i) + \rho \varepsilon_i \quad \text{и} \quad \rho_j = \rho_{Tj}(1 - \varepsilon_j) + \rho \varepsilon_j,$$

причем  $\rho$  — плотность оживающего агента, а порозности отдельных псевдожидкостей  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_j$  при скорости  $w$  зависят от плотностей твердых частиц  $\rho_{Ti}$ ,  $\rho_{Tj}$  и от их размеров  $d_i$ ,  $d_j$ .

Значение разности  $\Delta \rho \equiv \rho_i - \rho_j$  определяет **направление сегрегации и процесса сепарации**: более легкая псевдожидкость накапливается в верхних зонах ПС. Четкость разделения смеси при прочих равных условиях возрастает при увеличении упомянутой разности. По существу, эту разность можно положить в основу формирования движущей силы сепарационного процесса.

На рис. 23.21, *а* показана схема **горизонтального сепаратора**, разделяющего смесь зернистых материалов на два продукта.

Слой поддерживается в псевдооживленном состоянии газовым потоком  $I$ . Исходная смесь  $II$ , подаваемая в левое сечение, перемещается вправо — вдоль оси  $x$ ; при этом в верхних зонах постепенно накапливаются частицы одного сорта, а в нижних — другого (на рисунке — мелкие и крупные, соответственно). Распределение (профиль) концентраций мелких частиц по высоте слоя постепенно изменяется (рис. 23.21, *б*) по мере перемещения псевдооживляемого ТМ к сечению выхода — от равномерного при  $x = 0$  до наиболее сегрегированного при  $x = L$ .

Степень сегрегации вблизи выходного сечения  $x = L$  может оказаться достаточной для раздельного вывода частиц разных сортов (на рис. 23.21, *а* — через "слоезатор" 3, работающий по принципу флорентинского сосуда — см. разд. 13.2.3).

**Технологический расчет** процесса сепарации предусматривает:

- определение равновесного профиля концентраций;
- установление закономерностей изменения этого профиля до конечного, приближающегося к равновесному и позволяющего осуществить процесс разделения.

Равновесный профиль концентраций определяется из эксперимента. Связь основных размеров аппарата (в том числе необходимой его длины  $L$ ) с производительностью и кинетическими характеристиками строится на основе модельных представлений. Они включают понятия о **скоростях вертикального**

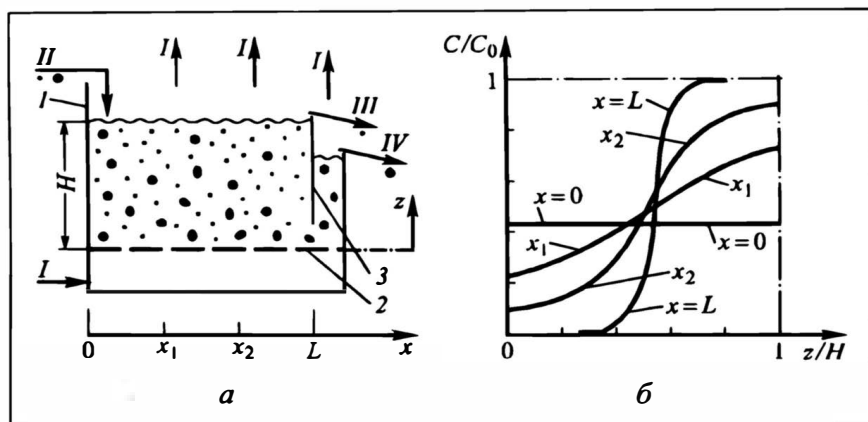


Рис. 23.21. Сепарация на основе сегрегации в псевдооживленном слое:

*a* — схема горизонтального сепаратора, *б* — профили концентраций;

*1* — аппарат, *2* — газораспределительная решетка, *3* — перегородка

"слоезатвора";

*I* — оживляющий агент (газ), *II* — исходная смесь, *III* — верхний продукт, *IV* — нижний продукт

перемещения частиц разных сортов (явление сегрегации) и о коэффициенте эффективной диффузии частиц (явление перемешивания). Модели приводят к профилям концентраций, подобным тем, что показаны на рис. 23.21, б, в том числе (при бесконечной продолжительности процесса) — к равновесному профилю. Модели достаточно сложны, их рассмотрение выходит за рамки учебника\*.

Сепарация на основе сегрегации возможна также в вертикальном аппарате — с подачей исходной смеси в некоторое его промежуточное сечение и отводом продуктов из аппарата сверху и снизу.

Отличительная особенность рассмотренных процессов состоит в низких расходах оживляющего агента — на уровне необходимых для начала псевдооживления. Осложняющим моментом являются трудности в равномерности распределения потока оживляющего агента, особенно в случае газового псевдооживления.

## 23.5. О НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ КЛАССИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ниже, в дополнение к представленным ранее, кратко рассмотрены некоторые используемые в химической и смежных отраслях промышленности методы классификации твердых материалов по различным признакам. Подробный анализ работы и технологический расчет этих классификаторов, а также

\* См., например, [1].

сведения о некоторых других возможностях классификации ТМ и аппаратах для их осуществления приводятся в учебной и специальной литературе\*.

### Фрикционные сепараторы

Фрикционные сепараторы, разделяющее действие которых основано на использовании сил трения, бывают плоскими и барабанными.

Рабочий орган **плоского сепаратора** (рис. 23.22, а) — наклонная плоскость 1. По ней движутся подлежащие разделению зерна (куски) твердого материала. Признак, по которому происходит разделение, — *различие в силах трения* у зерен разных формы и размера. Дело в том, что **форма зерна** определяет значение коэффициента его внешнего трения о поверхность: округлые куски (с примерно равными размерами по разным направлениям) стремятся к перемещению **качением**, а существенно асимметричные (пластинчатые, игольчатые и т.п.) — к перемещению **скольжением**. Коэффициент трения в первом случае значительно меньше, чем во втором; поэтому округлые куски движутся по наклонной плоскости с заметно большей скоростью и при сходе с плоскости падают дальше от точки А.

Кроме того, куски примерно одинаковой округлой формы разделяются на наклонной плоскости еще и по **размеру**, поскольку коэффициент трения качения обратно пропорционален размеру куска. Поэтому более крупные куски набирают большую скорость и тоже дальше отбрасываются от точки схода с наклонной плоскости.

Зерна разной формы (или размеров) собираются в отдельные приемники 2.

Угол наклона  $\alpha$  плоскости к горизонту должен быть выбран ненамного больше наименьшего из углов внешнего трения разделяемых материалов. Это, во-первых, гарантирует движение по наклонной плоскости всех разделяемых зерен, а во-вторых — наибольшую разницу в скоростях разделяемых кусков, т.е. повышенную эффективность разделения. При установке ряда наклонных плоскостей последовательно возможно выделение нескольких классов, отличающихся, например, по крупности (рис. 23.22, б).

Рабочий орган **барабанного сепаратора** (рис. 23.22, в) — вращающийся цилиндр. На сходящий с питающей пластины 3 кусок одновременно действуют силы — трения  $P_t$  и скатывающая  $P_{ск}$ . В зависимости от их соотношения кусок либо будет подхвачен поверхностью барабана и попадет в левый приемник 2 (асимметричные куски с высокими коэффициентами трения), либо скатится по поверхности барабана и попадет в правый приемник 2 (округлые куски). В случае округлых зерен (кусков) разного размера в правом приемнике будут собираться преимущественно крупные зерна (низкий коэффициент трения), а в левом — мелкие зерна (более высокий коэффициент трения). Разумеется, как и в случае сепараторов с наклонными плоскостями, возможна установка **каскада** барабанных сепараторов с разделением исходной смеси ТМ на несколько классов.

---

\* См. [6, 7, 10, 11].

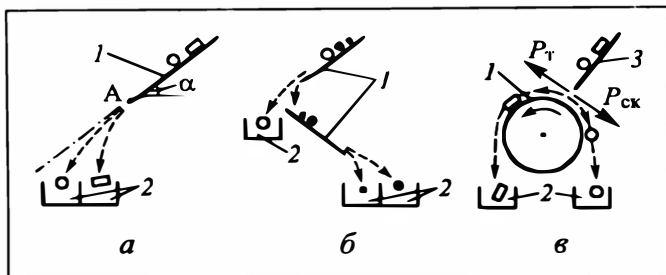


Рис. 23.22. Фрикционные классификаторы:

*а* — сепаратор с наклонной плоскостью, *б* — каскад плоских сепараторов, *в* — барабанный сепаратор;

*1* — рабочий орган, *2* — приемник продукта, *3* — питатель

### Флотация

Флотация заключается в барботаже воздуха через суспензию, содержащую жидкость и подлежащие разделению твердые частицы (тяжелее жидкости) с разными физико-химическими свойствами. Разделение происходит здесь по признаку *избирательного* закрепления пузырьков воздуха на частицах определенного типа. Тогда конгломерат "частица—воздушный пузырек" становится легче жидкости и поднимается в ней (часто собираясь наверху в слое образующейся пены), а остальные частицы оседают в жидкости. Частицы разных типов отдельно выводятся из флотационной машины — чаще всего с помощью механических устройств.

Для повышения эффективности разделения к суспензии добавляют флотореагенты, способствующие прилипанию воздушных пузырьков к частицам одного типа и в то же время — повышению смачиваемости, а значит, — отталкиванию пузырьков от частиц другого типа.

Флотацию часто применяют для концентрирования рудных материалов перед дальнейшей их переработкой, т.е. для отделения руды от значительной части пустой породы. Флотации предшествует измельчение исходной смеси ТМ (до размеров в десятые и сотые доли миллиметра, чтобы разбить сrostки исходной смеси на отдельные ингредиенты) и приготовление суспензии. Пример: концентрирование сернистых медных и цинковых руд перед их обжигом в псевдоожиженном слое в производстве серной кислоты. После флотации доля целевого компонента в продукте возрастает с 1—2% до 35—40%. Это позволяет получать обжиговые газы с повышенным содержанием диоксида серы.

Схема работы простейшего флотационного аппарата представлена на рис. 23.23. Исходная смесь *I* в виде суспензии (пульпы) поступает в аппарат *I*. Снизу в него подается поток воздуха *II*, который диспергируется и в виде мелких пузырьков барботирует через слой суспензии. Процесс разделения происходит в рабочей зоне *A*. Плохо смачиваемые частицы захватывают воздушные пузырьки и с ними поднимаются вверх, где собираются в пенном слое *III*. Затем пена выводится из флотационного аппарата и направляется на отделение ТМ от влаги — в отстойник, фильтр или аналогичное устройство. Хорошо смачиваемые час-

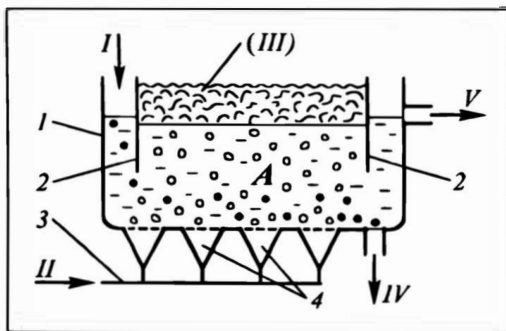


Рис. 23.23. Схема флотационного аппарата:

1 — флотационный аппарат, 2 — разделительная перегородка, 3 — линия подачи воздуха, 4 — устройство для диспергирования воздуха;

I — исходная смесь, II — воздух, III — пена, IV — флотационные хвосты, V — жидкость

тицы (на рисунке зачернены) остаются в нижней части аппарата. Они постепенно перемещаются к выходному отверстию и снизу выводятся из аппарата (поток IV — остатки, "флотационные хвосты"). Жидкость из аппарата отводится отдельно от пены — поток V. Рабочая зона A отделена от зон подачи пульпы и отвода жидкости разделительными перегородками 2.

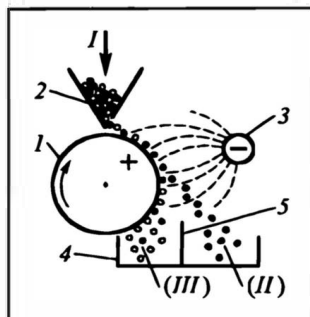
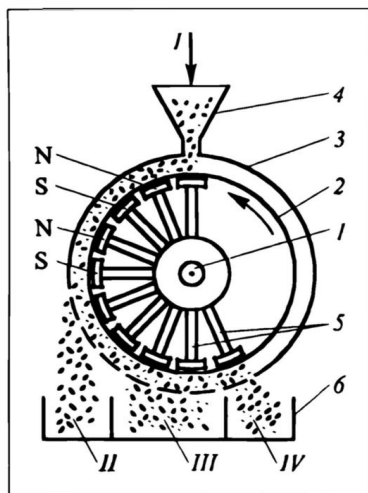
В современных флотационных машинах аэрирование суспензии производится с помощью **импеллера** — вращающегося диска с лопастями на нем. Импеллер засасывает пульпу и воздух и диспергирует последний; пульповоздушная смесь выбирается в рабочее пространство машины, где и происходит флотационное разделение.

### *Электромагнитные методы классификации*

**Магнитная сепарация.** Здесь используется различная *магнитная проницаемость* разных ТМ: обладающие ею (ферро- и парамагнитные материалы) притягиваются магнитом, не обладающие (диамагнитные материалы) — не притягиваются.

Магнитные сепараторы бывают: **ленточные** и **барабанные**; **прямо-** и **противоточные**; с **постоянными магнитами** и **электромагнитами**; **сухие** и **мокрые**. На рис. 23.24 показан **сухой прямо-точный барабанный сепаратор** для обогащения сырья.

На валу 1 укреплен барабан 2, заключенный в цилиндрический корпус 3. Подлежащая разделению смесь I кусков, зерен, частиц, обладающих разными магнитными свойствами, поступает из бункера 4 в пространство между барабаном и корпусом и движется в направлении вращения барабана. При этом она попадает в магнитное поле постоянных неподвижных магнитов с чередующимися полюсами: N — S — N — S и т.д. Такое чередование позволяет повысить четкость разделения: частицы, притянутые к стенке барабана одним полюсом магнита, сбрасываются при прохождении мимо противоположно направленного полюса; при этом немагнитные частицы, притянутые к барабану заодно с магнитными, освобождаются от контакта со стенкой барабана.



**Рис. 23.24.** Сухой магнитный separator с чередующимися полюсами магнитов:

1 — вал, 2 — барабан, 3 — корпус, 4 — бункер исходной смеси, 5 — постоянные магниты, 6 — приемники продуктов;

I — исходная смесь, II — немагнитные хвосты, III — промежуточный продукт, IV — концентрат

**Рис. 23.25.** Индукционный электростатический separator:

1 — заземленный барабан, 2 — бункер исходной смеси, 3 — отрицательный электрод, 4 — приемники продуктов, 5 — разделительная перегородка;

I — исходная смесь, II — электропроводящие зерна, III — зерна-диэлектрики

В результате магнитной классификации получают "хвосты" II немагнитных частиц, промежуточный продукт III (облагороженная смесь магнитных и немагнитных частиц) и концентрат IV с высоким содержанием магнитных частиц.

**Электростатическая сепарация.** В этом случае производится разделение разноименно заряженных зерен либо зерен проводника и диэлектрика (в последнем случае используется различие в электрической проводимости разных ТМ). Электростатическую сепарацию делят на три основные группы: **контактную** ("электрическим трением" — возникновение зарядов при нарушении контакта тел); **индукционную**; с **ионной бомбардировкой** (использование коронного электрода, подобно применяемому в электрофильтрах — см. разд. 5.1.4). В качестве примера ниже рассматривается принцип **индукционной сепарации**.

Если электропроводное зерно входит в контакт с заряженной (или заземленной) поверхностью большой электрической емкости, то оно практически мгновенно принимает заряд этой поверхности. Если же в такой контакт входит зерно диэлектрика, то происходит **поляризация** зерна (оно становится диполем), но в целом зерно остается электрически **нейтральным**.

На этом различии и построена индукционная электростатическая сепарация зерен проводников и диэлектриков, схема которой показана на рис. 23.25.

Основные рабочие органы — барабан 1 (положительно заряженный, а чаще — просто заземленный) и отрицательный электрод 3. Из бункера 2 смесь зерен проводника и диэлектрика 1 поступает на поверхность вращающегося барабана. Зерна проводника получают положительный заряд и отталкиваются от одноименно заряженной поверхности барабана (этому еще способствует притяжение к противоположно заряженному электроду). В результате они собираются (II) в правом приемнике 4. А в зернах диэлектрика при контакте с положительно заряженной поверхностью барабана наводится диполь, обращенный отрицательным полюсом к поверхности; поэтому зерна диэлектрика притягиваются к барабану. Далее они под действием собственного веса срываются с вращающегося барабана и собираются (III) в левом приемнике 4.

### ЛИТЕРАТУРА к главе 23

1. Айнштейн В.Г., Гордонов Б.С. Псевдооживление, гл.4 "Сегрегация зернистых материалов в псевдооживленном слое"/Под ред. В.Г. Айнштейна, А.П. Баскакова. М.: Химия, 1991. 400 с.
2. Барский М.Д., Ревкицев В.И., Соколкин Ю.В. Гравитационная классификация зернистых материалов. М.: Недра, 1974. 232 с.
3. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
4. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. М.: Химия, 1967. 664 с.
5. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г. Псевдооживление, гл. XI "Аналогия между псевдооживленным слоем и капельной жидкостью"/Под ред. И.Ф. Дэвидсона, Д. Харрисона: Пер. с англ./Под ред. Н.И. Гельперина. М.: Химия, 1974. 760 с.
6. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
7. Левенсон Л.Б. Машины для обогащения полезных ископаемых. М.—Л.: Госмашметиздат, 1933. 803 с.
8. Левенсон Л.Б., Прейгерзон Г.И. Дробление и грохочение полезных ископаемых. М.: Гостоптехиздат, 1940. 772 с.
9. Левенсон Л.Б., Цигельный П.М. Дробильно-сортировочные машины и установки для переработки каменных материалов. М.: Стройиздат, 1952. 428 с.
10. Перри Дж. Справочник инженера-химика: Пер. с англ./Под ред. Н.М. Жаворонкова. Л.: Химия, 1969. 1144 с.
11. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 368 с.

### СОПРЯЖЕННЫЕ И СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Практически каждый из используемых в настоящее время в химической и родственных ей отраслях промышленности гидромеханических, тепловых, массообменных и реакционных процессов имеет *ограниченные* области технически возможного или экономически целесообразного применения. Большая часть этих ограничений связана со специфическими свойствами перерабатываемых веществ (реагентов, сред, материалов, продуктов и т.п.). Например, для массообменных процессов такие ограничения часто связаны с наличием на диаграммах фазового равновесия особых точек (азеотропных, эвтектических, перитектических и др.), а также особых областей (ограниченной растворимости, термической устойчивости, химического взаимодействия компонентов смеси и т.д.).

Возможности успешного решения возникающих задач в производстве тех или иных продуктов существенно расширяются при *комбинировании нескольких технологических процессов*. Так, границы возможного разделения ряда трудноразделяемых смесей могут быть значительно расширены путем сочетания (комбинации) двух или нескольких однородных либо разнородных массообменных процессов. При этом такое сочетание нередко позволяет одновременно добиться снижения энергетических и других затрат, а в ряде случаев — еще и упростить аппаратно-технологическое оформление производства.

**Комбинированные процессы** уже сейчас широко используются в технологии производства различных продуктов. С повышением требований к выходу и качеству целевых продуктов, усложнением технологии, непрерывным увеличением ассортимента выпускаемой химической продукции, а также с необходимостью решения экологических задач роль комбинированных процессов несомненно будет возрастать и такие процессы будут получать все большее распространение.

Ранее при разработке комбинированных процессов технологии чаще всего действовали на основе *прямых функциональных связей*. Если, скажем, при разделении реакционной смеси методом ректификации сразу не удавалось получить целевое вещество заданной чистоты, то продукты перегонки очищали с

использованием других массообменных процессов (той же ректификации, кристаллизации, экстракции, адсорбции и т.д.). Принимаемые таким образом технологические решения зачастую носят субъективный характер и часто далеки от оптимальных.

Сочетание двух или нескольких технологических процессов в единой схеме порождает, как правило, несколько возможных вариантов решения поставленной задачи. А поскольку многие технологические процессы могут осуществляться несколькими различными способами, то число возможных вариантов комбинированных процессов может быть весьма значительным. При разделении сложных многокомпонентных смесей число вариантов решения поставленных задач существенно увеличивается и появляется возможность использования в единой технологической схеме целого ряда массообменных и других процессов, тесно связанных *прямыми и обратными потоками*. В этих условиях выбор оптимального варианта комбинированного процесса представляет собой весьма сложную проблему, разрешить которую на основании одной интуиции разработчиков нельзя.

В химической промышленности чаще всего каждую технологическую операцию (стадию, процесс) осуществляют в отдельных аппаратах. Однако это не всегда целесообразно. В целом ряде случаев выгоднее проводить несколько процессов в одном аппарате. Такое совмещение процессов обычно позволяет более полно использовать исходное сырье (реагенты, растворители и т.д.), увеличить выход целевых продуктов, снизить энергетические, капитальные и другие виды затрат.

## 24.1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И ОСОБЕННОСТИ КОМБИНИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Условно все комбинированные процессы можно разделить на три группы: последовательные, сопряженные и совмещенные процессы.

**Последовательные** процессы состоят из последовательно (возможно, с ответвлениями) осуществляемых стадий, которые связаны в основном *прямыми* потоками. Например, после стадии фракционной кристаллизации полученную суспензию передают на стадию фильтрации, а влажную кристаллическую фазу направляют на стадию сушки. Такого рода комбинированные процессы в настоящее время наиболее широко используются в химической технологии, хотя они не всегда обладают высокой эффективностью. При разработке таких процессов технологические режимы последующих стадий обычно прихо-

дится устанавливать исходя из физико-химических свойств и расходов потоков на предшествующих стадиях. Общий анализ сетей аппаратов для реализации некоторых однородных массообменных процессов приведен в разд. 10.11—10.13.

К **сопряженным** относят комбинированные процессы, состоящие из отдельных стадий, связанных между собой *как прямыми, так и обратными* потоками. При этом отдельные стадии процесса могут осуществляться одновременно в различных аппаратах (как правило, в случае непрерывных процессов) или же последовательно в одном аппарате (периодические процессы). В сопряженных процессах технологические режимы предшествующих стадий могут зависеть от режимов проведения последующих стадий. Это объясняется влиянием характеристик обратных потоков (расхода, концентраций, дисперсного состава, температуры и т.д.) на ход предшествующих стадий.

В **совмещенных** процессах две или несколько стадий осуществляются одновременно в одном аппарате. Например, при вакуумно-выпарной кристаллизации в кристаллизаторе одновременно происходят процессы выпаривания легколетучего компонента и кристаллизации растворенного вещества. Иногда в совмещенных процессах различные стадии проводятся в отдельных секциях одного и того же аппарата. Например, в совмещенном реакционно-ректификационном процессе стадия химического превращения может проходить лишь на одной из промежуточных тарелок ректификационной колонны. На остальных же тарелках имеет место обычный процесс ректификации.

Как уже указывалось выше, комбинированные процессы, как правило, отличаются многочисленностью возможных вариантов их проведения. Особенно большое число вариантов характерно для *сопряженных массообменных* процессов. Это объясняется, с одной стороны, большим разнообразием диаграмм равновесия фаз, а с другой стороны, тем, что даже для одной и той же смеси с использованием только двух сопряженных процессов возможен целый ряд вариантов разделения.

При разработке сопряженных и совмещенных процессов возникает ряд характерных задач:

- выявление возможных вариантов проведения процессов;
- анализ влияния внешних и внутренних параметров на эффективность выявления вариантов;
- оптимизация параметров процесса;
- выбор оптимального варианта проведения процесса;
- подбор необходимого оборудования.

Наличие большого числа возможных вариантов осуществления комбинированного процесса ставит вопрос о методике выбора оптимального варианта и установления оптимальных технологических параметров его проведения.

Рассмотрим в общем плане такую методику применительно к *процессам разделения веществ*. Очевидно, выбор варианта следует производить, исходя из конкретных условий разделения. Определяющими факторами здесь являются: состав исходной смеси и ее физико-химические свойства, требуемая степень чистоты продуктов разделения, производительность установки, характер диаграмм равновесия фаз, наличие необходимого оборудования, а также энергетические, капитальные и другие виды затрат на процесс разделения.

Представляется целесообразной следующая последовательность выбора **оптимального варианта разделения и его технологических (режимных) параметров**:

- на основе анализа диаграмм равновесия фаз, данных об исходном составе смеси, а также данных о требуемых составах продуктов разделения устанавливаются *возможные варианты сочетания* различных процессов разделения данной смеси;

- выясняют *факторы, ограничивающие* (или делающие вообще невозможным) использование тех или иных вариантов разделения;

- выбирают *критерий* (или критерии), на основании которого будут сравниваться рассматриваемые варианты процесса разделения и производиться их оптимизация;

- устанавливают для всех рассматриваемых вариантов *функциональные зависимости* между внутренними и промежуточными параметрами процесса и выбранным критерием оптимизации;

- на основании анализа полученных функциональных зависимостей находят *оптимальные значения критерия* для всех рассматриваемых вариантов;

- сравнивают между собой оптимальные значения критерия и выбирают *оптимальный вариант* процесса разделения и его *параметры*.

Для осуществления такого анализа, естественно, необходимо выбрать **критерии оценки** рассматриваемых вариантов. В качестве последних могут выступать:

- приведенные затраты на единицу продукции;
- удельные затраты энергии;
- коэффициенты извлечения целевых компонентов;
- предельные концентрации продуктов разделения (степень их очистки);
- эксергетические, энтропийные и другие критерии оценки эффективности.

К сожалению, все эти критерии не являются универсальными. Каждый из них обладает теми или иными недостатками.

Например, степень извлечения не позволяет судить об экономической эффективности процессов и качестве (степени) очистки конечных продуктов. Степень очистки (концентрации)

продуктов разделения ничего не говорит о том, какой ценой это достигается. Эксергетические критерии позволяют судить лишь об использовании движущей силы процесса, но не затрагивают других важных аспектов данной проблемы. К тому же значимость различных критериев может изменяться с течением времени.

Из всех упомянутых выше критериев наиболее универсальными являются *приведенные затраты*, или *удельные энергетические затраты*. В настоящее время именно они чаще всего используются для анализа эффективности процессов разделения.

Известно, что технологические параметры процессов разделения (давление, температура, исходный состав, составы промежуточных фракций, соотношение потоков и др.) сильно влияют на их общую эффективность. Поэтому при решении технологической задачи необходимо представление о диапазонах возможного изменения (варьирования) этих параметров. Такие диапазоны зависят, с одной стороны, от физико-химических свойств разделяемой смеси, а с другой — от технических возможностей реализации тех или иных процессов в конкретных рассматриваемых условиях.

Условно все технологические параметры можно разделить на две группы: внутренние и переходные (промежуточные, передаточные). *Внутренние* параметры характерны для отдельных стадий комбинированного процесса; они определяют ход процесса на рассматриваемой стадии и его показатели. К *переходным* относятся параметры потоков, рециркулирующих между аппаратами (стадиями). В качестве последних часто выступают промежуточные концентрации, температуры потоков и их расходы.

Заметим, что эффективность комбинированных процессов разделения может быть существенно увеличена при правильной организации рекуперации теплоты между потоками. Расчеты показывают, что указанная рекуперация в ряде случаев позволяет снизить затраты энергии на 20—30% и более.

При разработке сопряженных и совмещенных процессов обычно приходится выполнять большие объемы повторяющихся расчетных операций; поэтому разработку (синтез) возможных вариантов разделения, их анализ и оптимизацию рационально проводить на ЭВМ с использованием соответствующих программ.

## 24.2. СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Осуществление сопряженных процессов чаще связано либо с преодолением физико-химических (термодинамических) ограничений, либо с рекуперацией переносимой субстанции — импульса, теплоты, вещества. При рекуперации последнего технологические схемы условно замкнуты по этому (обычно — вспомогательному) веществу — за счет обратных рециркуляционных потоков.

Некоторые из сопряженных процессов приведены в предыдущих главах, хотя и без акцента на особенности сопряжения различных стадий (технологических приемов). Ниже ряд из них упомянут с необходимыми ссылками на разделы.

Расчет *отдельных стадий* приводимых ниже сопряженных процессов рассматривается в соответствующих главах учебника. Однако при сопряжении стадий требуется *согласование промежуточных* потоков и параметров (обычно — при заданных *начальных и конечных*). Такое согласование, как правило, не является однозначным; оно окончательно реализуется на основе выбранных *критериев эффективности* сопряженного процесса, чаще всего — технико-экономических.

#### 24.2.1. Процессы с рекуперацией импульса и теплоты

Типичным сопряженным процессом, *рекуперирующим механическую энергию*, является абсорбционно-десорбционный процесс, основанный на возрастании растворимости компонентов газовой смеси с ростом давления (разд. 11.3). Упрощенная схема\* процесса приведена на рис. 24.1. Исходный газ *I*, содержащий поглощаемый компонент, подается в абсорбер *I*, работающий под достаточно высоким давлением. Туда же насосом *4* (центробежным, многоколесным) направляется абсорбент *III*. Из абсорбера уходят очищенный газ *II* и абсорбент *IV*, насыщенный поглощаемым компонентом. Абсорбент, находящийся после абсорбера под высоким давлением, поступает на турбину *5*, где его давление сбрасывается до атмосферного. Из турбины поток *IV* направляют в десорбер-сепаратор *2* — там происходит десорбция поглощенного компонента из его смеси с абсорбентом и их разделение. Поток компонента *V* выводится к потребителю, а регенерированный абсорбент *III* возвращается насосом *4* в абсорбер.

В рассматриваемом аспекте нас интересуют здесь не массообменные стадии абсорбции и десорбции, а *сопряжение насоса и турбины*: последняя возвращает заметную долю механической энергии, затрачиваемой на подачу абсорбента насосом в абсорбер.

Описанный процесс в промышленности используется, например, для выделения  $\text{CO}_2$  из азотоводородной смеси с ним. При этом давление в абсорбере — 1,6—3,0 МПа, а в десорбере — атмосферное. В комбинации "мотор—насос—турбина" удастся вернуть до 40% энергии от затрачиваемой на работу насоса; остальная энергия восполняется электродвигателем.

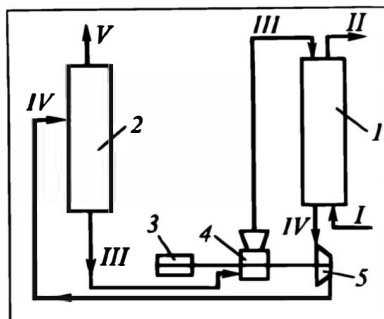
Примеры сопряжения процессов *сжатия и расширения газов* с рекуперацией механической энергии были приведены при

---

\* Подробнее см. [9].

Рис. 24.1. Принципиальная схема абсорбционно-десорбционного агрегата:

1 — абсорбер, 2 — десорбер-сепаратор, 3 — электродвигатель, 4 — насос, 5 — турбина;  
 I — исходный газ, II — очищенный газ, III — абсорбент, IV — отработанный абсорбент, V — десорбированный компонент



рассмотрении умеренного (разд. 21.2.3) и глубокого (разд. 21.3.4, 21.3.5) охлаждения с использованием детандеров.

Типичными примерами *периодических* сопряженных процессов с *рекуперацией теплоты*\* могут служить процессы с применением регенеративных теплообменников (см. разд. 7.1). Среди такого рода производств — *глубокое охлаждение* с использованием высокотеплопроводной насадки из тонкой металлической гофрированной ленты и с короткими тепловыми циклами; *металлургические производства* с использованием крупной керамической насадки высокой теплоемкости и с достаточно длительными тепловыми циклами.

Тепловые процессы часто сопрягаются в *непрерывных* производствах с рециркулирующими потоками субстанций: нагрев—охлаждение, испарение—конденсация, плавление—отверждение и в других комбинациях. Сопряжение теплообменных процессов, как правило, позволяет существенно повысить экономическую эффективность технологических процессов. Сочетание тепловых и гидромеханических процессов реализуется в установках с "тепловыми насосами", а сочетание химических, массообменных и тепловых процессов — в тепловых аккумуляторах, например в термоаккумуляторах с гибридными соединениями газов. В будущем такие сопряженные тепловые процессы безусловно получат более широкое распространение.

Наиболее широко в химической технологии представлены **массообменные сопряженные процессы**.

#### 24.2.2. Ректификация азеотропообразующих смесей в двух колоннах, работающих под разными давлениями

Методический интерес представляет разделение гомогенных азеотропообразующих смесей в двух ректификационных колоннах, работающих под *разными* давлениями (рис. 24.2,а). В основе разделения — смещение азеотропной точки в соответствии с правилом Вревского при изменении давления (см. разд.12.2.4). Это — пример сопряжения двух *однородных* массообменных процессов.

\* Подробнее см. [2—4].

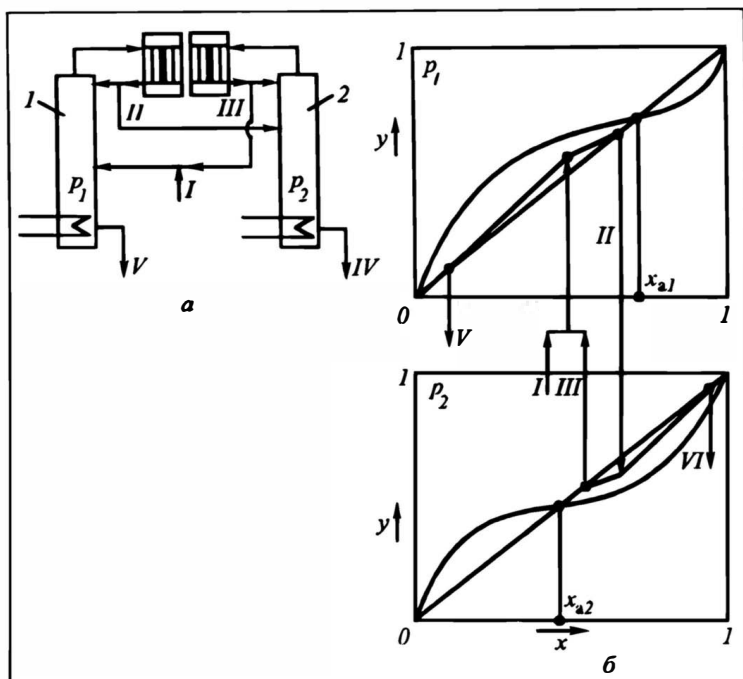


Рис.24.2. Разделение гомоазеотропной смеси в двухколонной ректификационной установке:

*a* — схема установки, *б* — изображение на диаграммах равновесия фаз;

1, 2 — ректификационные колонны;

*I* — исходная смесь, *II* и *III* — первый и второй дистиллят, *IV* и *V* — низкокипящий и высококипящий продукты

Пусть смесь компонентов А и В образует азеотропы с минимумом температур кипения, причем при давлении  $p_1$  состав азеотропа равен  $x_{a1}$ , а при  $p_2 < p_1$  он равен  $x_{a2}$  (рис.24.2,б).

В первой колонне, работающей при большем давлении  $p_1$ , смесь состава  $x_1 < x_{a1}$  разделится на сколь угодно чистый высококипящий компонент В (кубовый остаток) и дистиллят, близкий по составу к азеотропной смеси с концентрацией  $x_{a1}$ . Если подать этот дистиллят во вторую колонну, работающую при более низком давлении  $p_2$  (часто — под вакуумом), то в кубовом остатке получим практически чистый низкокипящий компонент А и второй дистиллят, близкий по составу к азеотропу с концентрацией  $x_{a2}$ . Второй дистиллят присоединяют к потоку исходной смеси.

Заметим, что практическое применение двухколонных ректификационных установок, зачастую требующих работы одной из колонн под вакуумом, встречает большие затруднения при разделении смесей, состоящих из компонентов с большой летучестью: не исключен подсос в колонну воздуха извне; из-за низкой температуры кипения таких смесей конденсатор вакуум-ректификационной

колонны нуждается в специальных хладагентах; в весьма жестких условиях работает вакуум-насос; наблюдаются потери веществ с отсасываемой им парогазовой смесью. В связи с этим для разделения азеотропообразующих смесей на практике чаще используются иные методы (см. разд.12.9).

Далее рассматриваются *разнородные массообменные сопряженные процессы*.

### 24.2.3. Дистилляция—кристаллизация

Сочетание в единой технологической схеме процессов *фракционной кристаллизации* и *дистилляции* характеризуется достаточно большим числом возможных вариантов осуществления процесса разделения. Дело в том, что каждый из этих массообменных процессов может быть проведен несколькими способами. Как было показано в разд.16.5, фракционную кристаллизацию можно осуществить в виде однократного, последовательного и противоточного процессов, а также методами фракционного плавления, зонной плавки и др. В свою очередь, дистилляция также реализуется несколькими методами (см. разд.12.3): простая, многократная, с использованием флегмы, в токе инертного газа, молекулярная и др. Особенности рассматриваемого сочетания сильно зависят от вида диаграмм равновесия фаз "жидкость—пар" и "кристаллическая фаза—жидкость".

Рассмотреть (даже кратко) все варианты здесь не представляется возможным. Ниже будут приведены лишь наиболее характерные примеры.

На рис. 24.3 показана принципиальная схема одного из вариантов разделения бинарной эвтектикообразующей смеси путем сочетания однократных процессов простой дистилляции и фракционной кристаллизации. Для упрощения изложения принято, что на стадиях испарения и кристаллизации достигается полное равновесие фаз, а на стадиях сепарации происходит идеальное отделение фаз друг от друга (с целью упрощения теплообменники на схеме не показаны).

В данном варианте исходную смесь  $F$  с концентрацией  $x_F$  легколетучего компонента первоначально подают на стадию дистилляции  $D$ , где процесс проводится при температуре  $t_n$ . В результате частичного испарения смеси  $F$  образуются пар  $\Pi$  с концентрацией  $y_\Pi$  и жидкая фаза (кубовый остаток)  $L_0$  с концентрацией  $x_{L_0}$ . После сепарации  $S$  паровую фракцию  $\Pi$  направляют на стадию кристаллизации  $Kp_A$ , а жидкую фракцию  $L_0$  — на стадию кристаллизации  $Kp_B$ , где они охлаждаются до температур  $t_{фA}$  и  $t_{фB}$  соответственно. На стадии  $Kp_A$  образуются кристаллическая фаза  $K_A$  (практически чистый компонент  $A$ ) и маточник  $M_A$ . Кристаллическая фаза  $K_A$  отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник  $M_A$  возвращается на стадию дистилляции. Аналогично на стадии  $Kp_B$  получают

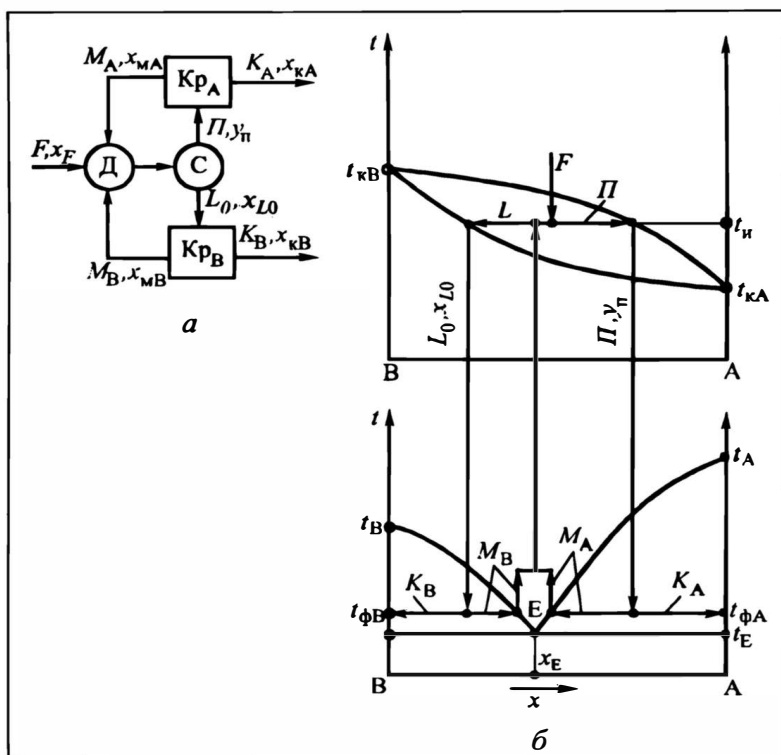


Рис. 24.3. Разделение эвтектикообразующей смеси сопряжением однократных процессов кристаллизации и дистилляции (исходная смесь подается на стадию дистилляции):

*a* — принципиальная схема разделения, *б* — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

кристаллическая фаза  $K_B$ , которая представляет собой практически чистый компонент В, и маточник  $M_B$ . Последний вместе с  $M_A$  также возвращают на стадию дистилляции.

В рассматриваемом варианте в качестве переходных параметров выступают концентрации рециркулирующих потоков  $y_P$ ,  $x_{L0}$ ,  $x_{MA}$  и  $x_{MB}$ , а в качестве основных внутренних параметров — давление на стадии дистилляции, температуры испарения  $t_H$  и фракционирования на стадиях кристаллизации  $t_{fA}$  и  $t_{fB}$ .

Кроме описанных выше возможен и ряд других вариантов. Так, исходную смесь можно первоначально подавать на одну из стадий кристаллизации: кристаллические фазы — отбирать в качестве продуктов разделения, а маточники — подавать на стадию дистилляции, которую в данном случае используют для перехода через эвтектическую точку. Возможны также варианты, в которых один из конечных продуктов получается на стадии кристаллизации, а другой — на стадии дистилляции.

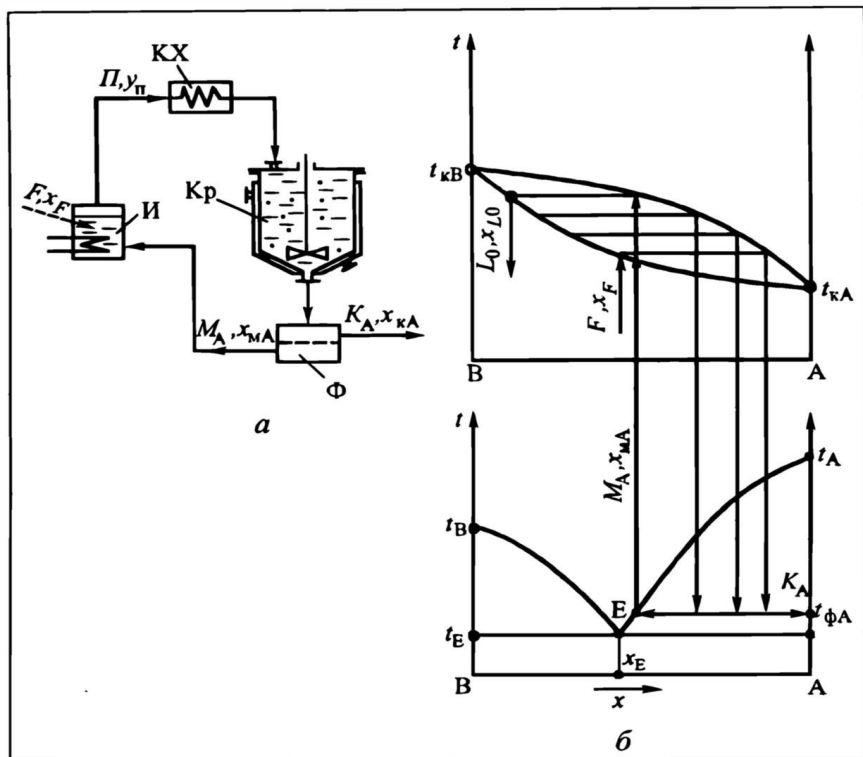


Рис.24.4. Разделение эвтектикообразующей смеси сопряжением процессов кристаллизации и последовательной дистилляции:

*а* — принципиальная схема, *б* — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

В качестве критерия оценки эффективности сравниваемых вариантов сопряженного процесса можно использовать удельные энергетические затраты, обычно составляющие 80—90% от общих затрат на процесс разделения. Обозначим  $\Theta_d$ ,  $\Theta_{KA}$ ,  $\Theta_{KB}$ ,  $\Theta_n$ ,  $\Theta_{охл}$  — затраты энергии на стадиях дистилляции, кристаллизации, нагрева и охлаждения рециркулируемых потоков:

$$\Theta_\Sigma = \Theta_d + \Theta_{KA} + \Theta_{KB} + \Theta_n + \Theta_{охл} . \quad (24.1)$$

Значения отдельных составляющих затрат  $\Theta_\Sigma$  зависят как от внутренних, так и от переходных параметров. При выборе оптимального варианта, естественно, необходимо установить функциональные зависимости этих затрат от указанных параметров.

Для разделения веществ весьма часто используют процесс *последовательной дистилляции*, которая осуществляется в периодическом режиме. Данный процесс также можно сочетать с *фракционной кристаллизацией*. Один из вариантов такого со-

пряженного процесса показан на рис. 24.4. Здесь исходная смесь  $F$  загружается в испаритель (куб) И. Образующиеся пары  $П$  (переменного во времени состава) поступают в конденсатор-холодильник КХ, где они конденсируются и охлаждаются до заданной температуры. Образующаяся при этом жидкая фракция направляется в кристаллизатор Кр. В рассматриваемом варианте процесс кристаллизации осуществляется в кристаллизационном поле компонента А при постоянной температуре фракционирования  $t_{фА}$ . Полученную суспензию разделяют на фильтре Ф. Кристаллическую фракцию  $K_A$  отбирают в качестве целевого продукта — в идеале чистого компонента А. Маточник  $M_A$  возвращают на стадию дистилляции.

Хотя в процессе разделения происходит непрерывное изменение составов жидкой фазы в кубе дистиллятора и образующихся паров, тем не менее состав получаемой кристаллической фазы в ходе разделения остается постоянным, так как при кристаллизации выделяется практически чистый компонент А.

По мере отгонки содержание низкокипящего компонента А в парах уменьшается, соответственно этому снижается выход кристаллической фазы. Процесс продолжают до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень извлечения компонента А из разделяемой смеси. В конце процесса разделения получают кубовый остаток  $L_0$  с концентрацией  $x_{L0}$ . Заметим, что в рассматриваемом варианте предельная степень извлечения компонента А из кубового остатка зависит от положения точки эвтектики на диаграмме равновесия "расплав—твердая фаза": на стадии последовательной дистилляции содержание компонента А в парах, разумеется, не может стать ниже  $x_E$ .

Как известно, при последовательной перегонке получают целый набор паровых фракций различного состава. Это не всегда удобно. В данном же случае получается всего два продукта: практически чистый компонент А и кубовый остаток  $L_0$ , обогащенный высококипящим компонентом В.

В других вариантах сочетания процессов фракционной кристаллизации и последовательной дистилляции исходная смесь может подаваться на стадию кристаллизации компонента А либо на стадию кристаллизации компонента В.

#### 24.2.4. Ректификация—кристаллизация

Данное сочетание отличается особенно большим числом возможных вариантов его осуществления.

На рис. 24.5 приведен один из вариантов сопряжения непрерывных процессов *ректификации* и *фракционной кристаллизации* применительно к разделению *бинарной эвтектикообразующей смеси, имеющей монотонно выпуклую диаграмму равнове-*

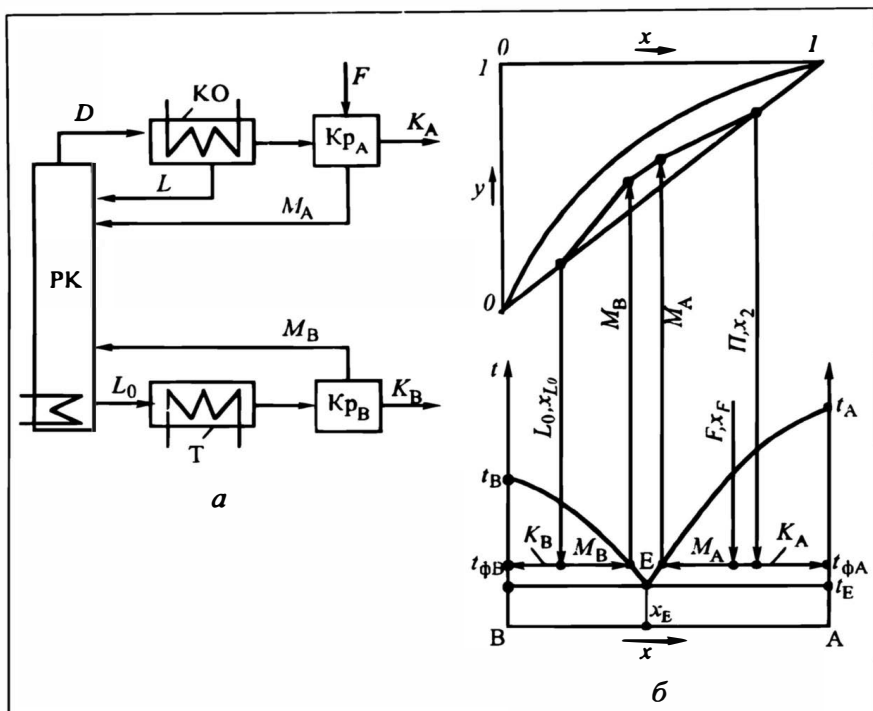


Рис. 24.5. Разделение эвтектикообразующей смеси сопряжением процессов ректификации и кристаллизации (исходная смесь подается на стадию кристаллизации  $Kp_A$ ):

$a$  — принципиальная схема,  $б$  — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

сия "жидкость—пар". Подобную смесь, как было показано в разд. 16.5, методами одной лишь фракционной кристаллизации нельзя разделить на чистые компоненты из-за наличия эвтектической точки на диаграмме "расплав—кристаллическая фаза"; в лучшем случае можно получить в чистом виде один из компонентов смеси и маточник эвтектического состава. Однако сочетая процессы ректификации и кристаллизации, можно разделить данную смесь на практически чистые компоненты, используя одну ректификационную колонну и один или два кристаллизатора.

Разделение исходной смеси  $F$  состава  $x_F > x_E$  проводят следующим образом. Смесь  $F$  первоначально направляют на стадию кристаллизации  $Kp_A$ , которую при указанном соотношении концентраций осуществляют в кристаллизационном поле компонента А. При этом получают кристаллическую фазу  $K_A$  (практически чистый компонент А) и маточник  $M_A$  состава  $x_{MA}$ , который направляют на ректификацию  $PK$ . Выходящие из колонны  $PK$  пары  $D$  полностью конденсируются в конденсаторе

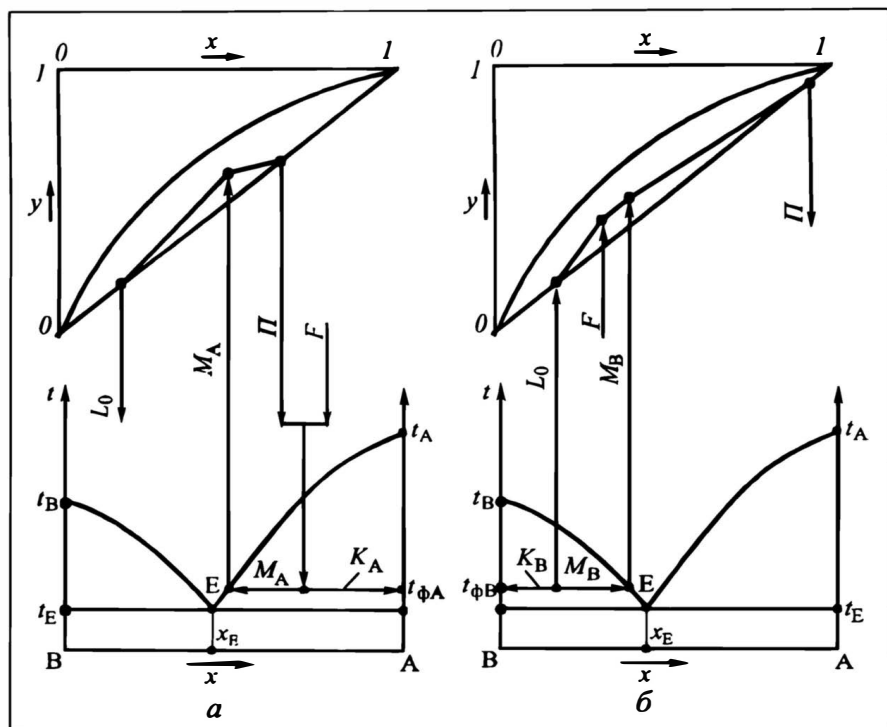


Рис.24.6. Разделение эвтектикообразующей смеси путем сочетания процессов ректификации и кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации (а) и на стадию ректификации (б)

КО. Часть конденсата  $L$  возвращают в колонну в виде флегмы, а другую часть  $\Pi$  состава  $x_2 > x_E$  направляют в кристаллизатор  $Kp_A$ . Кубовый остаток  $L_0$  состава  $x_{L0} < x_E$  пропускают через теплообменник Т и подают на стадию кристаллизации  $Kp_B$ , где процесс протекает в кристаллизационном поле компонента В. На стадии  $Kp_B$  получают кристаллический продукт  $K_B$  (практически чистый компонент В) и маточник  $M_B$ , который так же, как и  $M_A$ , возвращают в ректификационную колонну.

Помимо описанного возможно еще более десятка различных вариантов разделения рассматриваемой смеси: с подачей исходной смеси либо на одну из стадий кристаллизации  $Kp_A$  или  $Kp_B$ , либо на стадию ректификации. Возможны варианты, когда один из компонентов смеси получают ректификацией, а другой — кристаллизацией (рис. 24.6). Заметим, что при сопряжении процессов ректификации и кристаллизации стадию ректификации можно осуществлять без специального конденсатора, используя в качестве флегмы маточник одной из стадий кристаллизации.

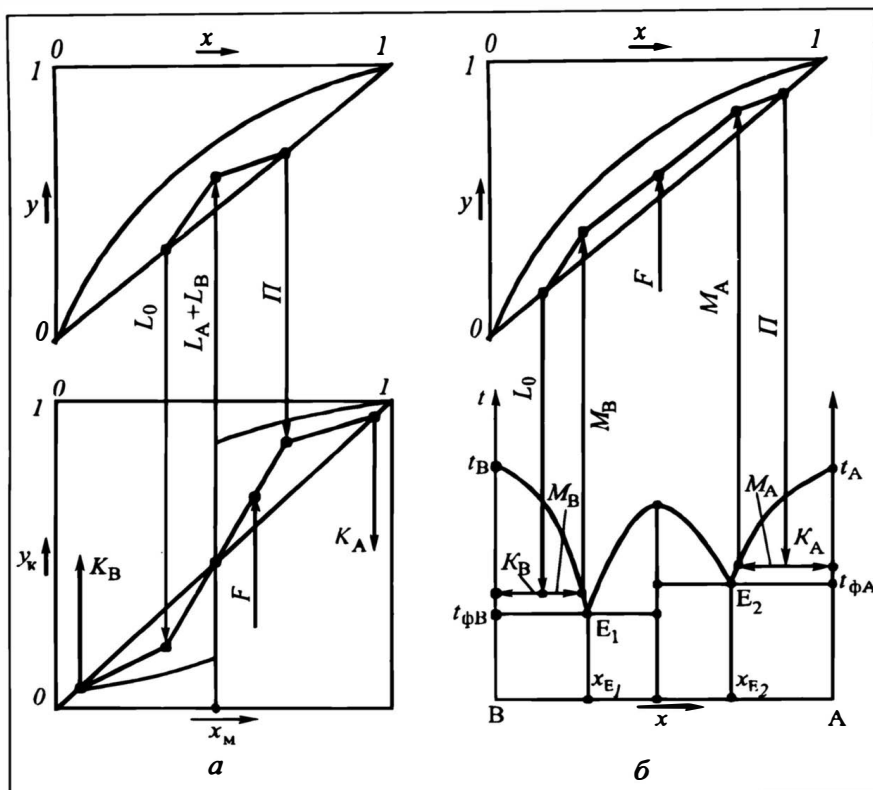


Рис. 24.7. Разделение бинарных смесей сопряжением процессов ректификации и кристаллизации:

а — смесь обладает ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, б — смесь образует молекулярное соединение в твердом состоянии

Смеси, обладающие *ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии*, можно разделить, сочетая процессы *ректификации* и *противоточной кристаллизации*. Один из вариантов такого разделения показан на рис. 24.7,а. Процесс проводится с использованием двух противоточных кристаллизаторов, с помощью которых получают конечные продукты  $K_A$  и  $K_B$ . Низкоплавкие фракции со стадий кристаллизации в виде потоков  $L_A$  и  $L_B$  направляют на стадию ректификации, которая позволяет осуществить *переход через эвтектическую точку*.

Сопряжением фракционной кристаллизации и ректификации можно разделить смеси, образующие в твердом состоянии *молекулярные соединения*. В варианте, показанном на рис. 24.7,б, исходную смесь подают в ректификационную колонну, и конечные продукты разделения получают на стадиях кристалли-

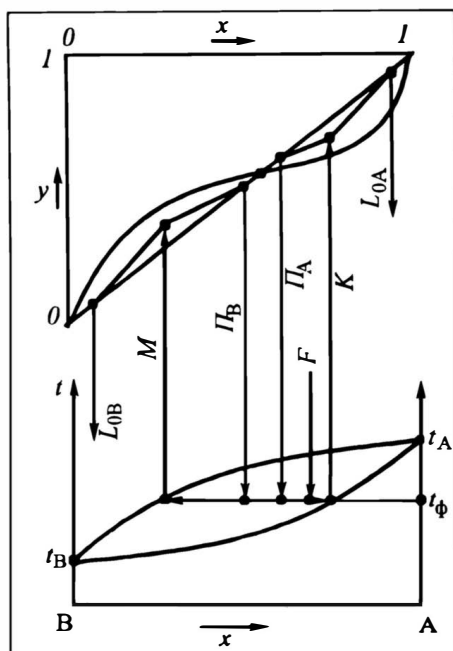


Рис. 24.8. Разделение бинарной азеотропообразующей смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов, путем сопряжения процессов ректификации и кристаллизации

зации компонентов А и В. Здесь ректификацию используют для перехода через две эвтектические точки —  $E_1$  и  $E_2$  (с концентрациями  $x_{E1}$  и  $x_{E2}$ ).

Особый интерес представляет сочетание процессов ректификации и кристаллизации для *разделения азеотропообразующих смесей*. Разделить такие смеси с помощью одной лишь ректификации на практически чистые компоненты (без специальных приемов) невозможно (см. разд. 12.9). При сочетании же ректификации и кристаллизации процесс разделения таких смесей почти всегда осуществим.

На рис. 24.8 представлен один из вариантов разделения бинарной азеотропообразующей смеси с минимальной температурой кипения, образующей при кристаллизации *непрерывный ряд твердых растворов*. Здесь *однократную кристаллизацию* используют в основном для перехода через азеотропную точку, окончательно же смесь разделяют методом *ректификации* с помощью двух колонн.

Сочетание рассматриваемых процессов может быть успешно использовано и для разделения *гетероазеотропных смесей*, а также смесей, имеющих области *расслаивания жидких фаз при температуре их кристаллизации*.

При анализе эффективности разделения путем сопряжения процессов ректификации и кристаллизации, а также при выборе оптимальных параметров такого процесса общие затраты  $\Sigma$  можно представить в виде суммы затрат на обогрев куба колонны  $\Sigma_{\text{куб}}$ , охлаждение дефлегматора  $\Sigma_{\text{д}}$ , кристаллизацию  $\Sigma_{\text{КА}}$  и  $\Sigma_{\text{КВ}}$  компонентов А и В, нагрев  $\Sigma_{\text{Н}}$  и охлаждение  $\Sigma_{\text{охл}}$  промежуточных и конечных продуктов:

$$\Sigma = \Sigma_{\text{куб}} + \Sigma_{\text{д}} + \Sigma_{\text{КА}} + \Sigma_{\text{КВ}} + \Sigma_{\text{Н}} + \Sigma_{\text{охл}} . \quad (24.2)$$

Заметим, что как общие, так и отдельные составляющие затраты обычно существенно зависят от внутренних и промежуточных (переходящих) параметров. Поэтому без соответствующего технико-экономического анализа всех возможных вариантов произвести выбор того или иного варианта процесса разделения практически невозможно.

#### 24.2.5. Экстракция—кристаллизация

Сопряжение процессов *жидкостной экстракции и кристаллизации* в литературе часто выступает под термином *экстрактивная кристаллизация*\*. Оно используется для полного разделения эвтектикообразующих смесей, а также смесей, образующих при кристаллизации различные химические соединения, и смесей, имеющих коэффициенты распределения целевых (или примесных) компонентов, близкие к единице. Сущность процесса состоит в добавлении на определенной стадии к разделяемой смеси жидкого вспомогательного компонента (экстрагента), изменяющего определенным образом равновесие компонентов разделяемой смеси.

Экстрактивную кристаллизацию можно проводить двумя основными способами. В первом из них к разделяемой смеси добавляют компонент, образующий с исходной смесью *гомогенный* раствор. Во втором способе добавление вспомогательного компонента приводит к возникновению *гетерогенной* системы.

Экстрактивная кристаллизация с образованием *гомогенных* растворов сходна с обычной кристаллизацией из раствора (см. разд. 16.5.1). Рассмотрим один из вариантов такого процесса применительно к полному разделению бинарной эвтектикообразующей смеси (рис. 24.9).

Исходную жидкую смесь  $F$  с концентрацией  $x_F > x_{E1}$  (где  $x_{E1}$  — концентрация эвтектики) подают на стадию кристаллизации  $K_{РА}$ , проводимую при температуре, близкой к температуре кристаллизации эвтектики  $t_{E1}$ . В результате получается кристаллический продукт  $K_A$ , представляющий собой практически чистый компонент А, и маточник  $M_A$ , по составу близкий к эвтек-

\* Подробнее см. [6].

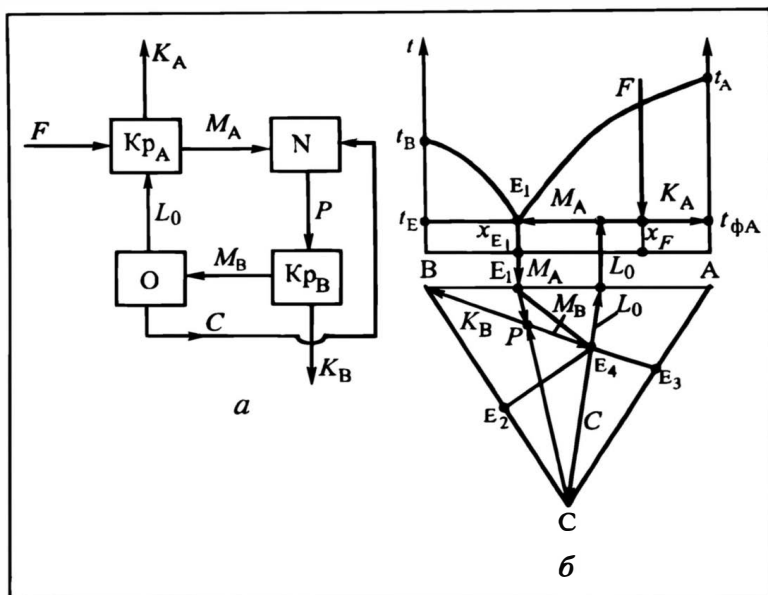


Рис. 24.9. Разделение эвтектикообразующей смеси методом экстрактивной кристаллизации с образованием гомогенной системы:

$a$  — принципиальная схема,  $b$  — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

тике  $x_{E_1}$  Маточник  $M_A$  направляют на стадию смешения  $N$ , где его смешивают с экстрагентом  $C$ . Последний подбирают с таким расчетом, чтобы он образовывал с исходной смесью тройную эвтектикообразующую систему с тройной эвтектической точкой  $E_4$ , в которой соотношение компонентов  $A$  и  $B$  отличалось бы от их соотношения в бинарной эвтектике  $E_1$ . При этом масса вводимого растворителя должна обеспечивать попадание полученной тройной смеси — раствора  $P$  — в кристаллизационное поле компонента  $B$  (в область  $BE_1E_4E_2$ ). Полученный раствор  $P$  направляют на стадию кристаллизации  $Kp_B$ , в результате которой получают кристаллический продукт  $K_B$  и маточник  $M_B$ . Последний направляют на стадию отгонки растворителя  $O$ . После отгонки регенерированный растворитель  $C$  возвращают на стадию смешения  $N$ , а кубовый остаток  $L_0$ , состоящий из компонентов  $A$  и  $B$ , подают на стадию кристаллизации  $Kp_A$ .

Описанный выше процесс экстрактивной кристаллизации используют для разделения органических смесей, например изомеров ксилола или крезоло. При этом в первом случае в качестве растворителя применяется н-гептан, а во втором — уксусная кислота.

Один из вариантов разделения бинарной эвтектикообразующей смеси с образованием жидкой гетерогенной системы показан на рис. 24.10. Здесь процесс экстракции тоже используют для перехода через эвтектическую точку.

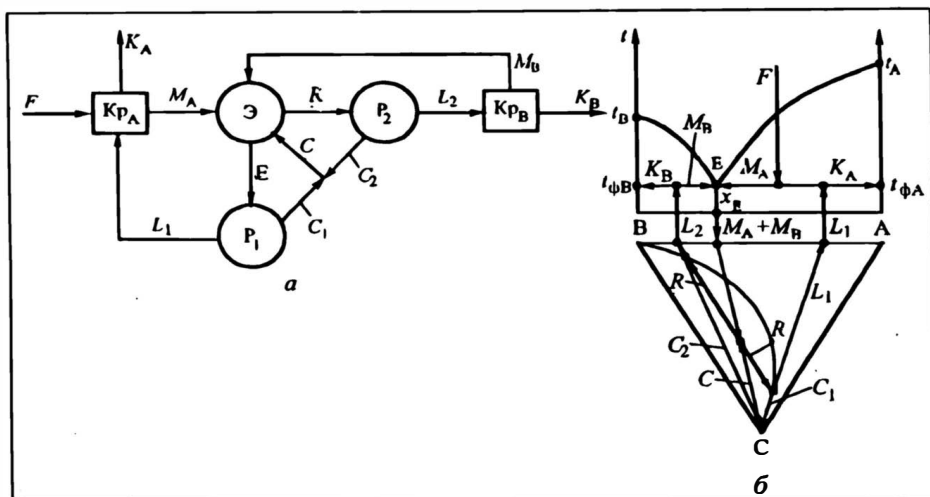


Рис.24.10. Разделение эвтектикообразующей смеси методом экстрактивной кристаллизации с образованием гетерогенной системы:

*a* — принципиальная схема, *б* — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

Исходная смесь  $F$  первоначально поступает на стадию кристаллизации  $Kp_A$ , в результате чего получают кристаллический продукт  $K_A$  (практически чистый компонент А) и маточник  $M_A$ . Последний подают на стадию экстракции  $\mathcal{E}$ , где его смешивают с экстрагентом  $C$ . В результате экстракции получают экстракт  $E$  и рафинат  $R$ , которые направляют на стадии перегонки  $P_1$  и  $P_2$  с целью регенерации экстрагента  $C$ . Отогнанные фракции экстрагента  $C_1$  и  $C_2$  возвращают на стадию экстракции. Кубовый остаток  $L_1$  со стадии перегонки экстракта  $P_1$  подают на стадию кристаллизации  $Kp_A$ , а кубовый остаток  $L_2$ , обогащенный компонентом В, направляют на стадию кристаллизации  $Kp_B$ , проводимую в кристаллизационном поле компонента В. При кристаллизации  $Kp_B$  получают кристаллический продукт  $K_B$  (практически чистый компонент В) и маточник  $M_B$ , который вместе с маточником  $M_A$  поступает на стадию экстракции.

Возможны и другие варианты рассматриваемого разделения. Например, исходная смесь может первоначально подаваться на стадию экстракции. Процесс может также осуществляться с использованием одной стадии кристаллизации; в этом случае один из продуктов разделения будет получаться на стадии экстракции, а другой — на стадии кристаллизации.

Сопряжение процессов *экстракции из твердых тел* и *кристаллизации* весьма часто используют при переработке различного растительного и минерального сырья.

На рис.24.11 показан один из вариантов разделения бинарной смеси  $F$ , состоящей из растворяемого А и твердого инерт-

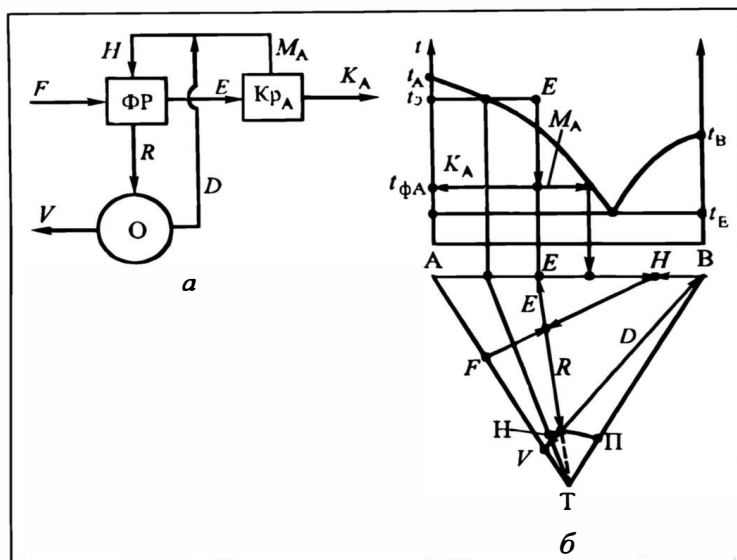


Рис. 24.11. Разделение бинарной смеси путем сопряжения процессов выпелачивания и кристаллизации:

$a$  — принципиальная схема,  $б$  — изображение процесса на диаграммах равновесия фаз

ного Т компонентов. В качестве экстрагента здесь выступает вспомогательный компонент В. На стадии выпелачивания (фракционного растворения) ФР исходное вещество  $F$  при температуре  $t_3$  смешивают с растворителем  $H$ . В результате выпелачивания получают экстракт  $E$  и рафинат  $R$ , лежащий на линии нижнего продукта НП. После отгонки О экстрагента (дистиллята  $D$ ) от рафината в идеале получается продукт  $V$ , обогащенный инертным компонентом Т. Экстракт  $E$  направляют на стадию кристаллизации Кр<sub>А</sub>, где получают кристаллическую фракцию  $K_A$  (практически чистый компонент А) и маточник  $M_A$ . Последний смешивают с дистиллятом  $D$  и полученный раствор  $H$  возвращают на стадию выпелачивания в качестве экстрагента.

Если при однократном выпелачивании не удается достичь заданной степени извлечения компонента А из исходной смеси  $F$ , то кристаллизацию можно сочетать с двухстадийным выпелачиванием. Если же при разделении необходимо получить вещество А высокой чистоты, то одной стадии кристаллизации может оказаться недостаточно. Тогда процесс выпелачивания сочетают с многостадийной кристаллизацией.

#### 24.2.6. Адсорбция—десорбция

При разделении газовых смесей, а также для очистки газов от примесей довольно широко используется сопряжение процессов *адсорбции* и *десорбции* с *регенерацией* адсорбента. Как уже

указывалось в разд. 14.2.2, поглотительная способность адсорбентов обычно существенно зависит от температуры и давления. Изменяя эти параметры, можно смещать точку равновесия в ту или иную сторону. Это позволяет весьма просто организовать сопряженный процесс разделения с использованием одного или нескольких аппаратов. Схема адсорбционно-десорбционного агрегата, работающего на такой основе, представлена в разд. 14.3.1.

Приведем также пример короткоциклового сопряженного адсорбционно-десорбционного процесса разделения газов. Его обычно осуществляют с использованием двух адсорбционных аппаратов, в которых в циклическом режиме поочередно проводят стадии адсорбции и десорбции при *периодическом* изменении давления. На стадии адсорбции через аппарат в течение нескольких минут пропускают газовую смесь при повышенном давлении. На этой стадии из газовой смеси сорбентом преимущественно поглощается один из компонентов смеси (или несколько компонентов). На стадии десорбции подачу смеси прекращают и аппарат вакуумируют. При этом происходит десорбция поглощенного компонента и его удаление из аппарата. Такой процесс применяют, например, для обогащения воздуха кислородом, используя цеолиты в качестве сорбента последнего.

#### 24.2.7. Некоторые другие сопряженные процессы

Описанные выше примеры далеко не исчерпывают возможные комбинации различных массообменных процессов, они лишь демонстрируют принципы организации таких процессов разделения. Заметим, что в приведенных сопряженных процессах для простоты рассматривалось разделение в основном бинарных смесей.

Ниже кратко рассмотрены некоторые другие сопряженные процессы, успешно используемые в химической и смежных с ней отраслях промышленности.

Для разделения газовых смесей широко используется сопряженный *абсорбционно-десорбционный* процесс с рециркуляцией абсорбента (см. разд. 11.2). При этом регенерацию абсорбента на стадии десорбции проводят путем изменения давления или температуры.

Для разделения смесей можно использовать сопряжение процессов *жидкостной экстракции* и *адсорбции* (в частности, ионообменной сорбции). Здесь сорбционный процесс позволяет извлекать из рециркулирующего экстрагента один из растворенных компонентов, что приводит к смещению точки равно-

---

\* Подробнее см. [9].

веса в жидкой гетерогенной системе и соответствующему повышению эффективности разделения.

В разд. 16.5.4 отмечалось, что *кристаллизацию из растворов*<sup>\*</sup> часто сочетают с *выпариванием*. Помимо этих процессов при очистке веществ иногда в единой схеме используют также стадию *адсорбционной очистки* исходного раствора или промежуточных маточников. Сопряжение процессов *кристаллизации*, *выпаривания* и *адсорбции* обычно позволяет существенно увеличить выход целевых продуктов или же повысить их качество. Например, такое сочетание используется при получении высокоочищенной медицинской аскорбиновой кислоты.

Процесс *выщелачивания* обычно сопрягают с *дистилляцией* (отгонкой). При этом отгонку применяют для извлечения экстрагента из рафината или экстракта. Если летучести экстрагируемого компонента и экстрагента близки, то *выщелачивание* следует сочетать с процессом *ректификации*. При разделении солевых смесей в качестве экстрагента обычно используют воду. Так как в этом случае летучести извлекаемых компонентов и экстрагента сильно различаются, то выщелачивание сочетают с *выпариванием* и *сушкой*.

При переработке веществ, обладающих высоким давлением паров над твердой фазой, часто используют процессы *сублимации* и *десублимации*. Сопряжение этих массообменных процессов существенно повышает эффективность разделения и открывает новые подходы к аппаратурному оформлению. Здесь на стадиях сублимации и десублимации можно изменять как температуру, так и давление, а при использовании инертного газа-носителя — еще и парциальное давление компонентов в разделяемой смеси.

При разделении многих веществ процессы *сублимации* и *десублимации* можно сочетать с *ректификацией*, *адсорбцией*, *экстракцией* и другими массообменными процессами.

Процесс *жидкостной экстракции*, как правило, сопрягают с процессами *дистилляции* и *ректификации* — с целью регенерации экстрагента.

К сопряженным процессам следует отнести и процесс *сушки с рециркуляцией инертного газа* (см. разд. 15.6). В сушильной камере инертный газ насыщается парами влаги (происходит ее десорбция из высушиваемого материала), а в конденсаторе-сепараторе происходит выделение влаги из сушильного агента (последний нагревают и возвращают на стадию сушки).

*Мембранные процессы* разделения могут сочетаться с *дистилляцией*, *экстракцией*, *сорбцией*, *кристаллизацией*. Такие сопряженные процессы обычно позволяют существенно снизить

---

\* Подробнее см., например, [6].

затраты энергии и расширить диапазоны возможного разделения.

Выше было рассмотрено в основном сопряжение различных массообменных процессов. Однако в химической и ряде других отраслей промышленности часто используется также сочетание в единой технологической схеме химических, тепловых, гидромеханических и механических процессов.

Характерным примером сопряженных механических процессов является сочетание в единой схеме процессов *измельчения* и *классификации* измельченных материалов, объединенных ретурными (возвратными) потоками (см. разд. 22.1.3). Такое сопряжение позволяет, с одной стороны, получать конечный продукт с заданным гранулометрическим составом, а с другой — снизить удельные затраты энергии на процесс дробления. Для получения твердых продуктов с заданным дисперсным составом используется также сопряжение процессов *гранулирования* и *классификации* — тоже с ретурными потоками гранулируемого материала.

### 24.3. СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Известные в настоящее время совмещенные процессы можно разделить на три основные группы:

- реакционно-массообменные;
- массообменно-массообменные;
- совмещенные гидромеханические и механические процессы.

Естественно, что такая градация носит в известной мере условный характер, так как возможны и другие комбинации различных процессов. Например, реакционные и массообменные процессы могут совмещаться с тепловыми, гидромеханическими и механическими процессами.

В ряде случаев в одном аппарате одновременно может происходить несколько химических реакций<sup>\*</sup>. При этом особенно выгодно совмещать две реакции, одна из которых является экзотермической, а другая — эндотермической. В этом случае режим процесса в целом может приближаться к адиабатическому, в результате чего не только сокращаются энергетические затраты, но и повышается конверсия реагентов. Примером такого совмещения реакций может служить окислительное дегидрирование углеводородов при получении бутадиена-1,3, стирола и  $\alpha$ -метилстирола.

---

\* Подробнее см. [8].

\*\* Подробнее о совмещении химических процессов см. [10, 11].

### 24.3.1. Реакционно-массообменные процессы

Среди совмещенных процессов наибольшее значение, безусловно, имеют реакционно-массообменные процессы, которые в случае обратимых реакций позволяют достигать практически **полной конверсии** реагентов при **высокой избирательности превращений**\*. При этом сокращаются энергетические затраты, так как исключаются дополнительные энергоемкие операции, обусловленные необходимостью выделения продуктов из реакционной смеси. Реализация реакционно-массообменных процессов часто позволяет повышать эффективность не только химических превращений, но и массообмена. Все это обуславливает благоприятную перспективу для более широкого применения таких процессов в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности.

Совмещенные реакционно-массообменные процессы по сравнению с традиционными вариантами организации процессов (химических превращений с последующим разделением продуктов реакции) предоставляют дополнительные возможности:

- увеличить выход целевых продуктов;
- повысить селективность процессов;
- обеспечить более высокую движущую силу процессов;
- снизить энергетические затраты;
- упростить организацию непрерывных процессов;
- сделать более компактными технологические схемы и т.д.

Совмещенные реакционно-массообменные процессы весьма разнообразны, что связано с многообразием химических реакций и разделительных массообменных процессов.

Реакционные процессы могут совмещаться практически со всеми массообменными процессами\*\* — дистилляцией, ректификацией, абсорбцией, адсорбцией, десорбцией, кристаллизацией, сублимацией, хроматографией, мембранными процессами и др.

Совмещенные реакционно-массообменные процессы можно классифицировать по типу реакций или реакционных процессов.

Кроме этого, реакционно-массообменные процессы можно разделить на **самопроизвольно-совмещенные** и **направленно-совмещенные процессы**. В совмещенных процессах *первого типа* реакционный процесс самопроизвольно сопровождается тем или иным массообменным процессом. Например, за счет теплоты реакции происходит частичное или полное испарение продуктов реакции или в результате реакции образуются про-

---

\* Более подробные сведения о совмещенных реакционно-массообменных процессах содержатся в специальной литературе — см., например, [10, 11].

\*\* Подробнее см. [6, 10, 11].

дукты, обладающие малой растворимостью в реакционной смеси, и они выпадают в виде твердого остатка. В совмещенных процессах *второго типа* для проведения стадий разделения требуется специальная организация процесса (обеспечение противотока фаз, наложение градиентов температуры, создание в аппарате специальных зон нагрева, охлаждения, смешения, расслаивания и т.п.).

Ниже будут кратко рассмотрены лишь отдельные из существующих в настоящее время совмещенных реакционно-массообменных процессов.

### *Реакционно-ректификационные процессы*

Данный совмещенный процесс изучен наиболее полно и в настоящее время весьма часто используется для получения различных продуктов органического и нефтехимического синтеза.

В совмещенном реакционно-ректификационном процессе (СРРП) обратимая *химическая реакция* проводится совместно (в одном аппарате) с частичным или практически полным разделением образующейся смеси посредством ее *ректификации*. Такая организация процессов по сравнению с *раздельным* проведением химических реакций и процессов последующего разделения продуктов реакций в полной мере позволяет реализовать отмеченные выше преимущества совмещенных процессов.

Особенности организации реакционно-ректификационного процесса определяются типом реакций, условиями их протекания, структурой диаграммы фазового равновесия "жидкость—пар" для смеси, получаемой в результате реакции, типом катализатора, составом исходных реагентов, требованиями к составам конечных продуктов и рядом других факторов. Поэтому использование типовых схем для производства широкой гаммы продуктов здесь, как правило, не представляется возможным.

Разработка СРРП (как и других совмещенных процессов) в значительной мере базируется на анализе их статистики. В результате анализа устанавливают принципиальную возможность осуществления процесса, выявляют предельные конверсии реагентов для различных вариантов его реализации, определяют составы и выход конечных продуктов (или фракций), а также синтезируют принципиальные схемы совмещенного процесса\*.

Для получения одних и тех же продуктов с использованием СРРП обычно возможен целый ряд вариантов их организации. Например, для осуществления реакции  $A + B \rightleftharpoons C$  при условии, что компоненты В и С образуют азеотроп с минимальной

---

\* Более подробные сведения о рассматриваемом процессе, а также о методике его анализа и выборе оптимального варианта приведены в специальной литературе — см., например, [10, 11].

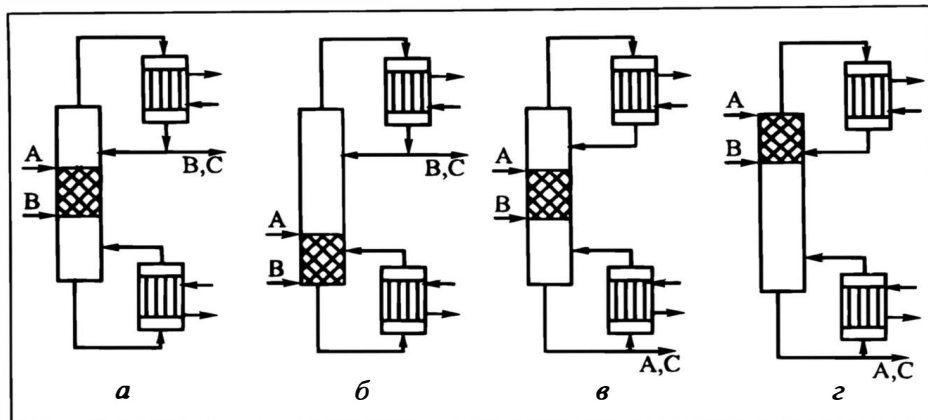


Рис. 24.12. Возможные варианты схем СРПП с химической реакцией типа  $A + B \rightleftharpoons C$

температурой кипения  $t_{BC}$  и что последовательности температур кипения компонентов  $t_{BC} < t_C < t_B < t_A$ , возможны по крайней мере четыре принципиальные схемы организации совмещенного процесса (рис. 24.12). В случае избытка в исходной смеси реагента В используют варианты, представленные на рис. 24.12, а, б, а при избытке реагента А — варианты, представленные на рис. 24.12, в, г.

Реакционную зону располагают в колонне так, чтобы в ней в стационарных условиях проведения процесса интенсивно протекали целевые реакции. Противоток фаз (реагентов) в реакционной зоне обеспечивает наиболее высокую движущую силу химического взаимодействия. При этом для реализации противотока реагентов более летучий компонент подают в нижнюю часть реакционной зоны, а менее летучий — в верхнюю (для реакции вида  $A + B \rightleftharpoons C$  это показано на рис. 24.12).

Уровень подачи реагентов определяется концентрационным профилем компонентов по высоте колонны, который, в свою очередь, зависит от структуры диаграммы фазового равновесия "жидкость—пар" реакционной смеси. При выборе уровня подачи реагентов необходимо учитывать влияние их концентраций на относительную летучесть продуктов реакции. Количественная оценка этого влияния может быть сделана на основе анализа фазового равновесия "жидкость—пар".

Реальная протяженность реакционной зоны в основном определяется соотношением скоростей реакции и массопереноса в этой зоне. Естественно, чем выше скорость реакции, тем меньше протяженность реакционной зоны.

Для достижения полной конверсии реагентов большое значение имеют уровень отбора продуктов из колонны, а также

особенности организации внутренних и внешних (промежуточных) потоков.

В случае сочетания реакции с простой ректификацией чаще всего отбирают два продукта — дистиллят и кубовый остаток. При этом реакционная зона имеет определенную протяженность в направлении обоих отбираемых продуктов и располагается в средней части колонны. Однако возможны случаи, когда реакция протекает сравнительно медленно и протяженность реакционной зоны в направлении какого-либо из отбираемых продуктов трудно определима\*. Тогда целесообразно один из продуктов реакции не отбирать, а проводить процесс в *одноотборном* режиме, располагая реакционную зону на одном из концов колонны (рис. 24.12, б, г).

При организации СРРП важно правильно разместить катализатор в колонне, т.е. определить расположение реакционной зоны. Расположение данной зоны тесно связано с концентрационным профилем компонентов в колонне и схемой отбора продуктов из колонны.

С целью создания профиля концентраций в колонне, необходимого для достижения максимальной конверсии реагентов, можно воздействовать на структуру диаграммы фазового равновесия "жидкость—пар": за счет введения новых компонентов (вспомогательных веществ, экстрагентов, растворителей), путем изменения давления и другими способами. В этих случаях *реакционный процесс* по существу совмещается со *специальными методами разделения* — азеотропной или экстрактивной ректификацией и т.п.

При низких скоростях реакции в колонну иногда вводят вспомогательное вещество (среднекипящий компонент), который при стационарной работе может длительно задерживаться в аппарате. Это вещество позволяет увеличить скорость химических превращений в результате снижения концентрации продуктов реакции в реакционной зоне, изменения в ней относительной летучести компонентов или за счет снижения вязкости жидкой фазы, способствующего интенсификации диффузионного переноса.

Совмещенные реакционно-ректификационные процессы используются для осуществления весьма широкого круга химических реакций\*\*: этерификации, гидролиза, омыления, конденсации, гидратации, окисления, алкилирования и многих других. Ниже приведены некоторые примеры практического использования СРРП.

---

\* Подробный анализ различных схем организации СРРП приведен в [10, 11].

\*\* Подробнее об использовании СРРП в различных производствах см. [10, 11].

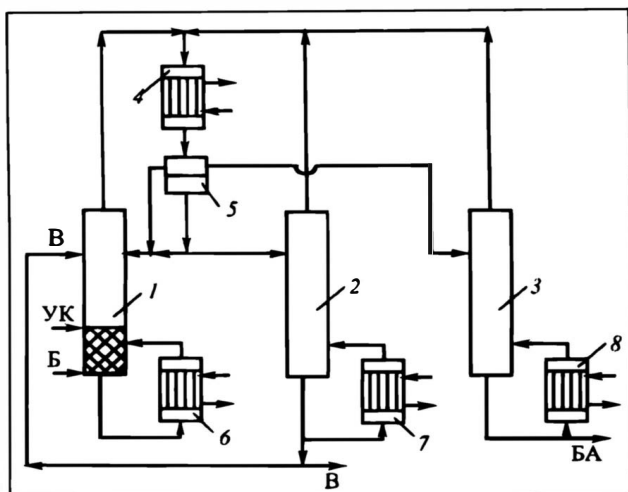


Рис. 24.13. Принципиальная схема получения бутилацетата:

1 — реакционно-ректификационная колонна; 2, 3 — ректификационные колонны; 4 — конденсатор, 5 — декантатор, 6 — 8 — испарители;  
Б — бутанол, УК — уксусная кислота, В — вода, БА — бутилацетат

Так, совмещенный реакционно-ректификационный процесс успешно используют для производства бутилацетата путем этерификации уксусной кислоты бутанолом-1. Одна из принципиальных схем такого производства показана на рис. 24.13. Установка включает реакционно-ректификационный аппарат 1 и ректификационные колонны 2, 3. Синтез бутилацетата производят в колонне 1, которая работает в совмещенном одноотборном режиме. В реакционной зоне этой колонны размещен катализатор, отформованный в виде насадки типа колец Рашига. Реакционная зона расположена в нижней части колонны. Бутанол-1 подают в нижнее сечение этой зоны, а уксусную кислоту — в верхнее. В колонну 1 подают также некоторое количество воды для образования гетероазеотропа бутанол—вода. Выходящие из колонны 1 пары азеотропа конденсируются в конденсаторе 4 и поступают на декантацию в сепаратор 5. Водный (нижний) слой направляют в колонну 2, а органический (верхний) — в колонну 3. Из куба колонны 2 отбирают воду, а из куба колонны 3 — бутилацетат. Пары из колонн 2 и 3 возвращают в общий конденсатор 4. Орошение колонны 1 производят гетерогенной смесью, поступающей из сепаратора 5, орошение колонн 2 и 3 — соответственно водным и органическими слоями.

Бутилацетат может быть также получен с использованием СРРП из метилацетата и бутанола-1. Совмещенные реакционно-ректификационные процессы в настоящее время используют и при получении целого ряда других веществ (метилбората, некоторых кремнийорганических соединений, бромэтилбензола, ангидридов высших кислот и т.д.).

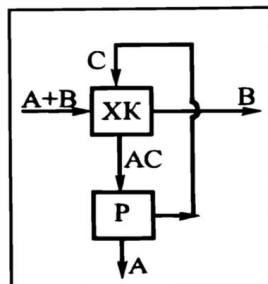
### *Реакционно-кристаллизационные процессы*

Такие процессы часто также выступают под названиями *химическое осаждение* и *аддуктивная кристаллизация*.

При осуществлении данного совмещенного процесса в аппарате (реакторе-кристаллизаторе) протекают одновременно

Рис. 24.14. Принципиальная схема аддуктивной кристаллизации

два процесса: *химическое взаимодействие* компонентов и *кристаллизация* образующегося химического соединения. Такой процесс обычно имеет место, когда образующееся химическое соединение обладает относительно малой растворимостью в маточной (реагирующей) среде.



Совмещенный реакционно-кристаллизационный процесс используют для получения целого ряда химических соединений. Например, при барботировании аммиака через водный раствор соляной кислоты образуется хлорид аммония, выпадающий в виде кристаллического осадка. При добавлении серной кислоты к водному раствору стрептомицина образуется сульфат стрептомицина, который малорастворим в маточном растворе и выпадает в осадок. При добавлении к диолину гидроксида натрия образуется натриевая соль диолина, также выпадающая в осадок в виде кристаллов.

Рассматриваемый совмещенный процесс очень часто используют также при *качественном анализе* различных продуктов и сред: к анализируемой среде добавляется тот или иной реагент, который с одним из компонентов среды вступает в химическое взаимодействие, сопровождающееся выпадением в осадок образующегося соединения.

Скорость совмещенного реакционно-кристаллизационного процесса в данном случае зависит не только от *кинетики образования кристаллической фазы* (скоростей зарождения и роста кристаллов), но и от *кинетики реакционного процесса*; в частности, от нее зависит величина создаваемого пересыщения. Исходные реагенты могут подаваться в реактор-кристаллизатор как в жидком, так и в газообразном состоянии.

Для разделения веществ часто используют совмещенный реакционно-кристаллизационный процесс, сопровождающийся образованием химического соединения, устойчивого лишь в *твердом* состоянии, или же комплексного соединения. Такой процесс называют *аддуктивной кристаллизацией*, его принципиальная схема приведена на рис. 24.14. Процесс разделения состоит из двух основных стадий: кристаллизации с химическим взаимодействием *ХК* и регенерации *Р* промежуточного реагента. На стадии кристаллизации к исходной (для простоты — бинарной) смеси компонентов *А* и *В* добавляется реагент *С*. В результате реакции образуется комплексное соединение (аддукт) с одним из компонентов смеси (например, с компонентом *А*), которое обладает малой растворимостью в маточной среде и выпадает в кристаллическом виде *АС*. При этом отводимый маточник обогащается компонентом *В*. После отделения кристаллов *АС* от маточника их направляют на стадию регенерации *Р*, где при нагреве выше точки плавления соединение *АС* разлагается на компоненты *А* и *С*. Далее реагент *С*

отгоняют от А и возвращают на стадию кристаллизации ХК. Подчеркнем, что в данной схеме (как и в ряде других технологических процессов) налицо сочетание совмещенного (ХК) и сопряженного (ХК и Р) процессов.

Аддуктивная кристаллизация широко используется для разделения углеводородных смесей\*, например для выделения парафинов нормального строения из нефтяных масел. В этом случае в качестве аддуктообразующего агента применяют карбамид. Для выделения *n*-ксилола из ксилольных фракций в качестве реагента используют тетрахлорид углерода.

Аддуктивную кристаллизацию можно использовать также для опреснения морской воды. Процесс основан на способности воды образовывать с рядом веществ (пропаном, фреонами, метилхлоридом и др.) термически неустойчивые комплексные соединения, которые часто называют "гидратами" газов или жидкостей. В результате термического разложения этих соединений получают обессоленную воду и реагент, возвращаемый на стадию аддуктивной кристаллизации.

### *Реакционно-десублимационные процессы*

**Химическое взаимодействие** веществ может быть совмещено с процессами **сублимации** и **десублимации**. Такие совмещенные процессы используют для получения различных соединений, нанесения покрытий на поверхности твердых тел, для разделения и очистки веществ от примесей.

При химическом взаимодействии газообразных реагентов возможно образование соединений, обладающих низкой летучестью, и они выпадают (десублимируются) из газообразной реакционной смеси в виде твердых продуктов (образований) кристаллического или аморфного строения. Например, при взаимодействии газообразного аммиака с парами HCl в контактных башнях образуются снегоподобные кристаллы хлорида аммония.

При контакте реакционной смеси с холодными поверхностями образующиеся соединения могут десублимироваться на *этих поверхностях*, образуя пористые или плотные покрытия.

При разделении и очистке веществ от примесей используют так называемые **газотранспортные реакции**\*\*.

Разделение производят с применением вспомогательного газообразного реагента, вступающего при определенной температуре в химическое взаимодействие с одним из компонентов разделяемой смеси с образованием легколетучего соединения. Установки для проведения газотранспортного разделения обычно состоят из двух секций, в которых поддерживаются разные температуры (или разные давления). В секции сублимации при более низкой температуре идет образование летучего химического соединения (прямая реакция). В секции десублимации при

---

\* Более подробные сведения об аддуктивной кристаллизации см. [6].

\*\* Подробнее см. [7].

более высокой температуре происходит его разложение (обратная реакция). При этом очищенный компонент десублимируется, а вспомогательный газообразный агент возвращают в секцию химической сублимации.

Такой процесс используется, например, для очистки никеля. В секции сублимации никель при температуре 45—50 °С вступает в химическое взаимодействие с оксидом углерода, образуя летучий тетракарбонил никеля. В секции десублимации газообразный тетракарбонил никеля при температуре 180—200 °С разлагается с образованием чистого металлического никеля. Выделяющийся при этом оксид углерода возвращают на стадию сублимации.

К числу совмещенных реакционно-массообменных процессов следует отнести также *хемосорбцию* и *химическую адсорбцию*. При проведении *хемосорбции* происходит поглощение одного или нескольких компонентов газовой смеси в результате их химического взаимодействия с реагентом — жидким абсорбентом (см. разд. 11.3.2), а при осуществлении *химической адсорбции* — поглощение компонентов из газовой или жидкой смеси при химическом взаимодействии с твердым сорбентом (см. разд. 14.2). Иными словами, проведение упомянутых процессов характерно совмещением *сорбции* и *химических превращений*. При этом результирующая скорость таких процессов в общем случае зависит как от интенсивности массопереноса в газообразной и жидкой фазах, так и от скорости протекания химических реакций.

Примерами *реакционно-абсорбционного процесса*\* могут служить: выделение диоксида углерода из газовых смесей с использованием в качестве реагентов водных растворов щелочей или карбоната натрия, а также очистка газовых смесей от сероводорода водными растворами солей натрия и калия. Данный совмещенный процесс используется также в технологии органического синтеза для выделения различных компонентов из органических смесей; например, бутadiен-1,3 выделяют из его смеси с бутиленами с помощью растворов солей аммония, а этилен извлекают из этан-этиленовых фракций с использованием серной кислоты.

При переработке многих продуктов (особенно минерального сырья) часто используют процесс *химического растворения*\*\* (*выщелачивания*). Здесь исходное сырье обрабатывают различными реагентами (например, минеральными кислотами или щелочами). В результате образуется химическое соединение (с одним из компонентов разделяемой смеси), которое растворяется в жидком реагенте. В дальнейшем при разложении этого соединения можно получить в достаточно чистом виде извлекаемый компонент.

*Химические* и *биохимические* процессы могут совмещаться с *обратным осмосом*, *ультрафильтрацией*, *диализом*, *электродиализом*.

\* Более детальную информацию о практическом использовании данного совмещенного процесса см., например, [9—11].

\*\* Подробнее см. [1].

зом и другими мембранными процессами. При этом продукты химического взаимодействия или биохимического синтеза выводят из реакционной зоны через полупроницаемые перегородки (мембраны). Как правило, такие процессы отличаются высокой селективностью. Заметим: они являются основой жизнедеятельности организмов.

В биореакторах (ферментаторах) *биохимические* процессы нередко совмещаются с абсорбцией, экстракцией, испарением, адсорбцией и другими *массообменными* процессами.

#### 24.3.2. Массообменно-массообменные процессы

Такие совмещенные процессы весьма часто используются в химической технологии для разделения различных смесей и при переработке различных продуктов. В данном случае в одном аппарате одновременно проводят несколько массообменных процессов. Совмещение массообменных процессов, как правило, позволяет существенно повысить эффективность разделения, а также снизить энергетические и другие затраты производства.

##### *Экстракционно-кристаллизационные процессы*

Данный совмещенный процесс часто называют также *экстрактивной кристаллизацией*. Сущность его заключается в добавлении к разделяемой смеси вспомогательного вещества, которое образует с разделяемой смесью жидкую гетерогенную систему. В данном случае вспомогательное вещество (экстрагент) по возможности должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- очищаемое вещество (компонент) и экстрагент должны обладать полной взаимной нерастворимостью в жидком состоянии;

- растворимость примесей в экстрагенте должна быть выше, чем в очищаемом веществе;

- температура кристаллизации экстрагента должна быть ниже температуры охлаждения на стадии кристаллизации.

Экстрактивную кристаллизацию можно осуществлять в нескольких вариантах.

Наиболее часто *экстракцию* совмещают с *массовой кристаллизацией*. При этом экстрагент диспергируют в исходной смеси перед ее охлаждением или в процессе охлаждения. В любом из этих случаев при кристаллизации образуется трехфазная система, состоящая из кристаллической фазы, маточника и экстракта. Так как растворимость примеси в экстрагенте выше, чем в маточнике, то в процессе кристаллизации она переходит из маточника в экстрагент, так что ее содержание в маточнике

падает. Это влечет за собой снижение содержания примеси в кристаллической фазе, а значит, повышение эффективности разделения. Можно сказать, что экстрагент в данном случае выполняет роль своеобразного *буфера для стока примесей*.

По окончании кристаллизации маточник и экстракт отделяют от кристаллической фазы. Далее жидкую гетерогенную смесь, состоящую из маточника и экстракта, декантируют. Отделенный экстракт направляют на регенерацию экстрагента.

Экстрактивную кристаллизацию можно проводить в колонных аппаратах при контактном способе охлаждения разделяемой смеси (см. разд. 16.5.3). При этом в качестве жидкого хладагента может выступать предварительно охлажденный экстрагент.

Если плотность экстрагента меньше, чем плотность разделяемой смеси, то его подают через сопла или перфорированный коллектор в нижнюю часть колонны, в которой хладагент (экстрагент) и разделяемая смесь движутся противотоком. При такой организации процесса разделения происходит трехфазный теплообмен. Отработанный хладагент (экстракт) отстаивается в верхней зоне кристаллизатора, откуда он непрерывно выводится на регенерацию. Образующуюся суспензию выводят из нижней части колонны.

Если же плотность экстрагента выше плотности разделяемой смеси, то его подают сверху, а разделяемую смесь — снизу колонны.

Совмещенный экстракционно-кристаллизационный процесс находит применение также при очистке веществ от примесей методами *направленной кристаллизации и зонной плавки*<sup>\*</sup>. При таком разделении система состоит из двух несмешивающихся слоев, один из которых представляет собой очищаемое вещество, а другой — раствор удаляемых примесей в экстрагенте (экстракт). В процессе разделения примесь переходит из расплава в экстрагент, в результате чего равновесные концентрации в системе "расплав—кристаллическая фаза" сдвигаются в более благоприятную для разделения сторону.

### *Сушильно-грануляционные процессы*

В разд. 19.3 отмечалось, что *гранулирование* часто совмещается с *сушкой* и *кристаллизацией*. Так, при гранулировании мелкодисперсных порошков методом окатывания производят предварительное увлажнение исходного дисперсного материала. В грануляторе мелкие частицы постепенно налипают на поверхность гранул, за счет чего и осуществляется рост гранул. Одновременно происходит их высушивание, т.е. удаление влаги из гранул.

При гранулировании растворов они обычно распыляются в псевдоожиженном слое растущих гранул. Мельчайшие капли раствора попадают на поверхность гранул, с которой растворитель испаряется за счет подвода теплоты с оживающим аген-

---

<sup>\*</sup> Подробнее см. [6].

том. В результате раствор достигает пересыщенного состояния, и начинается процесс кристаллизации, сопровождающийся ростом гранул.

Типичным примером совмещенных массообменных процессов является *вакуумная кристаллизация* веществ из растворов (см. разд.16.5.4). В данном случае в аппарате одновременно происходят два массообменных процесса: *выпаривание* легколетучего компонента и *кристаллизация* растворенного вещества. При этом пересыщение раствора достигается частично вследствие удаления растворителя (увеличение концентрации растворенного вещества), а частично — из-за понижения температуры раствора за счет уменьшения внутренней энергии системы, затрачиваемой на образование пара при его испарении в результате вакуумирования.

При разделении многих продуктов органического и нефтехимического синтеза используют *экстрактивную, автоэкстрактивную и азеотропно-экстрактивную ректификацию*. Эти процессы также можно отнести к совмещенным.

Например, при разделении азеотропных и зеотропных смесей, содержащих компоненты с относительными летучестями, близкими к единице, применяют экстрактивную или автоэкстрактивную ректификацию без подачи флегмы, но при предварительном захлаживании экстрагирующего агента\*. В верхней части колонны (выше уровня ввода исходной смеси) протекают процессы *парциальной конденсации* и *экстракции*, а в нижней части колонны наряду с этими процессами — еще и *ректификация*. Таким образом, в одной колонне совмещаются несколько массообменных процессов, что позволяет значительно сократить расход энергии на процесс разделения.

К совмещенным массообменным процессам можно также отнести некоторые мембранные процессы, например разделение жидких смесей путем испарения через мембрану.

### 24.3.3. Процессы, включающие механические или гидромеханические операции

Массообменные процессы часто совмещают с механическими и гидромеханическими. Например, полное или частичное фракционное *растворение* твердых продуктов совмещают с *дроблением*. Такое совмещение существенно ускоряет процесс растворения, а при фракционном растворении оно позволяет заметно увеличить степень извлечения целевых компонентов из исходного сырья.

В одном аппарате могут одновременно происходить два разных механических или гидромеханических процесса. Так, в не-

---

\* Подробнее см. [10, 11].

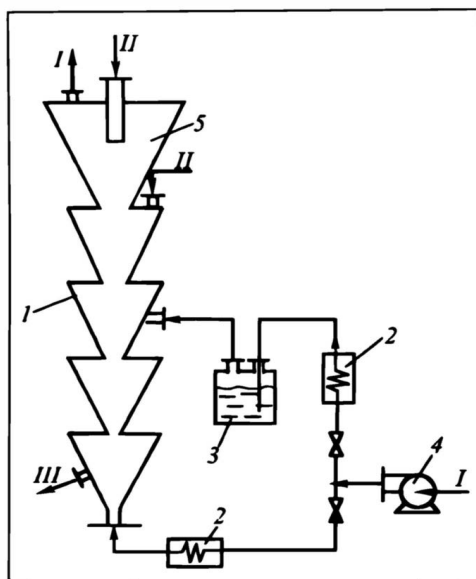


Рис.24.15. Схема установки для одновременной грануляции порошка и классификации гранул в псевдоожиженном слое:

1 — гранулятор, 2 — калориферы, 3 — увлажнитель, 4 — воздуходувка, 5 — сепарационная зона;

I — воздух, II — порошок, III — гранулы

которых размольных машинах проводят одновременно процессы *измельчения* и *классификации* (сортировки) измельченных дисперсных материалов (см. разд. 22.4.1).

В качестве конкретного примера рассмотрим совмещение процессов *гранулирования* и *классификации*, позволяющее получать гранулируемый продукт с частицами заданного размера (см. разд. 23.4.4).

Гранулятор-классификатор (рис. 24.15) представляет собой аппарат, составленный из нескольких последовательно расположенных конических рабочих секций и верхней сепарационной секции, снабженной улавливающими устройствами (на рисунке не показаны). Рабочие секции имеют разные сечения в устье конусов, нарастающие снизу вверх.

Тонкоизмельченный порошок II сухого или предварительно увлажненного препарата, иногда с добавкой клеящего ингредиента, дозируется питателем сверху или в одну из промежуточных секций многоконусного аппарата. Воздух I подается газодувкой 4 через калорифер 2 в нижнюю часть колонны и через увлажнитель 3 в одну из промежуточных секций, отделяется от взвеси в сепарационной зоне 5 и выбрасывается в атмосферу. При псевдоожижении порошка в секциях происходит его гранулирование.

\* Подробнее см. [5].

Скорость воздуха выбирается с таким расчетом, чтобы исходный тонкоизмельченный *порошок* не мог попасть в нижележащие секции: порошок поддерживается воздушным потоком во взвешенном состоянии в устьях верхних секций. В то же время эта скорость недостаточна для поддержания во взвешенном состоянии образовавшихся *гранул*, которые выделяются из массы псевдоожиженного порошка и проваливаются в ниже расположенные секции. В устьях последних скорость выше (их сечение меньше), поэтому гранулы здесь поддерживаются во взвешенном состоянии, пока их размер вследствие продолжающегося гранулирования не достигнет величины, достаточной для преодоления сопротивления воздушного потока в устье данной секции. Укрупненные частицы проваливаются в следующую секцию и т.д. В результате, в каждой секции концентрируются частицы более или менее узкой фракции, причем размер гранул нарастает от верхней секции к нижней. Из различных секций может осуществляться одновременный отбор отдельных узких фракций гранул *III*.

В нижних секциях происходит подсушка полученных гранул, в результате уменьшается их склонность к слипанию, улучшаются сыпучие свойства гранулированного материала.

Гранулы, полученные в таком аппарате, являются однородными по размерам в сравнении с продуктом, получаемым в периодическом и односекционном грануляторах. Дело в том, что в этих аппаратах в ходе гранулирования образовавшиеся гранулы требуемого размера *своевременно не выводятся* из гранулятора и продолжают увеличиваться в размере (одновременно с образованием мелких гранул).

## ЛИТЕРАТУРА к главе 24

1. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
2. Вольфович С.И., Егоров А.П., Роговин З.А. и др. Общая химическая технология. т. I. М.—Л.: Госхимиздат, 1952. 632 с.
3. Вольфович С.И. Роговин З.А., Руденко Ю.П. и др. Общая химическая технология. т. II. М.: Госхимиздат, 1959. 848 с.
4. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
5. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. М.: Химия, 1967. 664 с.
6. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
7. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия, 1986. 272 с.
8. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1976. 224 с.
9. Рамм В.Н. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
10. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 420 с.
11. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 431 с.

## ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНИКОВ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ ПАХТ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

Ниже представлен перечень изданных на русском языке *вузовских учебных курсов* по Процессам и аппаратам химической технологии и ближайшим отраслям науки и производства, использующим методы этой технологии (независимо от ссылок на них в настоящем учебнике). В перечне также содержатся издания, формально не относящиеся к курсу ПАХТ, но фактически излагающие основные его проблемы.

В перечень включены только учебники, претендующие на охват *всего* курса ПАХТ. Некоторые учебники, относящиеся к *отдельным* процессам (технологическим приемам), входящим в данный курс, приведены в списках литературы к конкретным главам.

Учебники приводятся в алфавитном порядке – по фамилиям первых авторов. При наличии нескольких изданий какого-либо учебника приводится одно из них.

*Авербух Я.Д., Заостровский П.Ф., Матусевич Л.Н.* Процессы и аппараты химической технологии. Курс лекций. Ч. I/Под ред. К.Н. Шабалина. Свердловск: Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова, 1969. 306 с.

*Авербух Я.Д., Заостровский П.Ф., Матусевич Л.Н.* Процессы и аппараты химической технологии. Курс лекций. Ч. II/Под ред. К.Н. Шабалина. Свердловск: Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова, 1973. 427 с.

*Батунер Л.М.* Процессы и аппараты органического синтеза и биохимической технологии. М.-Л.: Химия, 1966. 520 с.

*Бенедек П., Ласло А.* Научные основы химической технологии: Пер. с венг./Под ред. П.Г. Романкова, М.И. Курочкиной. Л.: Химия, 1970. 376 с.

*Беннет К.О., Майерс Дж.* Гидродинамика, теплообмен и массообмен: Пер. с англ./ Под ред. Н.И. Гельперина, И.А. Чарного. М.: Недра, 1966. 726 с.

*Берд Р., Стюарт В., Лайфут Е.* Явления переноса: Пер. с англ./Под ред. Н.М. Жаворонкова, В.А. Малосова. М.: Химия, 1974. 688 с.

*Бэдджер В., Мак-Кэб В.* Основные процессы и аппараты химических производств. М.-Л.: ОНТИ-Госхимиздат, 1933. 476 с.

*Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. В двух томах. 812 с.

*Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. 768 с. (ч. 1, 400 с.; ч. 2, 368 с.)

*Касаткин А.Г., Плановский А.Н.* Процессы и аппараты промышленности органического синтеза. Ч. I. М.-Л.: ГОНТИ-Ред. хим. лит., 1939. 492 с.

*Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1955. 756 с.

*Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.

*Коган В.Б.* Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: Химия, 1977. 592 с.

*Кривошеев Н.П.* Основы производств химической технологии. Минск: Вышэйшая школа, 1972. 304 с.

*Макарынь К.И.* Краткий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т. I. М.: Московский инженерно-экономический институт им. С. Орджоникидзе, 1959. 228 с.

*Макарынь К.И.* Краткий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т. II. М.: Московский инженерно-экономический институт им. С. Орджоникидзе, 1960. 346 с.

*Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 494 с.

*Скобло А.И., Трегубова И.А., Егоров Н.Н.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1962. 652 с.

*Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1982. 584 с.

*Фокин Л.Ф.* Методы и орудия химической технологии. Ч. I. П.-М.: Госиздат, 1923. 295 с.

*Фокин Л.Ф.* Методы и орудия химической технологии. Ч. II. П.-М.: Госиздат, 1925. 540 с.

*Циборовский Я.* Процессы химической технологии: Пер. с польск./Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1958. 932 с.

*Циборовский Я.* Основы процессов химической технологии: Пер. с польск./Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Госхимиздат, 1967. 720 с.

### Издания последних лет

*Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И. и др.* Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. 725 с.

*Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ЁЁ Медиа, 2012, 752 с. Репринт издания 1973 г.

*Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 2011, 1230 с.

*Фролов В.Ф.* Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». СПб.: Химиздат, 2008, 608 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно белое тело 510
- Абсолютно черное тело 510 сл.
- Абсорбент(ы) 907
  - относительная теплоемкость 939
  - регенерированный 910
  - требования к ним 909
- Абсорбер(ы)
  - барботажные 917, 918
  - Вентури 921
  - высота 932–35
  - гидравлическое сопротивление 964–67
  - каскадный 913
  - классификация 912
  - конструкции 911–21
  - насадочные 912, 914–17, 933, 966
  - плочные 912–14, 933, 966
  - полощный 912, 913
  - распылительные 920–21
  - расчет 928,37
  - со ступенчатым контактом фаз 935, 964–66
  - трубчатые 913, 966
  - форсуночные 920
  - эмульгационный 920
- Абсорбционно-десорбционная установка 910
- Абсорбция 907–68
  - коэффициент ускорения 947
  - летучим поглотителем 951–58
  - многокомпонентной смеси 934–44
  - неизотермическая 938–43
  - с рециркуляцией рабочих потоков 935–38
  - теплота 939
  - фазовое равновесие 922–27
- Абсорбция
  - физическая 907, 922–25
  - с химической реакцией *см.* Хемосорбция
- Аддитивность 51
- Адиабата 326
- Адсорбат 1157
- Адсорбенты 1157–1160
  - гранулированные *см.* Иониты
  - регенерация 1158
  - требования к ним 1158
- Адсорбер(ы) (десорберы, активаторы) 1167–75
  - с движущимся слоем сорбента 1127–73
  - с неподвижным слоем сорбента 1174
  - непрерывного действия 1167–73
  - полунепрерывного действия 1174
  - с псевдооживленным слоем 1167–71
  - расчет 1177–87
  - ступенчато-противоточный 1184–87
- Адсорбтив 1157
- Адсорбция 1157–1212
  - в движущемся слое сорбента 1187–90
  - идеальная 1192–1194, 1199–1201
  - механизм 1161–63
  - в неподвижном слое сорбента 1191–1212
  - непрерывная 1176–90
  - периодическая 1174
  - полунепрерывная 1191–1212
  - противоточная 1187–90
  - в псевдооживленном слое 1176–86
  - равновесие 1163–67
  - реальная 1195–99, 1201

- Адсорбция 1157–1212
  - технологический расчет 1175
  - физическая 1161–62, 1165
  - химическая 1727
- Азеотропные смеси 982
  - разделение 1704, 1712
- Азеотропообразующие смеси 982, 1066
- Активные (активированные) угли 1159
- Алюмогели 1159
- Амортизационные затраты 173
- Аморфные вещества 1308
- Анизотропная среда 49, 95
- Ансамбль частиц 151
- Антагонизм свойств 51, 52
- Аппараты ХТ 38
  - барботажные 746–47
  - воздушного охлаждения (АВО) 1583
  - выпарные см. Выпарные аппараты
  - высота 816
  - диспергирующие 746–47
  - насадочные 745
  - перекрестное соединение 851–62
  - плочные 745–46
  - полочные 745–46
  - поперечное сечение 815
  - пропускная способность 825–27
  - размеры 814–17
  - со ступенчатым противотоком 834
  - сл. цепи (сети) 830 сл.
- Атермичные тела 510
- Аэросуспензия 1668
- Байпас 801, 803
- Балансы (материальный, тепловой, энергетический и др.) 55–60, 547
  - временной интервал 56, 57
  - пространственный контур 56, 57
  - составление 56–58, 547
  - составляющие (Приход, Уход, Источник, Сток, Накопление) 56
  - уравнения 55 сл.
- Барботаж 441–43, 912
- Бародиффузия 773
- Безразмерные
  - величины 44
  - комплексы 100–01
  - числа 105
- Биения 402
- Биода 1139
- Бинодаль 1139
- Брызгоуловители 671, 732
- Бураты 1660
- Вакуумирование 368–75
  - время 374–75
  - глубокое 373
- Вакуум-кристаллизаторы 1336–67
- Вакуумметр 123
- Вакуум-насосы (ВН) 324, 356–59, 368–74
  - водокольцевые 358
  - глубокого вакуума 372–74
  - диффузионные 373
  - индикаторная диаграмма 370
  - поршневые 369–72
  - специальные 372–73
- Вакуум-сушильный шкаф 1225–26
- Вакуум-фильтр барабанный 417–18, 426–27
- Валковый пресс 1485, 1505
- Величина(ы)
  - безразмерные 44
  - интенсивные 50, 51
  - распределенная 50
  - сосредоточенная 49
  - удельные 51
  - экстенсивные 50
- Вентиль
  - дрессельный 1556–57
  - игольчатый 1584
- Вентиляторы центробежные 324, 359, 366–67
- Вентиляционные потери 403
- Вентури абсорберы 921
- Виброаэросушилка 1222
- Виброгранулятор 1484
- Влага
  - адиабатное испарение 1241–42
  - концентрация в воздухе 1230–33
  - свободная 1286
  - связанная 1286
- Влагоотделители (сепараторы) 344
- Влагосодержание 1232
- Влажность
  - абсолютная 1230–31
  - относительная 1231
- Возгонка твердой фазы см. Сублимация
- Воздух влажный
  - диаграммы 1237–39
  - относительная энтальпия 1235
  - относительный удельный объем 1234
  - свойства 1230–39
- Воздух жидкий, разделение на  $N_2$  и  $O_2$ , агрегат 1612–17
- Воздушные колпаки 285–88
- Волна концентрационная 1194

- Вращение вокруг оси
  - вертикальной 126–28
  - горизонтальной 128–29
- Вредное пространство 338, 355
- Время
  - защитного действия 1192, 1198
  - потерянное 1202, 1208–10
  - пребывания 609, 618, 621, 624–26, 629, 633, 638
  - проскока 1192
  - среднее 621–22, 647
- Выпаривание 667–735
  - дифференциальное 690
  - непрерывное 693–703
  - периодическое 686–93
  - полунепрерывное 690
  - физико-химические основы 675–83
- Выпарные аппараты 675
  - вакуумные 696–702
  - с вынесенной зоной кипения 673
  - емкостные 675
  - классификация 669–70
  - конструкции 671–75
  - контактного типа 675
  - многокорпусные 703–16
  - непрерывного действия 693–703
  - периодического действия 685–93
  - плочные 672, 674, 727–30
  - с погружной горелкой 675
  - сепарационное пространство 730–32
  - схема расчетная 683–84
  - с тепловым насосом 716–27
  - с циркуляцией раствора 671–74
  - принудительной 673–74
  - чистка 673
- Высота *см.* Напор
- Выщелачивание (частичное растворение) 1393
  - аппаратура 1398–1402
  - с инертным компонентом 1419–26
  - многоступенчатое (перекрестное) 1422–23
  - с непрерывным контактом фаз 1426, 1432–34
  - перекрестное 1422–23
  - в потоке растворителя 1430–32
  - противоточное 1423, 1432–34
  - равновесие 1420
- ВЭТС 851
- Вязкость 83
  - динамическая 62
  - кажушаяся (неньютоновских жидкостей) 191
- Вязкость 83
  - кинематическая 62
  - турбулентная 154
- Газ(ы)
  - барботаж 441–43
  - идеальные 49
  - коэффициент сжимаемости 329
  - неконденсирующиеся 697
  - обеспыливание *см.* Обеспыливание газов
  - ожигание дросселированием 1596–1601
  - осушка 1170
  - сжатие 323 *сл.*
  - степень черноты 517
- Газгольдеры 1616
- Газлифт (эрлифт) 262, 265, 314–15, 317, 320–21, 1397
- Газ-носитель 907
- Газовзвесь 404
- Газовые пузыри, образование и движение 241–46
- Газодувка 324, 359
- Газопровод. расчет 179–82
- Газосодержание 247, 314
- Гетероазеотроп 1066
- Гигроскопичность 1470
- Гидравлика 119–260
  - дисперсных систем 213–55
  - сплошных сред 119–213
- Гидравлические потери 138
- Гидравлический
  - радиус живого сечения 139–40
  - удар 182–85
- Гидравлическое сопротивление движущегося слоя 223
  - двухфазных систем 256
  - коэффициент 141, 159–62, 490
  - местное 163–65
  - неподвижного слоя 217
  - пневмотранспорта 250–55
  - псевдоожиганного слоя 228–30
  - суммарное 169
  - эквивалентная длина 164
- Гидродинамика 132–257
  - внешняя задача 133, 219–20
  - внутренняя задача 133, 220
  - смешанная задача 246
  - уравнение дифференциальное 83

- Гидростатика 119–132  
уравнения 10, 121, 164
- Гидроциклоны 412
- Гиперсорбция 1171
- Гомоазеотроп 1066
- Граничные условия (ГУ) 98, 99, 575–76  
классификация 98, 99  
Стефана 1334
- Гранулирование 1469–1518  
агломерацией порошков 1476, 1479, 1496  
аппаратура 1478–90  
безретурное 1500–02  
десублимацией 1477  
классификация 1474–77  
кристаллизацией капель расплава 1475, 1486–89, 1510–15  
материальные и тепловые балансы 1491–93, 1508–10  
окачиванием 1479, 1496  
из паровой фазы 1515  
порошков 1477, 1490–1507  
в потоке хладагента 1475, 1486  
прессованием 1476, 1485, 1504–07  
расплавов 1477, 1486–89, 1508–15  
из растворов 1477, 1515  
с ретуром 1502  
с теплоносителем 1477  
технологическая схема 1478  
формованием 1476, 1485, 1507
- Гранулометрический анализ 1658
- Гранулирование, кинетика 1496–1503
- Гранулы 1469  
капсулирование 1516–18  
механизмы взаимодействия частиц в них 1472–74  
свойства 1469–70  
– роста 1497  
слеживаемость 1470  
стадии 1470–71  
структурирование 1471  
формование 1470–71
- Гранулятор(ы)  
барабанные 1480  
емкостные 1488  
колонные 1488  
ленточный 1481  
с псевдооживленным слоем 1482–83  
ротационные статистические 1487  
скоростной 1484  
тарельчатый 1481  
с фонтанирующим слоем 1483
- Грануляционная башня 1489
- Грохот(ы) 1657–63  
барабанный 1660–61  
вибрационный 1662–63
- Грохот(ы)  
гирационный 1662–63  
горизонтальные 1663–64  
многогранные (бураты) 1660  
качающиеся 1661–62  
наклонный 1661  
неподвижный 1661  
устройство 1660–63
- Грохочение 1657–67  
расчет 1663–66  
способы 1659–60
- Давление 54  
атмосферное 123  
на боковые стенки сосуда 130–31  
внешнее 122  
гидростатическое 122, 131  
на дно сосуда 130  
закон распределения 121  
избыточное 123  
критическое 522  
локальное 54  
осмотическое 1527  
при относительном покое 124–29  
в покоящемся сосуде 122–23  
полное 122  
силы 79  
среднее 54  
ударное 182 сл.  
центр 131
- Движущая сила  
гидродинамическая *см.* Напор массообмена средняя 805–17  
– при идеальном перемешивании 807  
– при противотоке фаз 811  
– при прямотоке фаз 809  
теплообмена 545 *см. также* Температурный напор
- Движущийся слой (ДС) 214, 222–24
- Двухфазные потоки 246–55 *см. также* Массообмен
- Дельта-функция Дирака 625
- Депрессия  
гидравлическая 699  
температурная 677
- Десорбирующий агент 959
- расход 960

- Десорбция 907, 959–67 см. также Сушка твердых материалов методы 960–61 расчет 961–64
- Десублимат 1442–43 плавление 1468
- Десублиматор(ы) (твердофазные конденсаторы) 1450 емкостные 1450 объемные 1450–52 поверхностные 1450, 1452, 1454–55 скребковый 1453
- Десублимация 1435 сл. аппаратура 1448–57 вакуумная 1449–50 с инертным газом-носителем 1444–45 кинетика 1441 методы 1444–47 механизм 1442 объемная 1444–47 на охлаждаемых поверхностях 1443 поверхностная 1443 применение 1435 равновесия диаграммы 1439 расчет 1463–68 физико-химические основы 1436–40 фракционная 1446
- Детандер(ы) 1556, 1584 адиабатический КПД 1588 поршневые 1584, 158, 1602–05, 1611 центробежные (турбо-) см. Турбо-детандеры
- Дефлегматор 1015
- Дефлегмация 1015
- Джоуль 42
- Диализ 1526
- Динамический свод 22
- Диатермичное тело 510
- Дискретная фаза 213
- Диспергаторы 1486–87
- Диспергирование жидкостей и газов 461–67 при истечении из отверстий 465–67 механическое 462–64 режимы 465–66
- Дисперсионная (сплошная) среда 213, 1103
- Дисперсия 438
- Дисперсная (диспегуруемая) фаза 213, 1103 задержка 247, 25 размер частиц 241–44 скорость движения в сплошной среде 244–46
- Дисперсные материалы, свойства 1490
- Дисперсные системы с твердой фазой 214–16
- Диссипация энергии 462
- Дистиллят 990, 1013
- Дистилляционный куб 989
- Дистилляция 969–70, 988–1010 взаимно нерастворимых компонентов 1007–08 гидродинамическая 1686 с дефлегмацией 1006 многократная 1008 молекулярная 1002–05 однократная 996–99 полунепрерывная 1005–06 постепенная 990–95, 1006 простая 990 расчет 990–96 в токе инертного газа 999–1002 фракционированная 996
- Диффузия 89, 770 внешняя 871 внутренняя 871 облегченная 1529
- Диффузор 720–21, 723–24
- Допустимая погрешность 44
- Дробилка(и) валковые (ВД) 1634–39 гладковалковая 1635, 1637 щековые 1626–33
- Дросселирование 1557, 1585–88
- Друк-фильтр 415–16
- Единицы измерения 41–43
- Живое сечение потока 139, 140
- Жидкость(и) абсолютно несжимаемая 48 бингамовские 193, 195–98 вязкоупругие 195 вязкоэластичные 195 дилатантные 194, 199–202 диспергирование 461–67

- идеальная 48
- истечение *см.* Истечение жидкости
- кипение 502–06
- коэффициент сжимаемости 184
- неньютоновские 190–202
- ньютоновские 146 сл., 193, 195
- орошающая 915
- осветленные 378
- псевдопластичные 194, 199–202
- реальные 48
- режимы течения *см.* Режимы течения
- реопектантные 195
- реопектические 195
- Жидкость(и)**
  - средства перемещения 261 сл., *см. также* Насосы
  - тиксотропные 195
- Жидкофазные мостики** 1473
- Задача(и) переноса**
  - балансовая 571–72
  - внешняя 576
  - внутренняя 576
  - диффузионная 947
  - кинетическая 946
  - обратные 170
  - поверхностная 569, 571 сл.
  - поточные 570 сл., 586
  - прямые 170
  - смешанные 571 сл., 585, 586, 947
- Задачи**
  - проектирования 41, 167
  - эксплуатационные 41, 167
- Закон “1/7”** 159
- Закон(ы)**
  - Архимеда 55
  - Генри 924, 973
  - Гаука 183
  - Дарси 66
  - Коновалова 975, 983
  - Ньютона 66, 488
  - Ома 66
  - Паскаля 123
  - природы 45
  - пропорциональности 308–09
  - Паузея 66
  - Рауля 973, 975, 979 сл.
  - сообщающихся сосудов 124
  - стенки 157
  - Стефана-Больцмана 477, 510
  - термодинамики 326
  - турбулентного течения 151–62
  - Фика 63, 66, 488, 770
  - Фурье 63, 66, 477, 488
- Зародышеобразование 1325–29
- Затравка 1500
- Затраты 173
- Захлебывание 745, 931, 966
- Зеркальное тело 510
- Зона(ы)
  - буферная 157
  - водоворотная 163
  - застойные 641–42
- Зонная плавка 1384–85
- Идеальное вытеснение** 49, 609, 611, 638
  - влияние на химическую реакцию 615
- Идеальное вытеснение**
  - время пребывания 247, 618–21
  - коэффициент массопередачи 821–24
  - кривые отклика 620, 627
  - расчет массообмена 808–13
  - результатирующий эффект 621
- Идеальное перемешивание** 49–50, 638
  - влияние на химическую реакцию 615
  - время пребывания 247, 621–28
  - коэффициент массопередачи 818 сл.
  - кривые отклика 623, 627, 629
  - расчет массообмена 806 сл.
  - результатирующий эффект 624–26
- Излучение тепловое** 509–16
  - абсолютно черного тела 477
  - газов 516
  - поверхностей 511–14
  - поток 510–12
  - экранирование 515–16
  - эффективное 512
- Измельчение твердых материалов** 1619–54
  - затраты энергии 1621–23
  - крупное 1625 сл.
  - мелкое 1639 сл.
  - способы 1620
- Изобара** 976
- Изолиния** 60
- Изоляция тепловая** 541–43
  - толщина 542–43

- Изоповерхность 60
- Изотерма 326, 975
  - абсорбции 923
  - растворимости 1139
  - сорбции 1164
- Изотропная среда 49
- Инвариантность системы 763
- Индикатор 618
- Инерт 766, 907
- Инерционные потери 290–93
- Инжекторы 266, 316, 719, 721
- КПД 722–24
- Инкрустация поверхности теплообмена 673
- Интеграл ошибок 1334
- Иониты 1160, 1470
- Испарение
  - влаги адиабатное 1241–43
  - твердой фазы *см.* Сублимация
- Испарители
  - адиабатные 727
  - барабанные 1583
  - вертикальнотрубные 1583
  - кожухотрубные 1584
  - многоступенчатые 727
  - плочные 672, 674–75
  - роторные 672, 674–75
- Истечение 202
  - газа 202–13
  - жидкости 202–09
- Истирание 1620–21
- Кавитация 271, 313
- Калорифер 1245
- Камера пылесадительная 391
- Капитальные затраты 173
- Капли 241–46
  - диаметр отрывной 242–43
  - при диспергировании 464
  - размеры 241–44
  - частота отрыва 244
  - шейка 242
- Капсулирование 1516–18
- Квазистационарность 40
- Кипение жидкости 502–06
- Кипятильники 990, 1014, 1018
- Кипящий слой 225–26 *см. также*
  - Псевдоожиженный слой
- Кирпичева гипотеза 1621
- Классификатор(ы) (сепараторы)
  - барабанные 1692
  - воздушный 1676, 1680–83
  - гидравлический 1677
  - горизонтальный 1691
  - инерционные 1679–80
  - магнитные 1694–95
  - МИТХТ 1676–77
  - непрерывного действия 1675
  - с отвеиванием 1681
  - пневматические 1675–76, 1679–80
  - расчет 1683
  - фрикционные 1683
- Классификация (сепарация) зернистых материалов 1655–96
  - грохочением 1656–67
  - гидравлическая 1656, 1673–79
  - назначение 1655
  - пневматическая 1656, 1673–79
  - в поле инерционных сил 1679–83
  - сил тяжести 1675–79, 1684
  - в псевдоожиженном слое 1685–91
  - резинотканевых смесей 1676
  - в тяжелых средах 1667–73
  - электромагнитная 1694–96
- КФ-Классификация 739, 740
- Колонна(ы) ректификационная(ые)
  - барботажные 1016
  - насадочные 1017
  - отгонная часть 1022, 1028–30, 1051–54, 1089–92, 1098–1100
  - плочные 1017
  - полная 1092, 1093
  - укрепляющая часть 1022–28, 1046–51, 1085–89, 1095–98
- Колонны экстракционные 1108 *сл. см также* Экстракторы
  - с вибрирующими перфорированными тарелками 1111–12
  - с вращающимися мешалками 1109
  - насадочные 1108–09
  - без подвода внешней энергии 1008–09
  - с подводом внешней энергии 1109–13
  - пульсационные 1110
  - распылительные 1108–09
  - секционированные 1114
  - ситчатые 1110, 1114
  - со ступенчатым контактом фаз 1113–14
- Колосники 1657
- Компрессор(ы) 323 *сл.*
  - водокольцевые 358
  - с водосборником 359

- воздушный 1592
- двухроторный 367–68
- динамические 325, 328, 359, 367–67 *см. также* Турбокомпрессоры
- классификация 324–25
- коловратные 1583
- КПД 329–30
- линзовые 524
- объемного действия 325, 328, 337, 356–59
- осевые 325
- пластинчатые 365–57
- поршневые 324–25, 330–31, 1583, 1611
- применение 368
- ротационные 325, 356–57
- мокрые 358
- специальные 324
- степень сжатия, оптимизация 324–51
- струйные 325
- термохимические 1576
- центробежные *см.* Турбокомпрессоры
- Конвекция** 475
  - вынужденная 88, 475, 490–91, 508
  - естественная 475, 491–94, 508
- Конденсат** 990
- Конденсатоотводчик** 502
- Конденсаторы** 1014, 1018
  - поверхностные 697
  - смешения 697–702
- Конденсация** 496
  - капиллярная 1162, 116
  - парциальная 988–90, 999, 1006–09
  - пленочная 496–502
  - твердофазная *см.* Десублимация
  - частичная *см.* Десублимация
  - фракционная
- Кондукция** *см.* Теплопроводность
- Конода** 763, 1139
- Концентрационная волна** 1194, 1196–97
- Концентрация(и)** 750–59
  - абсолютные 71, 970
  - истинная 251–52
  - массовые 675, 752–53
  - номинальная твердой фазы 251
  - объемные 754
  - относительные 752–55
  - пересчет 752–55
  - проскоковая 1192
  - сопряженные 793, 1055
- Концепция прилипания** 98
- Координаты**
  - декартовые 76, 77
  - сферические 94
  - цилиндрические 76, 77, 92
- Коэффициент(ы)**
  - внутреннего трения 141, 1490
  - гидравлического сопротивления 141, 159–62, 490
  - динамической вязкости 62
  - диффузии 63, 770, 772
  - захвата маточника 1348
  - защитного действия слоя сорбента 1201, 1203 *сл.*
  - избытка воздуха 1281
  - извилистости 218
  - инжекции 316, 719–24
  - использования насадки 597–98
  - истечения из отверстия 466
  - лобового сопротивления 234, 453
  - массоотдачи 65, 490, 775, 778, 874
  - массопередачи 785–87
  - массопроводности 770
  - местного сопротивления 163
  - незнания 33, 72, 829–30
  - объемного сопротивления 493
  - отражения 510
  - пластической вязкости 193
  - поверхностного напряжения 54
  - поглощения 510
  - подачи (насосов) 273, 281
  - полезного действия *см.* КПД
  - продольного перемешивания 634 *сл.*
  - проницаемости 1522
  - пропускания 510
  - разделения 978, 1003
  - распределения 767
  - расхода (при истечении жидкости) 204
  - рециркуляции 802, 1502
  - рядности (для пучков труб) 501, 519
  - сжатия (сужения) струи 204–05
  - сжимаемости 184, 329
  - теплоотдачи 43, 65, 486, 505, 508–09
  - излучением 514
  - теплопередачи 528–35
  - при параллельном переносе 534–35

- при последовательном переносе 1329–34
- теплопроводности 43, 63
- ускорения абсорбции 947
- холодильный 1555
- воздушного цикла 1564
- приведенный 1577
- эффективности разделения 1348
- КПД** (коэффициент полезного действия)
  - адиабатический 329
  - гидравлический 274, 300
  - изотермический 329
  - механический 274
  - объемный (компрессоров) 339–40
  - передачи 274
- Кривые**
  - гранулометрического состава 381–82
  - отклика *см.* Отклик
  - охлаждения расплавов 1311
  - псевдооживления 227, 228
  - равновесия 922
  - растворимости 1317, 1404–05
  - сушки 1285–86
- Криогенные установки** 1456
- Кристаллизатор(ы)** 1342
  - барабанные 1343, 1370, 1373
  - с внешним охлаждением 1352 *сл.*
  - с выносной греющей камерой 1366
  - выпарной 1365–66
  - дисковые 1344, 1354
  - емкостные 1352–53, 1356, 1362
  - колонные 1362, 1363
  - поршневой 1373
  - пульсационный 1373
  - распылительный 1363
  - ступенчатые 1372 *сл.*
  - трубчатые 1353, 1370
  - циркуляционные 1355, 1366
  - шнековый 1372, 1373
- Кристаллизация** 1307 *см. также*
  - Фракционная кристаллизация
  - аддуктивная 1725
  - бинарных смесей 1313–17, 1337–38
  - вакуумная 1365, 1368
  - выпарная 1365, 1368
  - кинетика 1324–38
  - контактная 1360–62
  - массовая 1338, 1352–64
  - многокомпонентных смесей 1337–38
  - многоступенчатая 1372 *сл.*
  - направленная 1338, 1347, 1382–83
  - с образованием химических соединений 1314, 1316, 1317
  - однокомпонентных веществ 1311–13
  - особенности 1308–11
  - на охлаждаемых поверхностях 1369–71
  - из паровой фазы 1307 *см. также*
  - Десублимация
  - применение 1307
  - противоточная 1372–77
  - расплавов 1332–37
  - из растворов 1317, 1324
  - скорость 1335
  - тройных систем 1317–24
  - фазовое равновесие 1311–24
  - фракционная *см.* Фракционная
  - кристаллизация
  - фронт 1329, 1332
  - с частичной отгонкой растворителя 1365–69
  - экстрактивная 1713–16
- Кристаллы** (кристаллические вещества) 1308
  - жидкие 1308
  - зарождение 1325–29
  - прессование 1346
  - рост 1329–32
  - форма 1338–40
- Критерии** *см. также* Числа
  - Архимеда 231, 381, 492
  - Био 113–14, 576
  - Вебера 245, 462
  - вырождение 109
  - гомохронности 104
  - Грасгофа 493–94
  - Льюиса 777
  - Нуссельта 113–14, 487, 491, 494
  - оценки 1700
  - Пекле, диффузионный 111
  - продольного перемешивания 636
  - тепловой 111
  - эффективный 636
  - подобия 105 *сл.*
  - Прандтля 112, 491, 494
  - разделения 886–87

- Рейнольдса 108–09, 112, 231, 234, 491, 547  
 Стантона 489–91  
 Фика 111, 879, 1298  
 Фруда 108, 457  
 Фурье 110, 112, 879, 1298  
 Шервуда 113, 490, 496, 775  
 Шмидта 112, 490  
 Эйлера 107, 112, 457  
 Кубовой остаток 990, 1013
- Ламинарное течение, законы 146–51, 186  
 Лапласиан 91, 92  
 Летучесть относительная 978, 980, 1003  
 Лимитирующая стадии 567–74  
   при массопереносе 828  
   при параллельном теплопереносе 573–74  
   при последовательном теплопереносе 567 сл.
- Линеаризация 46  
 Линии  
   ликвидуса 1315  
   равновесия 764, 922, 926  
   рафинатов 1140  
   результатирующего разделения 1153  
   солидуса 1315  
   тарелки питания 1041  
   тока 132–33  
   экстрактов 1140
- Лопаст  
   мешалок 456–59  
   роторных смесителей 460
- Макрокапсулирование 1517  
 Макропоры 1159  
 Манометр 123  
 Масса 52  
 Массообмен (массообменные процессы) 39, 735, 769  
   движущая сила *см.* Движущая сила массообмена  
   классификация 736–42  
   между жидкостью (газом) и твердыми телами *см.* Выщелачивание (Адсорбция)  
   – твердыми телами 871  
   с нелинейными балансами 868–70  
   нестационарный 769–70, 877  
   поверхность 737  
   в псевдооживленном слое 875–77
- рабочая область 765  
 сопряженный 1705–19  
 стационарный 769–70
- Массообменные устройства 744–48  
 материальный баланс 788–90
- Массоотдача 769, 771, 773  
 уравнение 66
- Массопередача 769  
 время 1197, 1205–08  
 контактная 780–87  
 уравнение 781
- Массоперенос 735 сл., 768  
 виды 770–71  
   внешняя задача 873–77  
   внутренняя задача 877–80  
   в движущейся жидкости 86–89  
   диффузионный 769, 772–73  
   кинетика 768–78  
   конвективный 771, 773–78  
   контактный 768 сл.  
   периодический 862–65  
   полунепрерывный 862, 865–67  
   поточная задача 880–81  
   смешанные задачи 880–81  
   составляющая описания 742–44  
   уравнение 86–89  
   элементы 768
- Массопроводность 770 *см. также* Диффузия
- Масштабные преобразования 102–04
- Маточник 1103
- Межтрубное пространство 524
- Мельницы  
   барабанные (БМ) 1639–52  
   классификация 1640–41  
   коллоидные 1653–54  
   мокрого помола 1653  
   насадки 1640, 1642–45  
   шаровые 1640
- Мембранное разделение 1519–50  
 расчет 1533–42  
   с химическим взаимодействием с мембраной 1529–30  
   без химического взаимодействия 1526–29
- Мембранные ячейки  
   с идеальным вытеснением потока 1537–41  
   – перемешиванием потоков 1533–37  
   каскадные схемы 1543–50  
   конструкции 1530–33

- из полых полимерных волокон 1532–33
- применение 1520–21
- рулонного типа 1531–32
- схема 1520
- Мембраны 1519**
  - армированные 1531
  - классификация 1520
  - непористые 1520–24
  - пористые 1520–21, 1524–26
- Местное сопротивление см. Гидравлическое сопротивление**
- Метод**
  - ВЭТС 851
  - моментов 650–55
  - обобщенных переменных 71
  - подмены задачи 72
  - полуэмпирический 100
- Мешалки**
  - вязкостные диапазоны применения 446
  - лопастные 445 сл.
  - мощность 454–60
  - типы 446
- Мидилево сечение, площадь 453**
- Микрокапсулирование 1516**
- Микропоры 1159**
- Множители подобия 102 сл.**
- Модель(и) течения жидкости (структуры потоков) 618–650**
  - беспараметрическая 653
  - двухпараметрическая 643
  - диффузионная 634–39
  - идеального вытеснения см. Идеальное вытеснение
  - перемешивания см. Идеальное перемешивание
  - каскадная 629–34
  - комбинированная 643
  - однопараметрическая 639, 653
  - определение параметров 650–55
  - плёночная 185–90
  - продольного перемешивания 628–44
  - ступенчатая 629–34
  - ячеечная 629–34, 639
- Модуль сита 1658**
- Молекулярное течение 257–60**
- Момент(ы)**
  - безразмерные 651–53
  - инерции 131
  - начальные 650
- нормировка 651
- центральные 651
- Монтежю 261–62, 320–21**
- Мультициклоны 406–07**
- Напор (высота)**
  - геометрический (нивелирный) 136
  - динамический 136
  - кинетический (скоростной) 136
  - нивелирный 136
  - падение по длине трубопровода 166
  - полезный 301
  - полный 136
  - потери на участке стабилизации 151
  - потерянный 138
  - пьезометрический 123, 136
  - располагаемый 169
  - скоростной 136
  - теоретический 301
- Напряжение**
  - тепловое 477
  - трения 54, 62
  - критическое 192
- Насадка(и) массообменные 746, 915**
  - блочные 916–17
  - гидравлическое сопротивление 967
  - нерегулярная 1017
  - поверхность удельная 915
  - порозность 915
  - псевдооживленная 747, 919
  - регулярные 916, 1017
  - сетчатая 917
  - “Спрейпак” 915
  - требования к ним 915
  - хордовая 746, 916
- Насадки теплообменные 595–98**
- Насос(ы)**
  - винтовой 265, 318
  - вихревые 262, 265
  - всасывающая способность 272
  - высота всасывания, геометрическая 266
  - – предельная 271–72, 293, 313
  - – реальная 293
  - нагнетания, геометрическая 266
  - движение поршня 281–82
  - диагональные 265
  - достоинства и недостатки 317
  - классификация 262–66

- коэффициент подачи 273, 281
- полезного действия 274
- лопастные 262, 264–65, 295 сл.
- метаболический 1530
- механические 261–65
- мощность 270, 273–74
- напор 267–69
- немеханические 261–62, 265–66, 314–22
- объемные 262–65, 317–321
- осевые 297, 317, 319
- пластинчатый 263, 318
- поршневые *см.* Поршневые насосы
- производительность 267, 273, 280
  - локальная 283
  - мгновенная 283
  - регулирование 294
- пропеллерный 265, 697
- рабочая точка 289, 306, 307, 404
- реверсивный 264
- ротационный 263, 264
- струйные 262, 266, 316–17, 319, 321
- тепловой 703, 1553
- характеристики 269, 289, 304–10
- центробежные *см.* Центробежные насосы
- шестеренчатый 263, 318
- шланговый 265
- Начальные условия (НУ) 97
- Недорекупация 1595
- Неизотропная среда 49
- Неподвижный слой (НС)
  - гидродинамика 214, 217–22
  - идеальный 217
  - предел устойчивости 222
  - фиктивный 217
- Нода 763, 1139
- Нутч-фильтр 415, 416
- Ньютон 42
- Ньютоновские жидкости 146 сл., 193, 195
- Обеспыливание газов
  - в отстойных газоходах 391
  - в фильтрах 415
  - в циклонах 404–12
- Обобщенные переменные 100 сл.
  - для пограничного слоя 113
  - в уравнениях переноса 106–12
- Обогащение 1667
- Обратное перемешивание 611
- Ожижающий агент (ОА) 225
- Ожигатель (О) 1606
- Онзагера* соотношения 66, 67
- Осадок, промывка 435–36
- Осаждение твердых частиц 378–413
  - естественное 383–92, 396
  - производительность 379
  - скорость 380–81, 396
  - схема 380
  - центробежное 392–412
    - время 395, 398 сл.
    - в газах 404–412
    - в жидкостях 392–404
- Осмоз 1527
  - аномальный 1528
  - обратный 1528
- Отвешивание 1681, 1684
- Отверждение расплавов
  - в тонком слое 1343–44
  - в формах 1341–42
- Отклик (кривые отклика) 620, 623, 627, 629
  - в разных координатах 645
  - связь с функцией распределения 645
- Относительная погрешность 44
- Отсев 1659
- Отстойник(и)
  - классификатор 1675–76
    - гидравлический 1677–78
  - многополочные 390, 391
  - непрерывного действия 379, 381
    - – вертикальный 384, 387–88, 390
    - – горизонтальный 384–85, 388–89
  - очистка от осадка 390
  - периодического действия 384–87
    - – вертикальный 384–87
  - площадь 1659
- Отход 1659
- Охладители гранул *см.* Хладогент(ы)
- Охлаждаемая среда 1580, 1582
- Охлаждающая среда *см.* Хладогент(ы)
- Охлаждение
  - глубокое 1551, сл.
  - аппаратура 1610–12
  - классификация 1584–85
  - циклы 1590 сл.
  - пути 1585
  - умеренное 1553–84

– аппаратура 1582–84  
Очистка веществ сублимацией–десублимацией 1457

Лалля кольца 916

Пар

вторичный 667, 680–82  
перегретый 999, 1002

Паскаль 42

Перегонка 969

сублимационно–  
десублимационная 1457  
физико–химические основы 970–  
87

Перекрестный ток 546

Перекристаллизация 1386–91

многократная 1390  
однократная 1389  
сублимационно–  
десублимационная 1446

Перемешивание 436–60

влияние на растворение 437  
время 438  
затраты энергии 440, 453  
идеальное *см.* Идеальное переме-  
шивание  
кинетика 438–40  
механическое 441, 445–60  
обратное 611  
паст 460  
пневматическое жидкостей 441–  
43  
поперечное 610  
продольное *см.* Продольное пере-  
мешивание  
сыпучих материалов 460  
циркуляционное 441, 443–45, 612  
эффективность 437

Перенос вещества 39 *см. также* Мас-  
соперенос, Перенос субстанции  
в движущейся жидкости 86–89  
дифференциальное уравнение 88  
через мембраны 1521–26

Перенос импульса 39, 79, 377 сл.

Перенос субстанции 607 сл. *см. также*

Потоки

активный 1530  
безградиентный 99  
движущая сила 60  
законы (линеаризованные) 66  
интенсивность 60 сл.  
поперечный 607–08

продольный 607

составление балансов 56–58

уравнение 73 сл., 85 сл.

Перенос теплоты *см.* Теплоперенос

Переохлаждение при кристаллизации  
1328, 1331–02, 1340

Пермеат 1530

Плавление

однократное 1378  
последовательное 1379–80, 1381  
фракционное 1377–82

Пластичность 193

Пленка (слой)

пограничная 470  
тепловая 486

Пленочные устройства 745

Плотность 52

насыпная 215  
орошения 188, 915, 966  
распределения 624–25, 633, 638

Пневможелоб 526

Пневмотранспортные системы 250–55

Поверхностное натяжение 54

межфазное 462, 463

Поверхность(и)

межфазного контракта 874  
жидкости свободная 122, 127, 129  
уровня 121

Пограничный слой 64

диффузионный 65, 774

Погрешности расчетов 44

Подмена задачи 72

Подобие

гидродинамическое 106–10  
диффузионное 111  
в переносе разных субстанций 112  
тепловое 110, 111  
физическое 99–101

Полиморфизм 1309

Политропа 326

показатель 327

Полос диаграммы 954–55, 1019, 1054,  
1087, 1151

Помпаж 308

Пористость 215, 1470

Порозность 215, 378

критическое значение 1673  
при псевдоожигении 237–40

Порошки, свойства 1490–91

Поршневые компрессоры 330–55

влияние влаги 344  
вредное пространство 338

- двойного действия 331–32
- затраты энергии 332–37, 352–53
- КПД, объемный 339
- многоступенчатые 343–51, 353
- мощность 353
- с обводной линией 354
- охлаждение 351–52
- производительность 337–42
  - регулирование 354–55
- простого действия 331
- с ресивером 332
- степень сжатия 342–43
- требования к смазке 343
- цикл 331
- Поршневые насосы 263–64, 274–94, 318
  - с воздушными колпаками 286
  - высота всасывания 290–93
  - двойного действия 279, 284
  - диаграммы подачи 283–85
  - достоинства и недостатки 318
  - классификация 276
  - коэффициент подачи 281
  - мощность 273–74, 293
  - однократного действия 278
  - плунжерные 277–78
  - производительность 280, 283
  - простого действия 278
  - прямодействующие 277
  - скальчатые 277
  - схема 275
  - тройного действия 279, 284–85
  - характеристика 289
  - четверного действия 279, 284
  - электропроводные 277
- Потенциал(ы) 60 сл.
  - градиент 61, 62
- Поток(и) вещества 60, 61
  - двухфазные 246–55
  - живое сечение 139–40
  - при идеальном вытеснении 821–24
    - – перемешивании 819
  - с обратным перемешиванием 611
  - плотность 61, 770
  - полный 770
  - поперечная неравномерность 611
  - поршневой 609
  - при противотоке фаз 823–24
  - проходящий 1519–20
  - в процессах массопереноса 817–24
  - при притоке фаз 821–22
- стабилизация гидродинамики 150, 162
- стержневой 609
- структура 607–66
  - модели 629–44 *см. также* Модели течения жидкости
  - в модельных системах 618–28
  - в реальных системах 628–38
  - учет в расчетах 656–66
- циркуляционный направленный 612
- Поток импульса 62
- Поток тепловой *см.* Тепловой поток
- Поток энтальпии 546–50
- Правила *см. также* Законы
  - Бабо 679
  - Вревского 983
  - рычага 759–62
  - смещения 759
  - фаз 762, 972
- Предел текучести 192
- Пресс валковый 1485, 1505
- Проводимость кондуктивная 480
- Продольное перемешивание 610, 628 сл.
  - влияние на эффективность ХТП 612–17
  - в двухфазных системах 610–11
  - коэффициент 634 сл.
  - кривые отклика 629
  - модели 628–44
  - причины 611–12
  - учет в расчетах 656–66
  - экспериментальное изучение 644–55
- Пропускная способность 68, 115
  - массопереноса 791–92
    - диффузионного 772
  - теплопереноса конвективного 116
    - кондуктивного 116, 480
    - нестационарного 574
    - продольного
- Просыпь 1507
- Противоток 247, 546
- Процессы переноса
  - в анизотропных средах 95–97
  - гидромеханические 39, 377–467
  - диффузионные 39
  - интенсивность 60 сл.
  - классификация 39–41
  - массообменные *см.* Массообмен
  - механические 39

- многокомпонентные 41
- непрерывные 40
- нестационарные 40, 59, 97
- периодические 40
- полунепрерывные 40
- стационарные 40, 58, 98
- тепловые 39 *см. также* Теплоперенос
- установившиеся 40
- химические 39
- Процесс(ы) термодинамические
  - адиабатические 326–27, 330
  - изобарный 326
  - изотермический 326
  - изознтальпический 326
  - политропные 327–28
- Процессы ХТ
  - комбинированные 1697–1701
  - периодические 1699
  - последовательные 1698
  - совмещенные *см. Совмещенные процессы*
  - сопряженные *см. Сопряженные процессы*
  - холодильные 1551–84
- Прочность пластическая 1491
- Прочность статическая 1470
- Прямоток 247, 546
- Псевдоожижение
  - кривые 227–28
  - неоднородное 226, 239
  - однородное 225, 237–39
  - в поле сил тяжести 229
  - скорость витания единичной частицы 233
  - начала 222, 225, 230–32
  - уноса частиц 232–36
- Псевдоожиженное состояние, скоростной диапазон 236
- Псевдоожиженный слой (ПС) 214, 224, 508
  - вибрирующий 226
  - высокий 586
  - высота активного участка 586
  - гидродинамика 224–41
  - гидравлическое сопротивление 228–30
  - достоинства и недостатки 225
  - заторможенный 227
  - с каналообразованием 226
  - кипящий 225–26
  - классификация 225
- межфазный теплообмен в нем 583–88, 603
- поршневой 226
- предел устойчивости 225
- расширение 238
- тонкий 585–86
- фонтанирующий 241
- Псевдосублимация 1447
- Пульсации 152
- Пьезодиализ 1527
- Пьезометр 123
- Пьезометрическая высота 123, 136
- Работа
  - сжатия 328
  - рабочего тела 184
  - удельная 1590, 1592, 1595
- Рабочая линия процесса (массообмена) 793–805
  - построение 797–801
  - ректификация 1024
  - уравнения 794–96
  - для цепи из двух аппаратов 832
- Рабочее тело 472–74
  - в холодильных установках 1580–81, 1588
- Равновесие
  - бинарных смесей 979–85
  - динамическое 762
  - идеальных смесей 973–79
  - концентрированное 762–68
  - многокомпонентных систем 986–88
  - фазовое, газ – жидкость 922–27
  - газ – твердое 1163–67, 1436–40
  - жидкость – жидкость 1137–41
  - жидкость – твердое 1311–17, 1402–10
  - пар – жидкость 972–79
  - твердое – твердое 1496–1500
- Разбавитель 1103
- Раздавливание 1620–21
- Разделяющий агент 1063 сл.
- Разламывание (изгиб) 1620
- Размерность 42
- Размольные машины 1619 сл.
  - классификация 1619–21
  - схемы типовые 1623–24
  - требования к ним 1623
- Раскалывание 1620
- Расплавы
  - кристаллизаторы 1332–37

- отверждение 1341–44
- Рассолы как хладоагенты 1582
- Раствор(ы)
  - концентрирование выпариванием 667 сл.
  - массовая концентрация 675
  - свежий 667
  - температура кипения 676
  - теплоемкость 676
  - упаренный 667
- Растворение 1393–428
  - бинарной смеси в чистом растворителе 1405–07
  - с инертным компонентом 1408–09, 1419–26
  - кинетика 1410–13
  - однокомпонентного вещества в бинарном растворителе 1407–08
  - – в чистом растворителе 1403–04
  - непрерывное 1398
  - полное 1393–95, 1416–19
  - равновесия 1403, 1406, 1408
  - расчет 1416–34
  - способы 1413–16
  - сферического зерна в неподвижной жидкости 1428–30
  - схемы потоков 1415, 1420
  - теплота 1409
  - физико-химические основы 1402–10
  - фракционное 1408, 1410, 1426–28
  - химическое 1393, 1410
  - частичное 1393, 1395, 1408, 1419–26 *см. также* Выщелачивание
- Растворимость твердых тел
  - кривые 1317, 1404–05
  - критическая точка 1140
- Растворители (аппараты) 1396–1402
- Растворитель 907, 1394
  - регенерация 1395
- Растворяемое вещество 1393–94
- Расход
  - массовый 78
  - объемный 78
  - путевой 176
  - транзитный 177
- Рафинад (маточный раствор) 1103
- Рашига кольца 746, 916
- Регенератор(ы) 525–26
  - идеальный 596
  - коэффициент использования насадки 597–98
  - расчет 594–600
  - температурные кривые 595
- Режим(ы) течения жидкостей (тонких пленок) 142–45
  - автомодельный 144, 148
  - верхний 161
  - нижний 188
  - идеального вытеснения *см. Идеальное вытеснение*
  - перемешивания *см. Идеальное перемешивание*
  - ламинарный 143
  - переходный 144
  - промежуточный 144
  - турбулентный 143
- Рейнольдса*
  - установка 142, 143
  - число *см. Число Рейнольдса*
- Ректификационные колонны 1014
  - барботажные 1016
  - высота 1032–33
  - диаметр 1033–34
  - с непрерывным контактом фаз 1017
  - последовательный расчет 1030–31
  - потоки в них 1018–21
  - роторно-пленочные 1017
  - со ступенчатым контактом фаз 1016
  - тарельчатые 1016
  - тепловой расчет 1035–36, 1045–62
  - эффективность 1037–39
- Ректификация 969, 970, 1010–1100
  - азеотропная 1066, 1067–70
  - азеотрообразующей смеси в двух колоннах 1703–05
  - бинарных смесей 1021–81
  - влияние агрегатного состояния исходной смеси 1039–44
  - гидродинамическая 1687–88
  - многокомпонентных смесей 1093–1100
  - непрерывная 1021–44, 1060–63, 1082, 1084 сл.
  - периодическая 1071–82
  - с разделяющим агентом 1063–71
  - солевая 1070–71
  - статика процесса 1021–31
  - со ступенчатым контактом фаз 1046 сл.

- термическая 1017
- типовая схема 1014
- траектория 1088
- тройных смесей 1083–93
- четырёхкомпонентных смесей 1083–84
- экстрактивная 1063–66
- Рекуператоры 523, 524
- Рекуперация 1265
- Реология 192
- Ресиверы к компрессорам 341–42
- Ретур 1491
- Рецикл 801–02
- Решета 1658
- Решетки 912–16
- Риттингера* гипотеза 1621
- Самоиспарение
  - жидкости 682
  - конденсата греющего пара 725
- Самотек 261
- Связующее 1470 сл.
- Сегрегация 439, 1689
- Сепаратор(ы) 344 *см. также* Классификаторы
  - магнитные 1694–95
  - фрикционные 1692–93
  - электростатические 1695
- Сепарация 1395 *см. также* Классификация
- Сети (цепи) аппаратов 830–31 сл.
- Сжатие газов
  - адиабатическое 335
  - изотермическое 335
  - политропическое 335–37
  - степень 342–43
  - “сухое” 1558
- Сила(ы) 53
  - архимедова 55
  - Ван-дер-Ваальса 1474
  - внутреннего трения 80, 83
  - дисперсионные 1161
  - инерции 53, 81, 83
  - линейные 54
  - массовые 53, 81, 83
  - межчастичного сцепления 1472–74
  - поверхностного натяжения 54
  - поверхностные 53, 55, 79, 80
  - сдвига 54, 80
  - трения 54
- Силикагели 1159
- Симплекс 105
- Синергизм свойств 51, 52
- Система(ы)
  - гидротранспортные 250
  - единиц 41 сл.
  - международная (СИ) 42
  - конденсированные 1313
  - пневмотранспортные 250–55
  - транспортные *см.* Транспортные системы
- Сита 1658
- Скорость 52
  - абсолютная 247
  - витания частиц 233, 281, 1674
  - стесненного 239
  - динамическая 141, 155
  - зависания 224
  - истинная 216, 219
  - критическая 222
  - в ламинарном потоке 150–51
  - локальная 52, 152
  - максимальная 148
  - окружная 451, 454
  - скольжения 223, 239, 247
  - средняя по времени 52, 78
  - – сечению 53, 148
  - стесненного осаждения 239, 395–96
  - в турбулентном потоке 152
  - уноса частиц 225, 232–36
  - циркуляция 673
- Слой
  - вибропсевдоожоженный 226
  - движущийся 222–24
  - кипящий 225–26
  - неподвижный *см.* Неподвижный слой
  - псевдоожоженный *см.* Псевдоожоженный слой
  - фонтанирующий 241
- Смазочные масла для компрессоров 343
- Смачиваемость 1490
- Смачивание 1490
- Смеси *см. также* Системы
  - азеотропные 982
  - азеотропообразующие 982
  - бинарные 972–78, 989 сл., 1313–17
  - взаимно растворимых компонентов 973–83
  - гетероазеотропные 985
  - зеотропные 979, 988

- идеальные 973, 987
- исходные 1013
- монодисперсные 215
- неидеальные (реальные) 979–85
- с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии 1315
- с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии 1316
- однокомпонентные 1311–13
- перитектические 1316
- полидисперсные 215
- термолабильные 1002
- тройные 972, 986–87, 1317–24
- эвтектикообразующие, разделение 1706–07, 1709–10, 1714–15
- эвтектические 1316
- Смеситель роторный, лопасти 460
- Смоченный периметр 139
- Совмещенные процессы
  - массообменно-массообменные 1728–32
  - с механическими операциями 1730–32
  - реакционно-десублимационные 1726–28
  - кристаллизационные 1724–26
  - массообменные 1720–27
  - ректификационные 1721–27
  - сушильно-грануляционные 1729–30
  - экстракционно-кристаллизационные 1728–29
- Сообщающиеся сосуды 124
- Соотношения взаимности 66, 67
- Сопротивление(я)
  - гидравлическое см. Гидравлическое сопротивление
  - местные 163–65
  - переносу массы, диффузионное 827
  - субстанции 67
  - тепла (термическое) 480, 528, 530
  - термическое 480, 528, 530
- Сопряженные процессы 1699, 1701–19
- адсорбция – десорбция 1702
  - с регенерацией сорбента 1716–17
- выщелачивание – кристаллизация 1716
- дистилляция – кристаллизация 1705
- ректификация – кристаллизация 1708
- с рекуперацией механической энергии 1702
  - – теплоты 1703
- экстракция – кристаллизация 1713–16
- Сорбент 1157
  - емкость 1198–99, 1210
- Сортировка твердых материалов 1655
- Сплошная среда 48, 213
- Стабильная таблица 679
- Стенка теплопередающая 470
- Степень
  - влажности 1572
  - извлечения 1124
  - измельчения 1619, 1620
  - ожигения 1591
  - реальная 1595, 1599, 1605
  - теоретическая 1594, 1599, 1604
  - рециркуляционная 1266
  - сухости пара 1572
  - черноты газообразной среды 517
  - серого тела 511, 514
  - шероховатости 161
- Стесненное движение 133
- Стесненное обтекание 133
- Структурно-конфигурационный комплекс (СКК) 741
- Ступень см. Теоретическая ступень
- Сублиматор(ы) 1448–57
  - фракционирующий 1457
- Сублимационная сушка 1444, 1458–63
  - непрерывная 1462
  - периодическая 1461
- Сублимация 1435 сл.
  - аппаратура 1448–57
  - вакуумная 1448
  - с инертным газом 1444–45, 1449, 1465–66
  - кинетика 1441
  - механизмы 1442
  - многокомпонентных смесей 1444
  - полная 1444
  - с псевдоожженным слоем 1449
  - равновесие 1439
  - расчет 1463–68
  - физико-химические основы 1436–40
  - фракционная 1444

частичная 1444  
 Субстанциональная производная 82  
 Суммарные затраты 173  
 Суспензии 378–430  
     осаждение 1345  
     разделение 1346  
 Сушилki  
 аэрофонтанная 1222–23  
     барабанные 1218–19  
     идеальные 1249–51, 1260–61, 1269–71  
     камерные 1217  
     конвейерные 1217  
     конвективные 1216–25  
     контактные 1225–26  
     ленточные 1217–18  
     многозональные 1258–64  
     пневмотранспортные 1224  
     полочные 1217, 1225–26  
     простые 1245–58  
     с псевдооживленным слоем 1219–21, 1288, 1290, 1295, 1302  
     распылительные 1224–25  
     реальные 1251–58, 1261–64, 1271–73  
     с рециркуляцией сушильного агента 1266, 1269–73  
     специальные 1225–28  
     сублимационные 1227–28  
     терморadiационные 1227  
     туннельные 1216–17  
     с частичным возвратом отработанного воздуха 1265–73  
     шахтные 1218  
 Сушильный агент (СА) 1214, 1244  
 Сушка твердых материалов 1213–1305  
     инертным газом 1273–75  
     кинетика 1284–95  
     конвективная 1214  
     простая, потоки 1246–48  
     равновесие 1243–44  
     специальная 1214  
     сублимационная см. Сублимационная сушка  
     токами высокой частоты 1227–28  
     топочными газами 1275–84  
     условие 1229  
     в условиях внешней задачи 1289–93  
     – – внутренней задачи 1295–1305  
     – – потоковой задачи 1293–95

Таблетирование 1476  
 Таблетирующие машины 1486  
 Тарелка(и)  
     колпачково-ситчатая 918–19  
     непровальные 965, 1016  
     питания 1014, 1042  
     провальные 966, 1016  
     распределительная 916  
     реальные 835, 846  
     теоретические см. Теоретическая ступень  
 Твердофазные мостики 1473  
 Тейлора ряд 46  
 Теллера розетки 917  
 Температура 471  
     вдоль поверхности теплообмена 550–51, 565–67  
     кипения жидких смесей 971  
     – растворов 676  
     кристаллизации 1309–10  
     ликвидуса 1313  
     мокрого термометра 1241–42  
     насыщения 1241  
     плавления 1309  
     предельно-допустимая 1258  
     солидуса 1313  
 Температурная депрессия 677  
 Температурные  
     источники 1553  
     поля 471  
     – в катализаторной зоне 535–38  
     профили при теплообмене 550–51  
 Температурный напор 471–72  
     при противотоке теплоносителей 553–54  
     при прямотоке теплоносителей 551–52  
     средний 545, 550–58  
 Температуропроводность 63  
 Теоретическая ступень (тарелка) 796, 836–37  
     высота 851  
 Тепловой баланс 547–50  
 Тепловой поток 477, 559–64  
     при идеальном вытеснении 561, 562  
     – – при перемешивании 559–61  
     при противотоке 562  
     при прямотоке 561  
 Теплоемкость 54, 472  
     относительная 1241  
     удельная 54

- Теплоносители 544
  - схема движения 546
  - температурные 551
- Теплообмен 471, 544–50
  - безградиентный 576–77
  - движущая сила *см. также* Температурный напор
  - при интенсивном перемешивании 603–04
  - конвективный 485–96, 661–66
  - лучистый 512
  - межфазный псевдооживленном слое 583–88
  - на наружной поверхности труб 500
  - нестационарный 549, 574–82, 588–92
  - поверхность 523
  - при противотоке 554 сл.
  - при прямотоке 551
  - регулярный 588–92
  - при смешанном токе 557
  - стационарный 536 сл.
  - твердого тела со сплошной средой 588–92
  - с твердыми телами 574–82
- Теплообменники
  - выбор перспективный 558
  - классификация 523–27
  - кожухотрубные 524, 1583
  - контактные 526–27
  - оросительные 1583
  - с псевдооживленным слоем 527
  - регенеративные 525–26
  - рекуперативные 523–24
  - смесительные 526–27
  - элементные 1583
- Теплоотдача 470 *см. также* Теплоперенос
  - при кипении жидкости 503, 509, 522
  - конвективная к шару 495–96
  - при конденсации пара 497, 509
  - коэффициент 508–09
    - локальный 499
    - средний 499
  - от поверхности в псевдооживленном слое 506–08
- Теплопередача 471, 527–43
  - в катализаторной зоне 535–38
  - контактная 782
  - коэффициент 528–35
  - пропускная способность 528 сл.
  - схемы 528
  - уравнение 528
  - через стержень бесконечной длины 539–40
- Теплоперенос 469, 470–518 *см. также*
  - Теплоотдача
  - безградиентный 474
  - виды 475–76
  - граничные условия 98, 99
  - излучением 476, 509–18
    - между двумя телами 512–14
    - при кипении жидкости 502–06
    - при конвекции 485–96
      - – вынужденной 490–91
      - – естественной 491–94
      - – пропускная способность 487
    - при конденсации пара 496–502
    - кондуктивный 475, 478–85
      - через стенки 479–83
    - лимитирующие стадии 567–74
    - нестационарный 474
    - параллельный 573
    - сложный 476
    - стационарный 474, 478 сл.
      - в режиме ИВ 570
      - – – ИП 568 сл.
    - уравнение 85
    - цели 469
    - экранирование 515–16
- Теплопроводность (кондукция) 63, 84, 475
- Теплота
  - абсорбции 939
  - дегидратации веществ 734
  - конденсации, удельная 473
  - плавления, удельная 473
  - растворения 1409
  - сублимация 473
- Термодиффузия 773
- Термолabile вещества 696
- Термосифоны 592–94
- Технико-экономический расчет (ТЭР) 798
- Технологические параметры 1701
  - приемы 31, 32
- Течение(я)
  - газа кнудсеновское 259
  - молекулярное 257–60
  - свободномолекулярное 257
  - двухфазные 246–57
    - жидкость – газ 255–57
    - жидкость – жидкость 255–57

- с твердой фазой 246–55
- жидкостей, ламинарное 146–51, 186
- неньютоновских 190–202
- пластичное 193–202
- режимы см. Режимы течения жидкостей
- турбулентное см. Турбулентное течение
- эюра (распределение) скоростей 196
- тонких пленок, гравитационное 185–90, 658–61
- – волновое 189
- – ламинарное 186
- – переходное 189
- – пластичное 195–202
- – плоское 189
- – псевдоламинарное 189
- Тонкие пленки 185 сл.
- Точка (температура)
  - azeotropная 982, 1712
  - росы 1238
  - тройная 1312
  - эвтектическая 1315
- Точность расчетов 44
- Транспортные системы 214
  - жидкость – газ 255–57
  - жидкость – жидкость 255–57
  - с твердой фазой 250–55
- Трассер 618
  - импульсный ввод 619
  - ступенчатый ввод 619
- Труба(ы)
  - вихревые 1579
  - вскипания 673
  - оребранные 525
  - тепловые 593–94
- Трубка(и)
  - напорные 136
  - тока 133
- Трубное пространство 524
- Трубопроводы 167 сл.
  - диаметр оптимальный 172
  - простые 167–171
  - с путевым и транзитным расходами 176–79
  - разветвленные 173–76
  - сложные 167, 176
  - транспортные 252
  - характеристика 269, 307
- Трубчатые охладители 1341–42
- Трубы-сушилки 1223
- Турбогазодувки 359
- Турбодетандеры (детандеры) 1589
- Турбокомпрессоры (центробежные компрессоры) 324–25, 359–67, 717, 1583
  - классификация 359
  - КГД гидравлический 361
  - многокопесный 360
  - напор 361–64
  - производительность 360–61
  - регулирование 365–66
  - степень сжатия 360, 363–64
  - характеристики 364–65
- Турбулентное течение
  - коэффициент гидравлического сопротивления 159–62
  - показатель интенсивности 152
  - распределение скоростей 155–59
- Тяжелая среда 1667
- Угол
  - внешнего трения 1661
  - внутреннего трения 83
  - встречи 1664
  - захвата 1628–30, 1635–36
  - конструктивный 298
  - отрыва в барабанных мельницах 1650
  - технологический 298
- Удар 1620
- Удельный объем 52
- Удерживающая способность (задержка) 247
- Ультрафилтрация 1529
- Умформер 681
- Уравнение(я) (Формулы) см. также
  - Законы
  - баланса 55–60
  - Бернулли 133–39
  - для идеальной жидкости 134–36
  - для реальной жидкости 137
  - Блазиуса 160
  - Гагена-Паузейля 149
  - Дарси-Вейсбаха 141, 219
  - движения несжимаемой жидкости 79–83
  - Женеро 160
  - Клайперона-Менделеева 326
  - Колмогорова-Авраама 1501
  - критериальные 144, 115
  - Ленгмюра 1165

- Навье-Стокса 83, 106, 146
- неразрывности потока 74–77
- Никурадзе 160
- Ньютона 62, 190, 236, 477
- переноса 79–97
- плоской поверхности 125
- поверхности уровня 121
- равномерного движения 141
- расхода 53, 77, 78
- сдвига 190, 192–94
- сплошности 75
- Стокса 235
- теплопереноса 85
- Тодеса для скорости витания 235
- – – начала псевдооживления 232
- Фика 88, 771
- Фрейндлиха 1165
- Фурье-Кирхгофа 85, 89 сл., 110, 478, 575
- Шилова 1202–10
- Эргана 222, 419
- Условие(я)
  - границные 98
  - классификация 98, 99
  - начальное 97
  - однозначности 97–99
- Утяжелитель 1668
- Фазовое равновесие 1311–24
  - бинарных систем 1313–17
  - однокомпонентных систем 1311–13
  - тройных систем 1317–24
- Фактор
  - массопереноса 838
  - сопротивления осадка 420
  - перегородки 420
  - экстракции 1124
- Фильтр(ы) 415–18
  - дисковые 418
  - классификация 415
  - непрерывного действия 417–18
  - периодического действия 415–17
  - поверхность 423
  - простой 415
  - схемы 416–18
- Фильтрат 414, 422
  - кривые вымывания из осадка 436
- Фильтрация 413–35
  - движущая сила 419
  - непрерывное на барабанном вакуум-фильтре 426–28
  - определение параметров 428–30
  - периодическое, режимы 422–25
  - при постоянной движущей силе 422–23
  - – скорости 424
  - продолжительность 422
  - скорость 418–19
  - схема 414
  - уравнение 421, 434
  - центробежное 430–35
- Фильтр-пресс рамный 416–17
- Фильтрующая перегородка 414, 432
- Флегма 1006
- Флегмовое число 1023, 1026–27
- Флорентийский сосуд 1117
- Флотационный аппарат 1694
- Флотореагенты 1693
- Форвакуумный насос 373–74
- Формулы см. Уравнения
- Фракции, узкие и широкие 215–16
- Фракционная кристаллизация 1344–85
  - при контакте с хладагентом 1360–64
  - однократная бинарных смесей 1348–49
  - с отводом теплоты через охлаждающую поверхность 1352–60
  - периодическая 1356–59, 1361
  - последовательная (ИБ) 1359–60
  - (ИП) 1356–58
  - со стекающей пленкой 1371
- Фракционный состав 1658
- Фреоны 1581
- Фронт сорбции 1194
  - время формирования 1196
  - скорость движения 1203
- Хемосорбция 907, 926, 945–50, 1161, 1166
- Хладагент(ы) (охлаждающая среда) 1580
  - газообразный 1364
  - жидкий 1363
  - испаряющийся 1363–64
  - для контактной кристаллизации 1361 сл.
  - промежуточные 1582
  - свойства 1581
- Холодильники-конденсаторы 1018, 1583
- Холодильные машины
  - абсорбционная 1574–77

- идеальная 1553–56
- компрессионно-воздушная 1563–65
- каскадная 1578
- паровая 1556–63
- – двухступенчатая 1566–74
- пароэжекторная 1579
- термоэлектрические 1579
- Холодообменники 1592, 1611
- Холодопроизводительность 1561
- удельная 1594, 1604
- Центр**
  - давления 131
  - масс 131
  - тяжести 131
- Центриклоны** 412
- Центрифуги** 392
  - вертикальные 392, 393–94
  - горизонтальные 393
  - затраты энергии на работу 399–404
  - мощность 403–04
  - осадительные 393–95
  - фильтрующие 430, 431 сл.
- Центрифугирование** *см.* Осаждение центробежное
- Центробежные насосы** 265, 295, 296–314, 317, 319
  - высота всасывания 313
  - с двухсторонним всасыванием 296
  - достоинства и недостатки 319–21
  - КПД гидравлический 300
  - многоступенчатые 297
  - напор 298–302
  - с односторонним всасыванием 296
  - одноступенчатые 297
  - основное уравнение 299
  - параллельная и последовательная работа 311–13
  - производительность 303–04
  - рабочая точка 306–07, 311
  - характеристики 304–10
  - универсальная 304, 309–10
  - частная 304–06
- Цеолиты** 1160
- Цикл**
  - Гейландта 1602–05
  - Капицы 1606–10
  - Карно 1553
  - Клода 1602
  - Линде 1593, 1596–1602
  - охлаждения с детандерами 1602–10
  - регенеративный 1592–1602
  - эталонный обратный 1590
- Циклоны**
  - гидравлическое сопротивление 411
  - предельный размер улавливаемых частиц 409–10
  - производительность 408–09
  - рабочий объем 405
  - характеристики 406
- Циркуляция жидкости**
  - внешняя 443
  - внутренняя 443
  - естественная 670–72
  - направленная 612
  - принудительная 670–74
- Число(а)** *см. также* Критерии безразмерные 105
  - единиц переноса (ЧЕП) массы 810, 1022
  - – теплоты 556
  - Жуковского 111, 151
  - Кнудсена 257
  - Лященко 239
  - теоретических тарелок 1154
  - флегмовое 1023, 1126–27
- Эжекторы** 266, 316, 1579
- Эквивалентная длина** 164
- Эквивалентный диаметр**
  - канала 140
  - частиц 216
- Эксплуатационные затраты** 173
- Экстенсивные свойства** 50, 51
- Экстрагирующий агент (экстрагент)** 1103 сл.
  - выбор 1121
  - рабочих расход 1155
  - регенерация 1146
  - требования к нему 1064
- Экстракт** 1103
- Экстрактор-отстойник для выщелачивания** 1398
- Экстракторы жидкостные** *см. также*
  - Колонны экстракционные
  - вибрационные 1111–12
  - вывод фаз 1116–18
  - дифференциально-контактные 1107

- насосно-отстойные 1115
- с непрерывным контактом фаз 1107–13, 1155
- роторно-дисковые (РДЭ) 1109–10
- ступенчатые смесительно-отстойные (СОЭ) 1114–16
- центробежные 1109, 1112–13
- ящичные 1116
- Экстракционные аппараты 1106–16
  - см. также* Экстракторы
  - высота рабочей зоны 1133
  - гравитационные 1107
  - интенсифицированные 107
  - классификация 1106
  - колонные *см.* Колонны экстракционные
- Экстракция
  - газовая 1444
  - жидкостная 1103–56
  - однократная 1119, 1123–24, 1143–45
  - при полной нерастворимости экстрагента и разбавителя 1127–37
  - порционная 1119, 1124–27, 1145–47
  - противоточная непрерывная 1120, 1127–37, 1147–56
  - с непрерывным контактом фаз 1132–37, 1148
  - ступенчатая 1127–32, 1148
  - ступень 1124
  - из твердых тел *см.* Выщелачивание
  - фактор 1124
  - при частичной растворимости реагента и разбавителя 1137–56
- Экструдеры 1485–86, 1507–08
- Экструзия 1507
- Электродиализ 1527
- Электроосмос 1529
- Электрофилтры 412–13
- Энтальпия 473
  - насыщенного пара 1046
  - относительная 1235
  - поток 546–48
- Эрлифт *см.* Газлифт
- Эффект(ы)
  - адиабатный 1588
  - дрессельный 1585–86
  - Дюфо 67
  - Онзагера 66–67
  - Соре 67

## Об авторах



**Айнштейн Виктор Герцевич (1930–2001) – доктор технических наук, профессор, Почетный профессор Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ им. М.В. Ломоносова); Заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат премии Правительства РФ в области образования, действительный член Международной академии высшей школы**

Видный ученый в области теоретических основ химической технологии, прежде всего в области процессов переноса импульса, теплоты и вещества в дисперсных системах с твердой фазой (псевдооживление, пневмотранспорт) и пленочного течения жидкостей. Значительная часть его исследований носит фундаментальный характер. Прикладная сторона их реализована в работах его учеников в химической и смежных отраслях промышленности. Автор более 280 научных публикаций (в их числе монографии, брошюры) и 100 докладов на научных конференциях, 25 авторских свидетельств и патентов, награжден серебряной медалью ВДНХ. Будучи профессором кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» МИТХТ им. М.В. Ломоносова, руководил 27 кандидатскими диссертациями, был консультантом 4 докторских диссертаций. Являлся крупным педагогом-методистом, широко известным в стране своими научно-методическими работами в области построения образования, проблем дидактики, организации учебного процесса в высшей школе. Автор оригинальных методических исследований (теоретических, эмпирических и др.) глобального и прикладного характера. Инициатор и организатор научно-методической работы в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Один из создателей общеинститутского курса «Культура умственного труда (Основы интеллектуальной деятельности)». Автор более 70 публикаций и 50 докладов по проблемам высшего образования (многие работы выполнены по поручению Минвуза СССР, Минобрнауки РФ и в рамках НИИ высшей школы), свыше 30 выступлений в центральной и столичной прессе на эти темы. Автор около 40 учебно-методических пособий общего характера и по разделам учебной дисциплины «Процессы и аппараты химической технологии». Руководитель авторского коллектива, автор ряда глав, титульный редактор учебника.



**Захаров Михаил Константинович – доктор технических наук, профессор, Почетный работник Московского государственного университета тонких химических технологий (МИТХТ им. М.В. Ломоносова); Почетный работник высшего профессионального образования РФ, лауреат премии Правительства РФ в области образования, действительный член Российской академии естественных наук**

Известный учёный в области процессов и аппаратов химической технологии. Развивает научное направление, связанное с анализом механизма переноса различных субстанций (теплоты, вещества и импульса) в плёночных аппаратах. Разработал методы расчёта плёночной аппаратуры для проведения различных тепло- и массообменных процессов и химических реакций. Занимается разработкой энергосберегающих вариантов проведения энергоёмких технологических процессов: выпаривания, дистилляции и ректификации, высушивания влажных материалов и других. Впервые в научной литературе ввел понятие внутреннего энергосбережения в процессах ректификации и дал количественную оценку этого явления. Автор более 200 научных трудов, включая учебники и учебные пособия для вузов, в их числе монография «Гидродинамика, тепло- и массоперенос в пленочных аппаратах» (2014). По направлению Минвуза СССР работал преподавателем в Афганистане (1970–1973) и в Алжире (1982–1986), подготовил 3 учебно-методических пособия на персидском языке и 5 – на французском. С 1964 года по настоящее время работает в МИТХТ им. М.В. Ломоносова на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии». По оценкам студентов – лучший преподаватель и лектор университета. Руководитель работ по всем изданиям учебника.



**Носов Геннадий Алексеевич –  
доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный работник высшей школы  
Российской Федерации, лауреат премии  
Правительства Российской Федерации  
в области образования**

Известный ученый в области процессов и аппаратов химической технологии. Является одним из создателей российской исследовательской школы в области кристаллизации веществ из расплавов и растворов, а также кристаллизационных методов разделения и очистки веществ. Автор более 300 научных публикаций и 28 изобретений, двух фундаментальных монографий: «Основы техники кристаллизации расплавов» (1975 г.) и «Основы техники фракционной кристаллизации» (1986 г.). Под его руководством подготовлено 30 кандидатов наук, два доктора наук и более 70 инженеров и магистров. Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные под его руководством, положены в основу научно обоснованных методов расчета процессов отверждения расплавов, массовой, контактной и противоточной кристаллизации, фракционного плавления, концентрирования разбавленных растворов методов вымораживания, разделения веществ путем сочетания различных массообменных процессов, а также разработки энергосберегающих процессов разделения, использованы при разработке новых технологий и аппаратного оформления производства целого ряда продуктов химической, нефтехимической, пищевой, биохимической и др. отраслей промышленности. С 1964 года работает в МИТХТ им. М.В.Ломоносова. С 1997 по 2013 г. возглавлял кафедру «Процессы и аппараты химической технологии». Им разработаны и читаются оригинальные курсы лекций «Массообменные процессы с твердой фазой», «Массообмен в системах газ – жидкость и жидкость – жидкость», «Разделение гетерогенных систем» и «Совмещенные и сопряженные процессы химической технологии».



**Захаренко Василий Валериевич  
(1951–2010) –  
кандидат технических наук, лауреат  
премии Правительства Российской  
Федерации в области образования**

Область научных интересов – общие закономерности процессов тепло- и массопереноса, в том числе вопросы псевдооживления и сегрегации дисперсных материалов. Впервые в научной литературе ввел понятие пропускных способностей отдельных стадий тепло- и массопереноса для оценки интенсивности протекания процесса в целом и разработал методы расчета аппаратов с учетом лимитирующих стадий.

Будучи начальником учебно-методического управления МИТХТ им. М.В. Ломоносова, плодотворно занимался вопросами педагогики, опубликовал материалы, связанные с оптимизацией подготовки специалистов в вузах, разработал учебно-методические материалы, направленные на повышение эффективности подготовки студентов. Автор более 30 научных работ и статей, 2 патентов в области процессов и аппаратов химической технологии.



**Таран Александр Леонидович –  
доктор технических наук, профессор,  
Почётный работник высшего  
профессионального образования,  
лауреат премии Правительства  
Российской Федерации в области  
образования**

Область научных интересов – теория кристаллизации и математическое моделирование процессов с фазовыми превращениями, промышленные процессы кристаллизации и гранулирования расплавов.

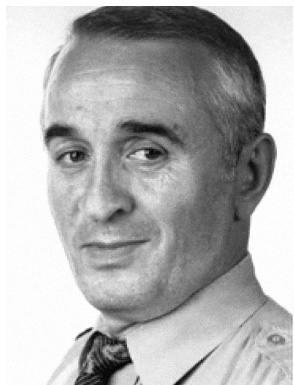
Широко известен теоретическими работами по кинетике кристаллизации и математическому моделированию процессов с фазовыми превращениями. Автор 168 публикаций в открытой печати, имеет 13 авторских свидетельств СССР и 22 патента РФ. Под его руководством 8 очных аспирантов успешно защитили кандидатские диссертации. С 2014 г. – заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химической технологии» МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Занимается методическим обеспечением учебных дисциплин, и прежде всего тех, по которым читает лекционные курсы. Член Ученого и Научно-технического советов, декан Инженерного факультета МИТХТ им. М.В. Ломоносова и председатель Ученого совета факультета с 2004 г., член экспертного совета по химической технологии ВАК при Минобрнауки РФ с 2014 г., член трёх диссертационных советов.



**Зиновкина Татьяна Вальтеровна – кандидат технических наук, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области образования**

С 1974 по 2004 г. работала на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» МИТХТ им. М.В. Ломоносова ассистентом, старшим преподавателем, доцентом. С 1988 года по 1993 год – учёный секретарь кафедры, с 1993 года по 2004 год – заместитель заведующего кафедрой по учебной работе, заместитель декана Инженерного факультета МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Читала лекционные курсы «Инженерные основы биотехнологии» для специалистов направления «Биотехнология», «Процессы

и аппараты химической технологии» в объёме общего курса на факультете Органического синтеза и синтеза полимеров. Соавтор учебных пособий «Инженерные основы биотехнологии» (1998), «Инженерные основы биотехнологии» (2005).



**Костанян Артак Ераносович – доктор технических наук, профессор, иностранный член национальной академии наук Республики Армения, лауреат премии Совета министров СССР в области науки и техники, лауреат премии Правительства РФ в области образования, The Edward Chou award: 6th International Symposium on Countercurrent Chromatography (CCC-2010, Lyon, France)**

Известный исследователь-практик в области экстракционных процессов. Разработал научные основы масштабирования интенсифицированных колонных экстракторов; разработал и исследовал новые высокоэффективные экстракционные аппараты. Ряд разработок внедрены в промышленность (ПО «Прогресс», г. Бердичев; Руставское ПО «Азот», г. Рустави; ПО «Куйбышевазот», г. Тольятти; Северодонецкое ПО «Азот», г. Северодонецк; Кемеровское ПО «Азот», г. Кемерово) с большим экономическим эффектом. Основные направления деятельности в последнее десятилетие – процессы многофазной экстракции и новые экстракционно-хроматографические методы разделения веществ. Разработал теорию многофазной экстракции и предложил оригинальные многофазные процессы и аппараты, запатентованные в сотрудничестве с фирмой Байер в странах Европы, в США, Канаде, Китае и Японии. Автор более 200 научных работ, в т. ч. 1 монографии, более 70 авторских свидетельств и патентов. Главный научный сотрудник ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН.

*Виктор Герцевич АЙНШТЕЙН,  
Михаил Константинович ЗАХАРОВ,  
Геннадий Алексеевич НОСОВ,  
Василий Валериевич ЗАХАРЕНКО,  
Татьяна Вальтеровна ЗИНОВКИНА,  
Александр Леонидович ТАРАН,  
Артаг Ераносович КОСТАНЯН*

## **ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЩИЙ КУРС**

**В двух книгах. Книга 2**

*Под редакцией В. Г. Айнштейна*

**У ч е б н и к**

*Издание восьмое, стереотипное*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

### **ГДЕ КУПИТЬ**

#### **ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lanrdr98@mail.ru

#### **ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**  
*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 09.10.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 1/16.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 54,75. Тираж 100 экз.

Заказ № 615-18.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.