

С. Г. ЗАВАРУХИН

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ**



МЕХАНИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

ФАКУЛЬТЕТ



Министерство образования и науки Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.Г. ЗАВАРУХИН

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

2-е издание, переработанное и дополненное

НОВОСИБИРСК
2017



УДК 66-93:51.001.57(075.8)
3-133

Рецензенты:

канд. хим. наук *М.В. Алексеева*,
канд. техн. наук, доц. *В.И. Жуков*

Работа подготовлена на кафедре химии
и химической технологии

Заварухин С.Г.

3-133 Математическое моделирование химико-технологических процессов и аппаратов: учебное пособие / С.Г. Заварухин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 86 с.

ISBN 978-5-7782-3284-6

Настоящее пособие содержит лекции, примеры задач практических занятий и контрольные задания (компьютерные лабораторные работы). В лекциях изложены математические модели объектов и методы решения, необходимые для выполнения заданий. При выполнении заданий достигается основная цель курса – освоение методов математического моделирования химико-технологических процессов и аппаратов. Задания подобраны таким образом, чтобы студенты помимо углубления знаний по некоторым разделам курса процессов и аппаратов химической технологии практиковались в использовании прикладной математической программы Mathcad. По тематике задания включают в себя расчеты параметров конкретных аппаратов, равновесного состава газовых смесей, химических процессов в изотермических и неизотермических реакторах различного типа, процессов с рециркуляцией потока и процесса классификации.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

УДК 66-93:51.001.57(075.8)

ISBN 978-5-7782-3284-6

© Заварухин С.Г., 2007, 2017
© Новосибирский государственный
технический университет, 2007, 2017



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Расчет химического равновесия	7
Задание 1. Анализ равновесной степени превращения метана для метано-водородной и метано-азотной смесей	15
2. Расчет процесса очистки газа от пыли в циклоне	16
Задание 2. Расчет характеристик циклона СК-ЦН-34 при очистке газа в крекинг-установке ГК-3 от пыли	24
3. Математическое описание процесса разделения двух материалов	26
Задание 3. Расчет оптимального режима работы циклона при разделении дисперсного материала на два класса	33
4. Расчет химического процесса в изотермических реакторах идеального перемешивания и вытеснения	34
Задание 4. Расчет процесса окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе в изотермических реакторах идеального перемешивания и вытеснения	43
5. Расчет химического процесса в адиабатических реакторах идеального перемешивания и вытеснения	44
Задание 5. Расчет процесса окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе в адиабатических реакторах идеального перемешивания и вытеснения	51
6. Каталитический процесс получения нановолокнистого углерода из метана	53



Задание 6. Расчет процесса получения нановолокнистого углерода из метана на катализаторе ИКУ-59-1 в изотермическом реакторе идеального перемешивания	60
7. Расчет химических процессов с рециркуляцией газового потока	61
Задание 7. Расчет процесса $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ с рециркуляцией потока	66
8. Расчет теплообмена в теплообменниках различного типа	68
Задание 8. Расчет теплообмена в теплообменниках различного типа	77
9. Гидродинамика центробежно-барботажного аппарата	78
Задание 9. Расчет гидродинамических характеристик центробежно-барботажного аппарата	84
Библиографический список	85



ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование – это изучение некоторых объектов на основе математических моделей, причем объектами могут быть как аппараты, так и процессы. Процесс математического моделирования можно разбить на несколько этапов.

1. Построение математической модели. Данный этап включает определение переменных, которыми описывается объект, и получение уравнений, связывающих эти переменные. Переменные, в зависимости от объекта, могут быть скалярными, векторными, комплексными или другими, а уравнения – алгебраическими, дифференциальными или более сложными.

2. Поиск метода решения полученных уравнений. Этот этап включает также выбор программных средств, если это необходимо.

3. Проведение тестовых расчетов и сравнение с экспериментальными данными с целью проверки адекватности модели. Модель может содержать ряд параметров, которые определяются из сравнения с экспериментальными данными. Такая процедура называется идентификацией модели. Как правило, значения параметров находят методом наименьших квадратов. Если не удастся подобрать значения параметров так, чтобы модель хорошо описывала экспериментальные данные, то модель считается неадекватной и требуется ее корректировка. В этом случае процесс математического моделирования возвращается к п. 1.

4. Если модель адекватна, то проводят параметрические расчеты с целью получения новой информации об объекте или его оптимизации.

Целью настоящего курса является обучение студентов методам математического моделирования химико-технологических процессов и аппаратов. Поставленная цель достигается путем решения различных задач из курса процессов и аппаратов химической технологии, требующих для своего решения некоторых специальных математических методов, использования компьютера и прикладных математических программ. Задачи (задания) подобраны таким образом, чтобы студенты, с одной стороны, получали более глубокие знания по некоторым разделам курса процессов и аппаратов химической технологии, изучая



их модели, а с другой – осваивали различные методы математического моделирования, включая численные, и практиковались в использовании прикладной математической программы Mathcad.

В пособие включены лекции, примеры задач практических занятий, контрольные вопросы, контрольные задания (компьютерные лабораторные работы) и список использованной литературы. На лекциях материал дается несколько шире, чем это необходимо для выполнения заданий. Задания включают в себя расчеты параметров конкретных аппаратов, равновесного состава газовых смесей, химических процессов в изотермических и неизотермических реакторах различного типа, в том числе с рециркуляцией потока, процессов пылеулавливания и классификации.



1. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Первое задание посвящено расчету химического равновесия газовой смеси, состоящей из метана, водорода и азота, в предположении, что протекает реакция разложения метана на углерод и водород:



Знание равновесных параметров необходимо для определения предельных параметров, которых можно достичь в данном химическом процессе. Применительно к рассматриваемой реакции, если взять метан и начать его нагревать (лучше в присутствии катализатора, например, содержащего никель, для ускорения реакции), то мы обнаружим, что метан будет разлагаться на углерод и водород. Но при каждой температуре метан разлагается не полностью, а только частично, причем чем выше температура, тем большая часть метана вступает в реакцию. Это связано с тем, что любая химическая реакция является обратимой, т. е. протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Для рассматриваемого процесса прямая реакция – это реакция разложения метана на углерод и водород $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$, а обратная – образование метана из углерода и водорода $2\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$. Скорости прямой и обратной реакций зависят от температуры и состава реакционной смеси. В зависимости от того, какая реакция преобладает, наблюдаемая (суммарная) реакция протекает в прямом или обратном направлении. В момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравниваются и суммарная реакция равна нулю, наступает химическое равновесие и состав смеси после этого не меняется. Состав смеси при этом называется равновесным.

Для количественного описания химического равновесия введем необходимые переменные и рассмотрим одну реакцию в общем виде.

Пусть газовая смесь состоит из нескольких компонентов и i – номер компонента. Процесс перехода к равновесию будем рассматривать при постоянных температуре T и общем давлении P . Схематично процесс можно представить протекающим в термостате с подвижным поршнем при постоянном внешнем давлении. Если число молей смеси изменится, то изменится положение поршня, но давление смеси останется прежним.



Состав смеси будем характеризовать следующими величинами:

N_i – число молей i -го компонента;

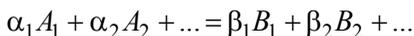
$N = \sum N_i$ – полное число молей смеси;

$m_i = N_i / N$ – мольная доля i -го компонента ($\sum m_i = 1$).

Состав смеси можно характеризовать также парциальными давлениями компонентов p_i , для которых выполняются соотношения $p_i = P m_i$, $\sum p_i = P$, или мольно-объемными концентрациями $c_i = N_i / V$, где V – объем смеси.

Будем считать, что каждый компонент смеси является идеальным газом и для него выполняется уравнение Менделеева–Клапейрона $p_i V = N_i R T$.

Химическую реакцию в общем виде можно записать следующим образом:



или кратко:

$$\sum \alpha_i A_i = \sum \beta_j B_j,$$

где α_i и β_j – стехиометрические коэффициенты; A_i – реагенты; B_j – продукты. Например, для реакции $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ A_1 – это SO_3 , B_1 – SO_2 , B_2 – O_2 , $\alpha_1 = 2$, $\beta_1 = 2$, $\beta_2 = 1$.

Часто реакции записывают в другом виде, перенося все в одну сторону и записывая реакцию в виде одной суммы:

$$-\sum \alpha_i A_i + \sum \beta_j B_j = 0,$$

$$\sum \nu_i A_i = 0,$$

где A_i – и реагенты, и продукты; ν_i – стехиометрические коэффициенты, причем $\nu_i > 0$ для продуктов и $\nu_i < 0$ для реагентов. Для реакции $-\text{SO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 0$ обозначения будут следующими: A_1 – SO_3 , A_2 – SO_2 , A_3 – O_2 , $\alpha_1 = -2$, $\alpha_2 = 2$, $\alpha_3 = 1$.

Для описания скорости химической реакции в химической кинетике используют две величины: скорость расходования-образования i -го компонента w_i и скорость химической реакции r . По определению w_i – это количество молей i -го компонента, вступающих в реакцию в единицу времени в единице объема. Размерность w_i – моль/(с·м³).



Из определения следует $\frac{dN_i}{dt} = w_i V$. Если $w_i > 0$, то компонент образуется; если $w_i < 0$, то – расходуется.

При протекании химической реакции компоненты вступают в реакцию в строго определенных количествах согласно уравнению химической реакции. Например, для реакции $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ из двух молей SO_3 образуются два моля SO_2 и один моль O_2 . Это свойство в общем виде можно записать в виде следующих соотношений:

$$\frac{N_1 - N_{10}}{\nu_1} = \frac{N_2 - N_{20}}{\nu_2} = \dots = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i},$$

где N_{i0} – количество молей i -го компонента в начальный момент.

Если эти соотношения продифференцировать по времени и разделить на V , то получим

$$\frac{1}{\nu_1 V} \frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{\nu_2 V} \frac{dN_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dN_i}{dt}.$$

С учетом определения w_i получим

$$\frac{w_1}{\nu_1} = \frac{w_2}{\nu_2} = \dots = \frac{w_i}{\nu_i}.$$

Эти отношения равны одной величине, не зависящей от i и принятой в качестве скорости химической реакции r . Скорость химической реакции можно определить так же, как число элементарных актов взаимодействия молекул, участвующих в реакции, в единице объема за единицу времени.

Из определения r следует:

$$\frac{w_i}{\nu_i} = r, \quad w_i = \nu_i r.$$

Скорость реакции зависит от температуры и состава реакционной смеси. Учитывая, что реакция протекает в прямом и обратном направлениях, можно написать $r = r_+ - r_-$, где r_+ и r_- – скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Реакции разделяют на простые и сложные. Простые реакции подчиняются закону действующих масс, который для газофазных реакций записывается в виде



$$r_+ = k_+(T) p_{A_1}^{\alpha_1} p_{A_2}^{\alpha_2} \dots p_{A_i}^{\alpha_i} \dots; \quad r_- = k_-(T) p_{B_1}^{\beta_1} p_{B_2}^{\beta_2} \dots p_{B_j}^{\beta_j} \dots,$$

где p_{A_i} и p_{B_j} – парциальные давления реагентов и продуктов соответственно. Например, для реакции $A + B = 2C$ $r_+ = k_+ p_A p_B$, $r_- = k_- p_C^2$, $r = k_+ p_A p_B - k_- p_C^2$.

Допустим, что в начальный момент в смеси есть только реагенты. Тогда $r_+ > 0$, а $r_- = 0$. Следовательно, $r > 0$ и реакция идет в прямом направлении с увеличением продуктов и уменьшением реагентов. При этом r_+ будет падать, а r_- – расти. В конце концов настанет момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются ($r_+ = r_-$), суммарная скорость реакции будет равна нулю, а состав смеси больше меняться не будет, т. е. наступит равновесие. Условие химического равновесия запишется в виде

$$k_+(T) p_{A_1}^{\alpha_1} p_{A_2}^{\alpha_2} \dots p_{A_i}^{\alpha_i} \dots = k_-(T) p_{B_1}^{\beta_1} p_{B_2}^{\beta_2} \dots p_{B_j}^{\beta_j} \dots,$$

$$\frac{p_{B_1}^{\beta_1} p_{B_2}^{\beta_2} \dots p_{B_j}^{\beta_j} \dots}{p_{A_1}^{\alpha_1} p_{A_2}^{\alpha_2} \dots p_{A_i}^{\alpha_i} \dots} = \frac{k_+(T)}{k_-(T)} = K_p(T),$$

где K_p называется константой химического равновесия, а само уравнение – уравнением химического равновесия. Для запоминания можно заметить, что давления продуктов стоят в числителе, а реагентов – в знаменателе. Например, для реакции $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ уравнение химического равновесия будет иметь вид

$$\frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = K_p.$$

Для многих реакций зависимость $K_p(T)$ можно найти в справочниках или рассчитать с использованием методов химической термодинамики.

Для реакции $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{C}$ уравнение химического равновесия будет иметь вид $\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{C}}}{p_{\text{CH}_4}} = K_p$, где p_{C} – давление паров углерода. Известно, что давление насыщенных паров углерода очень мало (при $T = 800 \text{ K}$



$p_{\text{Снас}} = 2,7 \cdot 10^{-39}$ атм) и образовавшийся углерод выпадает в твердой фазе. Поэтому $p_{\text{С}} = p_{\text{Снас}}$, которое зависит только от T . Уравнение химического равновесия можно переписать в виде

$$\frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{СН}_4}} = \frac{K_p}{p_{\text{Снас}}(T)} = K_1(T),$$

введя новую константу равновесия K_1 и формально исключив углерод из уравнения химического равновесия.

Далее на нескольких примерах рассмотрим, как с помощью уравнения химического равновесия можно рассчитать равновесный состав смеси.

Пример 1. Исходная смесь – метан. Зная K_p и общее давление P , рассчитать равновесные парциальные давления метана и водорода.

Для нахождения двух неизвестных величин – $p_{\text{СН}_4}$ и p_{H_2} запишем два уравнения:

$$\frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{СН}_4}} = K_p, \quad p_{\text{СН}_4} + p_{\text{H}_2} = P.$$

Решая эти уравнения относительно двух неизвестных, найдем $p_{\text{СН}_4}$ и p_{H_2} . Можно заметить, что в уравнениях не использовалось, что смесь состоит только из метана, т. е. если исходная смесь состоит из метана (при избытке метана по отношению к равновесному) и водорода, ответ будет тот же.

Пример 2. Эту же задачу решим через степень превращения метана (конверсию) x , которая по определению показывает, какая часть метана вступила в реакцию.

Пусть исходный объем метана 1 л. Тогда метана вступило в реакцию x л, осталось метана $1 - x$ л. Водорода образовалось в два раза больше, чем вступило в реакцию метана, т. е. $2x$. Суммарный объем смеси после реакции будет $1 - x + 2x = 1 + x$. Объемные доли метана и водорода будут $\frac{1-x}{1+x}$ и $\frac{2x}{1+x}$ соответственно. Чтобы найти парциальные давления, нужно объемные доли умножить на общее давление



смеси P . Подставляя выражения для парциальных давлений в уравнение химического равновесия, получаем одно уравнение относительно одного неизвестного:

$$P \left(\frac{2x}{1+x} \right)^2 \frac{1+x}{1-x} = K_p.$$

Пример 3. Исходная смесь состоит из SO_3 , SO_2 , O_2 и N_2 , и известны их объемные доли в начальный момент – a , b , c и d , причем доля SO_3 выше равновесной. Даны также P и K_p . Найти равновесную степень превращения SO_3 , предполагая, что протекает реакция $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Пусть исходный объем смеси 1 л. Для удобства вывода формул составим табл. 1.

Таблица 1

Вывод формул зависимости объемных долей от степени превращения

Параметр	SO_3	SO_2	O_2	N_2
Исходный объем	a	b	c	d
Конечный объем	$a - ax$	$b + ax$	$c + 0,5ax$	d
Конечный объем смеси	$a - ax + b + ax + c + 0,5ax + d = 1 + 0,5ax$			
Конечные объемные доли	$\frac{a(1-x)}{1+0,5ax}$	$\frac{b+ax}{1+0,5ax}$	$\frac{c+0,5ax}{1+0,5ax}$	$\frac{d}{1+0,5ax}$

Умножая объемные доли на P , получим парциальные давления, которые подставляем в уравнение химического равновесия:

$$\frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = K_p.$$

В результате получаем одно уравнение относительно одного неизвестного, которое можно решить численно на компьютере.

Пример 4. Пример 3 можно обобщить на реакцию вида $\sum v_i A_i = 0$, где $v_0 = -1$ (для удобства нумерация компонентов начата с нуля). Пусть x – степень превращения реагента A_0 ; m_{i0} – исходные объемные доли компонентов; V – объем смеси в начальный момент 1 л. Объемы



компонентов после протекания реакции $V_i = m_{i0} + \nu_i m_{00}x$; объем смеси $V = 1 + m_{00}x \sum \nu_i$, парциальные давления компонентов

$$p_i = P \frac{m_{i0} + \nu_i m_{00}x}{1 + m_{00}x \sum \nu_i}.$$

Подставляя выражения для парциальных давлений в уравнение химического равновесия, получаем уравнение для определения равновесной степени превращения x .

Пример 5. Вместо переменной степени превращения реагента можно использовать химическую переменную ξ , характеризующую глубину протекания реакции и определяющуюся следующим образом:

$$\xi = \frac{N_1 - N_{10}}{\nu_1} = \frac{N_2 - N_{20}}{\nu_2} = \dots = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i}.$$

Из определения следует, что $N_i = N_{i0} + \nu_i \xi$. Если исходная смесь состоит из 1 моля, то $N_i = m_{i0} + \nu_i \xi$. Полное число молей будет

$$N = \sum N_i = 1 + \xi \sum \nu_i.$$

Далее вычисляются мольные доли $m_i = N_i / N$ и парциальные давления

$$p_i = P m_i = P \frac{m_{i0} + \nu_i \xi}{1 + \xi \sum \nu_i}.$$

Парциальные давления подставляют в уравнение химического равновесия, из которого определяется равновесное значение химической переменной.

Сравнивая примеры 4 и 5, можно заметить, что $\xi = m_{00}x$.

Пример 6. Данный пример иллюстрирует использование уравнений баланса по атомам. Пусть исходная смесь состоит из метана и водорода с объемными долями a_0 и b_0 соответственно. Требуется найти равновесные мольные доли метана и водорода (a и b) и коэффициент изменения объема β (отношение объема смеси при равновесии к исходному объему).

Для определения трех неизвестных нужно написать три уравнения. Это:

$$a + b = 1 \text{ (следует из определения мольных долей);}$$



$$\frac{(Pb)^2}{Pa} = K_p \text{ (уравнение химического равновесия).}$$

В качестве третьего уравнения запишем баланс по атомам водорода: число атомов водорода в исходной смеси равно числу атомов водорода в равновесной смеси. Будем измерять число атомов в молях и примем, что исходная смесь состоит из одного моля молекул. Тогда третье уравнение будет иметь вид

$$a_0 \cdot 4 + b_0 \cdot 2 = \beta(a \cdot 4 + b \cdot 2).$$

Из первых двух уравнений находятся a и b . После этого из третьего уравнения находится β .

Контрольные вопросы

1. Как связаны друг с другом скорость реакции $\sum \nu_i A_i = 0$ и скорости образования (расходования) компонентов?
2. Как записывается уравнение химического равновесия для реакции $\sum \alpha_i A_i = \sum \beta_j B_j$?
3. Перечислить методы решения задач на химическое равновесие.

Задачи

1. Исходная смесь состоит из двух компонентов A и B , между которыми протекает реакция $A \rightleftharpoons B$. Известны общее давление P и константа равновесия K_p . Найти равновесные парциальные давления p_A и p_B .
2. Исходная смесь состоит только из A . Известно K_p для реакции $A \rightleftharpoons B$. Найти степень превращения реагента A .
3. Для обратимой реакции $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ при атмосферном давлении вывести формулы для расчета парциальных давлений компонент смеси от степени превращения HCl , если исходная смесь содержит только HCl . Зная константу равновесия K_p , записать уравнение для расчета равновесных парциальных давлений компонент смеси и найти равновесную степень превращения HCl .



Задание 1. Анализ равновесной степени превращения метана для метано-водородной и метано-азотной смесей

1. Зная объемные доли метана, водорода и азота в исходной газовой смеси, вывести формулы для расчета объемных долей компонентов смеси и изменения объема смеси в зависимости от степени превращения метана.

2. Исходная газовая смесь содержит только метан. Рассчитать равновесный состав смеси и степень превращения метана при температуре 550 °С и давлении 1 атм. Построить график зависимости степени превращения метана от температуры в диапазоне от 200 до 1000 °С при давлении 1 атм. Построить график зависимости степени превращения метана от давления в диапазоне от 1 до 10 атм при температуре 550 °С. Зависимость константы равновесия от температуры имеет вид

$$K_p = 5,088 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{9,12 \cdot 10^4}{RT}\right) \text{ [атм]},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль · К.

3. Исходная газовая смесь состоит из метана и водорода. Построить график зависимости степени превращения метана от объемной доли водорода в исходной смеси в диапазоне от 0 до 0,4 при температуре 550 °С и давлении 1 атм.

4. Исходная газовая смесь состоит из метана и азота. Построить график зависимости степени превращения метана от объемной доли азота в исходной смеси в диапазоне от 0 до 0,4 при температуре 550 °С и давлении 1 атм.



2. РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ ПЫЛИ В ЦИКЛОНЕ

Циклоны – это аппараты, предназначенные для сухой очистки газа от пыли. Они широко используются в промышленности, так как просты по конструкции и удобны в эксплуатации. К недостаткам циклонов можно отнести их низкую эффективность при улавливании пыли меньше 10 мкм.

Эффективность очистки газа зависит как от свойств запыленного газа, так и от конструкции циклона. Поэтому содержание лекции будет состоять из трех частей.

I. Параметры запыленного газа.

II. Параметры циклонов.

III. Расчет основных характеристик процесса (диаметра циклона, эффективности и его гидравлического сопротивления).

Параметры запыленного газа

1. Расход газа Q . Как правило, он измеряется в $\text{м}^3/\text{ч}$ и может составлять от нескольких $\text{м}^3/\text{ч}$ до сотен тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$. Чем выше расход газа, тем труднее его очистить. Поэтому при больших расходах поток газа разбивают на несколько потоков (ниток), каждый очищая отдельно.

2. Плотность $\rho_{\text{г}}$ и вязкость газа μ . С повышением плотности и вязкости газа эффективность очистки падает.

3. Запыленность газа c . Это масса пыли, содержащаяся в единице объема газа. По размерности она совпадает с плотностью и измеряется в $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{м}^3$, $\text{мг}/\text{м}^3$. Циклоны используются при очистке газов с запыленностью не более $0,4 \text{ кг}/\text{м}^3$, так как при большей запыленности степень очистки падает.

4. Плотность частиц пыли $\rho_{\text{п}}$. Чем выше плотность частиц пыли, тем легче они улавливаются.

5. Дисперсный состав пыли. Это характеристика частиц пыли по размерам. Условно пыль по крупности делят на следующие классы:

крупная пыль – крупнее 10 мкм;

мелкая пыль – от 1 до 10 мкм;

дым – меньше 1 мкм.



Циклоны хорошо улавливают только крупную пыль.

Пыль состоит из частиц различных размеров. Поэтому для полной характеристики дисперсного состава пыли вводят специальную функцию $f(x)$, которая называется плотностью функции распределения массы частиц пыли по размерам, где x – размер частицы. Для краткости будем называть ее функцией распределения. Смысл этой функции состоит в следующем:

$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$ дает долю частиц пыли по массе, размер которых находится в пределах $x_1 \leq x \leq x_2$.

Для узкого диапазона от x до $x + dx$ интеграл можно заменить на $f(x)dx$. Для всего диапазона частиц пыли $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$ выполняется условие

$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x)dx = 1$, называемое условием нормировки.

Обычно функция $f(x)$ имеет вид, представленный на рис. 1, но может иметь и более сложную форму, например с двумя максимумами. Распределение, для которого функция распределения является константой, называется равномерным.

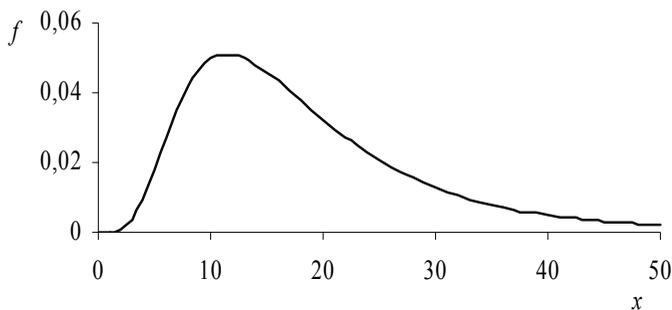


Рис. 1. Вид функции $f(x)$

Для описания дисперсного состава пыли используют также интегральную функцию распределения $F(x)$, которая связана с функцией распределения следующей зависимостью:

$$F(x) = \int_0^x f(x)dx .$$



Функция $F(x)$ это доля частиц пыли по массе, размер которых меньше x . Она является возрастающей функцией, причем $F(0) = 0$ и $F(x_{\max}) = 1$ (рис. 2). Экспериментально функция $F(x)$ определяется путем просеивания пыли через сито с различными размерами ячейки x и взвешивания массы проскока пыли через сито. Отношение массы проскока ко всей массе пыли дает функцию $F(x)$.

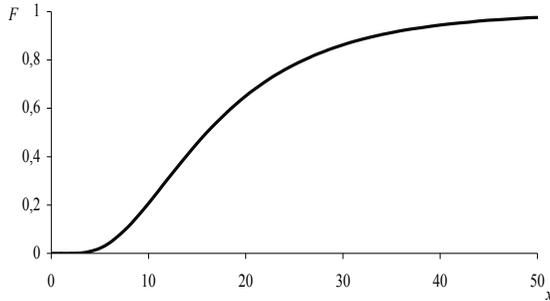


Рис. 2. Вид функции $F(x)$

Характеристиками пыли являются также средний размер частиц пыли $x_{\text{ср}}$ и медиана распределения x_m . Средний размер частиц пыли определяется по формуле

$$x_{\text{ср}} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} xf(x)dx,$$

а медиана делит пыль на две равные по массе части. Для медианы выполняется соотношение $F(x_m) = 1/2$.

Зная функцию $F(x)$, можно найти функцию $f(x)$ путем дифференцирования, $f(x) = \frac{dF}{dx}$.

Для многих видов пыли распределение частиц по размерам подчиняется так называемому логарифмическому нормальному распределению, для которого функция $f(x)$ имеет вид

$$f(x) = \frac{\lg e}{\sqrt{2\pi x \lg \sigma}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{\lg^2 \frac{x}{x_m}}{\lg^2 \sigma} \right),$$



где x_m и σ – параметры распределения; x_m – медиана; σ – дисперсия. Значения параметров x_m и σ для различных видов пыли можно найти в справочнике [3].

Интегральная функция распределения для логарифмически нормального распределения выражается через специальную функцию Φ , называемую интегралом вероятности,

$$F(x) = \Phi \left(\frac{\lg \frac{x}{x_m}}{\lg \sigma} \right).$$

Интеграл вероятности $\Phi(z)$ определяется следующим образом:

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right) dz.$$

В Mathcad функцию $\Phi(z)$ можно вычислить через встроенную функцию erf согласно зависимости

$$\Phi(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}} \right) \right).$$

Параметры циклонов

Известно много конструкций циклонов, и они постоянно совершенствуются. Принцип работы циклонов основан на использовании центробежных сил. По характеру движения газа циклоны делятся на возвратнопоточные и прямоточные. Типичная схема возвратнопоточного циклона показана на рис. 3.

Циклон имеет тангенциальный входной патрубок, цилиндрическую и коническую части корпуса, бункер для сбора пыли и центральный выходной патрубок. При подаче запыленного газа в циклон газ приобретает вращательное движение и направляется вниз по нисходящей спирали. В конической части газ разворачивается (осевая компонента скорости меняет знак) и по восходящей спирали выходит через осевой патрубок. Пыль за счет центробежных сил оседает на боковых стенках корпуса и под действием силы тяжести и нисходящего газа поступает в бункер.

В прямоточных циклонах осевая скорость газа не меняет знак и выход очищенного газа и пыли осуществляется в нижней части корпуса. По сравнению с возвратнопоточными прямоточные циклоны характе-



ризируются меньшими гидравлическим сопротивлением и эффективностью очистки.

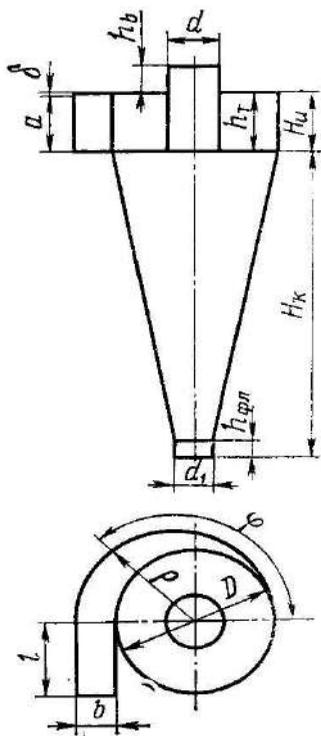


Рис. 3. Циклон СК-ЦН-34

Конструкции различных циклонов описаны в [3], где приводятся основные размеры циклонов в долях диаметра. Поэтому, зная диаметр циклона, можно рассчитать все основные размеры циклона. Мы рассмотрим характеристики только трех возвратнопоточных циклонов, разработанных в Институте НИИОгаз: ЦН-15, ЦН-11 и СК-ЦН-34. Особенности их конструкции состоят в следующем. Циклоны ЦН-15 и ЦН-11 имеют длинный цилиндрический корпус и глубоко заглубленный осевой выходной патрубок. Тангенциальные входные патрубки наклонены к горизонтальной поверхности под углами 15 и 11° соответственно. Циклон СК-ЦН-34 имеет улиточный вход газа, длинную коническую часть, а его центральный выходной патрубок – меньший диаметр и заглублен на высоту улитки.

Циклоны характеризуются следующими величинами.

1. *Диаметр D.* Обычно диаметр циклона не превышает одного метра, но встречаются циклоны диаметром и до трех метров. При увеличении диаметра циклона его эффективность падает, так как при этом уменьшается центробежное ускорение.

2. *Коэффициент гидравлического сопротивления ξ .* Это безразмерный параметр, который используется при расчете гидравлического сопротивления циклона Δp :

$$\Delta p = \xi \frac{\rho_r v^2}{2}. \quad (2.1)$$

Здесь v – среднерасходная скорость газа в циклоне. Это фиктивная величина, определяемая формально как отношение расхода газа Q к площади поперечного сечения циклона,



$$v = \frac{4Q}{\pi D^2}. \quad (2.2)$$

Значения коэффициентов гидравлического сопротивления для рассматриваемых циклонов приводятся в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры циклонов

Параметр	ЦН-15	ЦН-11	СК-ЦН-34
ξ	155	245	1050
x_{50}^c , мкм	4,50	3,65	1,95
$\lg \sigma_1$	0,352	0,352	0,308
$v_{\text{опт}}$, м/с	3,5	3,5	1,7
Δp при $v_{\text{опт}}$, Па	1120	1840	1990

3. *Функция фракционного улавливания пыли $g(x)$* . Функция $g(x)$ показывает, какая доля частиц по массе с размером x улавливается в циклоне. Функция $g(x)$ является монотонно возрастающей, причем $g(0) = 0$ и $g(x) \leq 1$. Качественно вид функции $g(x)$ совпадает с видом функции $F(x)$ (см. рис. 2).

Для многих пылеулавливающих аппаратов функция фракционного улавливания хорошо описывается интегралом вероятности

$$g(x) = \Phi \left(\frac{\lg \frac{x}{x_{50}}}{\lg \sigma_1} \right),$$

где x_{50} и σ_1 – параметры функции; x_{50} – это размер частиц, улавливаемых с эффективностью 50 %, т.е. выполняется соотношение $g(x_{50}) = 0,5$. Параметр x_{50} зависит не только от конструкции и диаметра циклона, но и от плотности пыли, среднерасходной скорости и вязкости газа. Поэтому в справочниках значения x_{50} приводятся для некоторых стандартных условий, для которых приняты следующие значения:

$$D^c = 0,6 \text{ м}, \quad \rho_{\text{п}}^c = 1930 \text{ кг/м}^3, \quad \mu^c = 22,2 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}, \quad v^c = 3,5 \text{ м/с}.$$



Параметр σ_1 не зависит условий работы циклона. Для рассматриваемых циклонов значения x_{50}^c и $\lg \sigma_1$ приводятся в табл. 2.

Если циклон работает при нестандартных условиях, то x_{50} рассчитывается по следующей формуле:

$$x_{50} = x_{50}^c \sqrt{\frac{D \rho_{\Pi}^c \mu^c v^c}{D^c \rho_{\Pi}^c \mu^c v^c}}. \quad (2.3)$$

4. *Оптимальная среднерасходная скорость газа в циклоне $v_{\text{опт}}$.* Для каждого циклона рекомендуется некоторая оптимальная среднерасходная скорость (табл. 2). Для сравнения в таблице приводятся также гидравлические сопротивления циклонов при оптимальной скорости.

Интегральным показателем, характеризующим работу циклона по очистке газа, является эффективность или степень очистки газа η . Она определяется как отношение массы уловленной пыли к массе пыли, поступившей с газом в циклон. Зная запыленности газа на входе c_0 и выходе c_1 циклона, степень очистки газа можно рассчитать по формуле

$$\eta = 1 - \frac{c_1}{c_0}.$$

Если известны функция распределения массы пыли по размерам $f(x)$ и функция фракционного улавливания пыли $g(x)$, то степень очистки газа рассчитывается через интеграл

$$\eta = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x)g(x)dx.$$

В случае если дисперсный состав пыли описывается логарифмически нормальным распределением, а функция фракционного улавливания пыли – интегралом вероятности, то этот интеграл с пределами от 0 до ∞ берется аналитически с получением следующей зависимости:

$$\eta = \Phi \left(\frac{\lg \frac{x_m}{x_{50}}}{\sqrt{\lg^2 \sigma + \lg^2 \sigma_1}} \right). \quad (2.4)$$



Расчет основных характеристик процесса

В качестве исходных данных расчета задаются параметры газа (Q , ρ_g , μ), пыли (x_m , σ , ρ_n) и циклона (x_{50} , σ_1 , $v_{\text{опт}}$). Требуется рассчитать диаметр циклона, эффективность очистки газа и гидравлическое сопротивление циклона.

Последовательность расчета состоит в следующем.

1. По рекомендуемой среднерасходной скорости газа в циклоне и расходу газа определяется диаметр циклона

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi v_{\text{опт}}}}$$

При этом диаметр циклона округляется до круглой цифры и по формуле (2.2) рассчитывается фактическая среднерасходная скорость газа.

2. Вычисляется параметр x_{50} по формуле (2.3).

3. Рассчитывается эффективность очистки газа по формуле (2.4).

4. Рассчитывается гидравлическое сопротивление циклона по формуле (2.1).

Если полученные данные по эффективности очистки и гидравлическому сопротивлению не являются приемлемыми, то их можно скорректировать путем изменения диаметра циклона (помня, что при уменьшении диаметра циклона увеличивается как эффективность очистки, так и гидравлическое сопротивление) или выбрать другой тип циклона.

Контрольные вопросы

1. Каков смысл функции распределения массы частиц пыли по размерам $f(x)$?

2. Если известны функция распределения массы пыли по размерам $f(x)$ и функция фракционного улавливания пыли $g(x)$, то как можно рассчитать степень очистки газа?

3. Как рассчитывается гидравлическое сопротивление циклона?

Задачи

1. Имеется пыль с функцией распределения массы пыли по размерам частиц $f(x) = xe^{-x}$. Найти интегральную функцию распределения $F(x)$ и средний размер частиц пыли $x_{\text{ср}}$.



2. Имеется пыль с функцией распределения массы пыли по размерам частиц $f(x) = xe^{-x}$. Запыленный газ подается в циклон с функцией фракционного улавливания пыли $g(x) = 1 - e^{-x}$. Рассчитать степень очистки газа.

3. Имеется пыль с функцией распределения массы пыли по размерам частиц $f(x)$. Запыленный газ подается в циклон с функцией фракционного улавливания пыли $g(x)$. Определить функцию распределения массы пыли по размерам частиц для пыли в бункере.

Задание 2. Расчет характеристик циклона СК-ЦН-34 при очистке газа в крекинг-установке ГК-3 от пыли

По заданным параметрам запыленного газа и характеристикам циклона СК-ЦН-34 рассчитать геометрические размеры циклона, гидравлическое сопротивление, степень очистки газа и запыленность газа на выходе циклона. Расчет степени очистки газа выполнить двумя способами – путем вычисления интеграла и по точной формуле. Построить графики функции распределения массы пыли по размерам частиц и функции фракционного улавливания пыли в циклоне.

Исходные данные:

$$\text{расход газа } Q = 2400 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$\text{плотность газа } \rho_r = 1,06 \text{ кг/м}^3;$$

$$\text{вязкость газа } \mu = 20,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

$$\text{запыленность газа } c_0 = 10 \text{ г/м}^3.$$

Дисперсный состав пыли подчиняется логарифмически нормальному распределению с параметрами $x_m = 16$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$. Плотность пыли $\rho_n = 2000$ кг/м³. Функция фракционного улавливания пыли в циклоне описывается интегралом вероятности с параметрами $x_{50}^c = 1,95$ мкм, $\lg \sigma_1 = 0,308$. Коэффициент гидравлического сопротивления $\xi = 1050$. Рекомендуемая среднерасходная по сечению циклона скорость газа $v_{\text{орг}} = 1,7$ м/с. Минимальный диаметр частиц пыли $x_{\text{min}} = 0,1$ мкм. Максимальный диаметр частиц пыли $x_{\text{max}} = 1000$ мкм.



Т а б л и ц а 3

Соотношение размеров циклона СК-ЦН-34 (в долях диаметра D)

Высота цилиндрической части $H_{ц}$	0,515
Высота конической части $H_{к}$	2,110
Внутренний диаметр выхлопной трубы d	0,340
Внутренний диаметр пылевывпускного отверстия d_1	0,229
Ширина входного патрубка b	0,214
Высота внешней части выхлопной трубы $h_{в}$	0,25
Высота установки фланца $h_{фл}$	0,1
Высота входного патрубка a	0,515
Длина входного патрубка l	0,6
Высота заглибления выхлопной трубы $h_{т}$	0,515
Текущий радиус улитки ρ	$D/2+b\varphi/180$

При расчете текущего радиуса улитки задать угол φ от 0 до 180° с шагом 30°.



3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ДВУХ МАТЕРИАЛОВ

Задача разделения двух материалов встречается во многих отраслях промышленности. Например, извлечение золота из золотосодержащего песка (разделение золота и песка), обогащение угля (отделение угля от пустой породы), очистка воздуха от пыли, удаление воды из водонефтяной эмульсии, классификация сыпучего материала на два класса по заданному граничному размеру. В общем случае задача разделения ставится следующим образом. Имеется смесь, состоящая из двух материалов, и эту смесь нужно разделить, чтобы каждый материал был по отдельности.

В соответствии с конкретной задачей аппараты для разделения материалов могут работать на различных принципах. При разделении по крупности используются сита или аппараты, разделяющие по скорости витания. При разделении материалов по плотности применяют разделяющие жидкости с плотностью легче тяжелого материала и тяжелее легкого материала (легкий материал всплывает, тяжелый – тонет). При разделении магнитного и немагнитного материалов, например магнетита и песка, используются магнитные сепараторы.

Идеальное разделение смеси материалов можно изобразить следующей схемой (рис. 4).

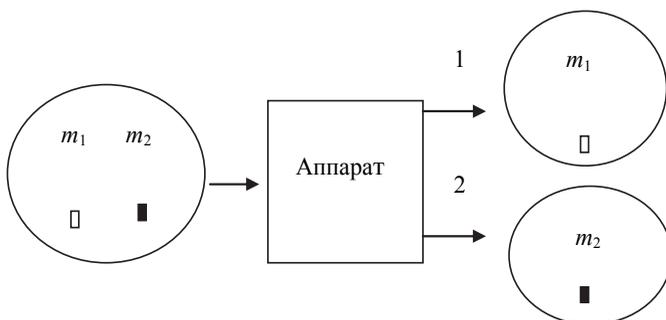


Рис. 4. Схема идеального разделения материалов



Имеется смесь двух материалов – первого и второго (условно белого и черного) с массами m_1 и m_2 соответственно. Смесь пропускается через разделительный аппарат, у которого имеется один вход и два выхода: первый и второй. При идеальном разделении весь первый материал поступает в первый выход, а второй – во второй выход. Возможен и другой вариант идеального разделения: первый материал идет во второй выход, а второй материал – в первый. Но если перенумеровать выходы, то второй вариант сведется к первому.

В реальных условиях, как правило, идеальное разделение не достигается и в обоих выходах содержатся оба материала. Реальное разделение можно проиллюстрировать схемой, представленной на рис. 5.

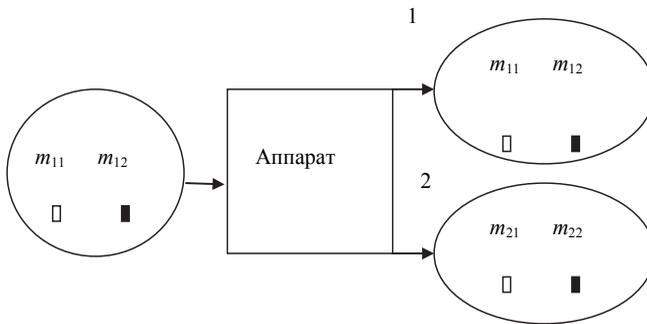


Рис. 5. Схема реального разделения

В первом выходе содержится первый материал с массой m_{11} и второй – с массой m_{12} . Во втором выходе также содержится первый и второй материалы с массами m_{21} и m_{22} соответственно. Массы материалов на выходе составляют матрицу

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix},$$

которую назовем матрицей разделения. Номер строки матрицы соответствует номеру выхода, а номер столбца – номеру материала. Матрица разделения дает полную картину разделения. При идеальном разделении матрица разделения имеет вид

$$\begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix} \text{ (первый вариант) или } \begin{pmatrix} 0 & m_2 \\ m_1 & 0 \end{pmatrix} \text{ (второй вариант).}$$



В матрице не все элементы независимы, так как сохранение массы каждого материала накладывает два ограничения: $m_{11} + m_{12} = m_1$ и $m_{21} + m_{22} = m_2$. Таким образом, из четырех элементов матрицы независимыми являются два.

Для описания процесса разделения используют еще ряд величин, выражаемых через элементы матрицы разделения. В частности, доля материала по массе, которая пошла в первый или второй выход, называется соответственно выходом материала в первый γ_1 или второй выход γ_2 . Величины γ_1 и γ_2 определяются формулами:

$$\gamma_1 = \frac{m_{11} + m_{12}}{m_1 + m_2}, \quad \gamma_2 = \frac{m_{21} + m_{22}}{m_1 + m_2}$$

и связаны зависимостью $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$.

Кроме размерной матрицы разделения, используют безразмерную матрицу, которая определяется следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_{11}}{m_1} & \frac{m_{12}}{m_2} \\ \frac{m_{21}}{m_1} & \frac{m_{22}}{m_2} \end{pmatrix}.$$

Для удобства запоминания можно отметить, что обезразмеривание элементов матрицы производится исходной массой соответствующего вида материала.

Безразмерная матрица также дает полную картину разделения. В безразмерной матрице разделения сумма элементов по столбцам равна единице, т. е. $\mu_{11} + \mu_{12} = 1$ и $\mu_{21} + \mu_{22} = 1$.

В идеальном случае безразмерная матрица разделения имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ (первый вариант) или } \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ (второй вариант).}$$

Посмотрим, как будут выглядеть размерная и безразмерная матрицы разделения при простом делении материала (без обогащения) с выходами γ_1 и γ_2 :

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_1 \gamma_1 & m_2 \gamma_1 \\ m_1 \gamma_2 & m_2 \gamma_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_1 \\ \gamma_2 & \gamma_2 \end{pmatrix}.$$



Можно заметить, что при простом делении материала в безразмерной матрице строки одинаковые, а след матрицы равен единице ($\mu_{11} + \mu_{22} = \gamma_1 + \gamma_2 = 1$).

Так как результат деления описывается двумя параметрами, выбрав любых два независимых параметра, можно определить все остальные.

Непрерывные процессы деления удобнее описывать, используя массовые доли. Массовые доли первого c_1 и второго c_2 материалов в исходной смеси будут равны

$$c_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad c_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

При этом выполняется условие $c_1 + c_2 = 1$.

Массовые доли на выходе аппарата составляют матрицу массовых долей

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_{11}}{m_{11} + m_{12}} & \frac{m_{12}}{m_{11} + m_{12}} \\ \frac{m_{21}}{m_{21} + m_{22}} & \frac{m_{22}}{m_{21} + m_{22}} \end{pmatrix}.$$

Для матрицы массовых долей сумма элементов по строкам равна единице: $c_{11} + c_{12} = 1$ и $c_{21} + c_{22} = 1$. Для идеального деления матрица массовых долей совпадает с единичной матрицей. В случае простого деления материала матрица массовых долей имеет вид

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 \\ c_1 & c_2 \end{pmatrix}.$$

Матрица массовых долей дает полную картину деления, за исключением случая простого деления, так как невозможно определить выходы материалов.

Поскольку процесс деления описывается двумя параметрами, то возникает вопрос: как сравнивать между собой результаты различных опытов? Например, в одном опыте получили $\gamma_1 = 0,5$ и $c_{11} = 0,7$, а в другом – $\gamma_1 = 0,4$ и $c_{11} = 0,8$. Второй опыт характеризуется меньшим выходом, но большей массовой долей первого материала. В каком опыте обогащение лучше?



Таким образом, возникает необходимость в некотором критерии, по которому можно было бы оценивать эффективность разделения и сравнивать между собой различные опыты и аппараты.

Попробуем вывести такой критерий. Обозначим его через E и выберем в качестве независимых переменных параметры μ_{11} и μ_{22} , так как безразмерный критерий E должен выражаться через безразмерные величины. Таким образом, нам нужно получить вид зависимости $E(\mu_{11}, \mu_{22})$. К функции $E(\mu_{11}, \mu_{22})$ предъявим следующие требования:

1) симметричность относительно номера материала. Поскольку материалы равноправны, функция $E(\mu_{11}, \mu_{22})$ должна быть симметричной функцией от μ_{11} и μ_{22} , т. е. $E(\mu_{11}, \mu_{22}) = E(\mu_{22}, \mu_{11})$;

2) $E = 1$ при идеальном разделении;

3) $E = 0$ при простом делении материала без обогащения;

4) требование простоты, которое сводится к линейной зависимости функции $E(\mu_{11}, \mu_{22})$ от μ_{11} и μ_{22} . Это требование связано с тем, что любая функция, удовлетворяющая требованиям 1–3, при возведении в любую положительную степень удовлетворяет этим же требованиям.

Общий вид линейной функции от двух переменных (требование 4) имеет вид $E = A + B\mu_{11} + C\mu_{22}$. Из симметричности функции относительно μ_{11} и μ_{22} (требование 1) следует $C = B$. Таким образом, $E = A + B(\mu_{11} + \mu_{22})$. При идеальном разделении $\mu_{11} = \mu_{22} = 1$, и требование 2 можно записать в виде уравнения $1 = A + 2B$. При простом делении $\mu_{11} + \mu_{22} = 1$ и требование 3 запишется в виде $0 = A + B$. Решая два уравнения относительно A и B , получим $A = -1$ и $B = 1$.

Таким образом, критерий эффективности разделения имеет вид

$$E = \mu_{11} + \mu_{22} - 1.$$

Используя соотношения между элементами безразмерной матрицы разделения $\mu_{11} + \mu_{21} = 1$ и $\mu_{12} + \mu_{22} = 1$, эффективность разделения можно записать также в виде

$$E = \mu_{11} - \mu_{12} = \mu_{22} - \mu_{21}.$$

Последнюю формулу легко запомнить, представляя ее как «извлечение» минус «засорение». Критерий эффективности разделения, введенный выше, был сформулирован впервые М.Д. Барским [4].

Зависимость E от μ_{11} и μ_{22} можно проанализировать в плоскости $\mu_{11} - \mu_{22}$ (рис. 6).



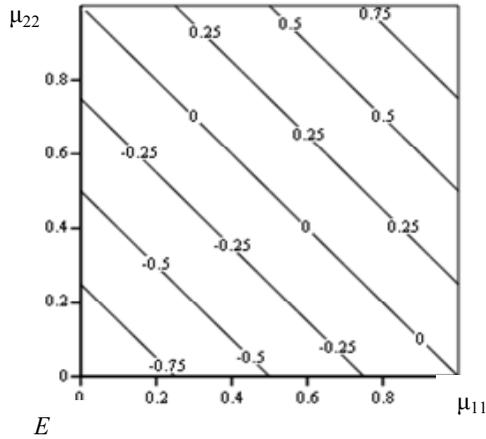


Рис. 6. Карта линий уровня для $E(\mu_{11}, \mu_{22})$

Область допустимых значений представляет собой квадрат $0 \leq \mu_{11} \leq 1$ и $0 \leq \mu_{22} \leq 1$. В точке $\mu_{11} = \mu_{22} = 1$ $E = 1$. На диагонали квадрата $\mu_{11} + \mu_{22} = 1$ $E = 0$. На любой линии, параллельной этой диагонали, $E = \text{const}$. В области выше диагонали $E > 0$, в области ниже диагонали $E < 0$. В области с отрицательной эффективностью разделение происходит, но материалы поступают не в свои выходы. От отрицательной эффективности можно избавиться, перенумеровав выходы или взяв E по модулю. Каждому значению эффективности разделения, за исключением $E = 1$, соответствует бесконечное число точек.

Если в качестве независимых переменных взять не μ_{11} и μ_{22} , а другие переменные, то критерий эффективности будет выглядеть иначе. Приведем несколько записей этого критерия:

$$E = \frac{(c_{11} - c_1)(c_{22} - c_2)}{c_1 c_2 (c_{11} + c_{22} + 1)};$$

$$E = \frac{\mu_{11} - \gamma_1}{1 - c_1} \quad (\text{критерий Ханкока-Луйкена});$$

$$E = \frac{\gamma_1 (c_{11} - c_1)}{c_1 (1 - c_1)} \quad (\text{критерий Чечотта});$$



$$E = \frac{(c_{11} - c_1)(c_1 - c_{21})}{c_1(1 - c_1)(c_{11} - c_{21})} \text{ (критерий Лященко–Хаузера).}$$

Рассмотрим формулы расчета эффективности разделения порошка на два класса по заданному граничному размеру x_r в циклоне. Будем считать, что нам известны плотность функции распределения массы частиц по размерам $f(x)$ и функция фракционного улавливания частиц $g(x)$, где x – размер частицы. Обозначим: первый материал – мелкие частицы ($x < x_r$), второй материал – крупные частицы ($x > x_r$), первый выход – патрубок выхода газа, второй – бункер циклона. Поскольку эффективность разделения не зависит от массы исходного материала, примем ее равной единице. Последовательность расчета эффективности разделения представлена ниже:

$$m_1 = \int_0^{x_r} f(x) dx, \quad m_2 = \int_{x_r}^{x_{\max}} f(x) dx,$$

$$m_{21} = \int_0^{x_r} f(x)g(x) dx, \quad m_{22} = \int_{x_r}^{x_{\max}} f(x)g(x) dx,$$

$$E = \mu_{22} - \mu_{21} = \frac{m_{22}}{m_2} - \frac{m_{21}}{m_1}.$$

Меняя скорость газа в циклоне, можно влиять на функцию фракционного улавливания частиц $g(x)$ через x_{50} и добиться максимальной эффективности классификации.

Контрольные вопросы

1. Каков смысл элементов размерной матрицы разделения?
2. Записать три вида записи критерия Барского для эффективности разделения.
3. Как можно влиять на эффективность разделения сыпучего материала на два класса по крупности в циклоне?



Задачи

1. Известны параметры процесса разделения смеси двух материалов с массами m_1 и m_2 : выход материала в первый выход γ_1 и масса первого материала в первом выходе m_{11} . Найти все элементы матрицы разделения m_{ij} .

2. Доказать, что критерий Ханкока–Луйкена совпадает с критерием Барского.

3. Имеется пыль с равномерным распределением массы пыли по размерам частиц. Размер частиц пыли меняется в пределах от 0 до x_0 . Запыленный газ подается в циклон с функцией фракционного улавливания пыли $g(x) = x/x_0$. Найти эффективность разделения пыли на два класса по граничному размеру x_r .

Задание 3. Расчет оптимального режима работы циклона при разделении дисперсного материала на два класса

Имеется дисперсный материал (каменноугольная пыль) с плотностью частиц 1400 кг/м^3 . Известно, что распределение массы пыли по размерам частиц подчиняется логарифмически нормальному распределению с параметрами $x_m = 15 \text{ мкм}$ и $\lg \sigma = 0,334$. Максимальный размер пыли равен 1000 мкм .

Требуется разделить материал на два класса с граничным размером 10 мкм .

Для разделения используется циклон ЦН-24, функция фракционного улавливания пыли которого описывается интегралом вероятности с параметрами $x_{50}^c = 8,5 \text{ мкм}$, $\lg \sigma_1 = 0,308$. Диаметр циклона $0,6 \text{ м}$, вязкость воздуха $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Определить, при какой среднерасходной скорости газа в циклоне эффективность разделения материала максимальна.



4. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ И ВЫТЕСНЕНИЯ

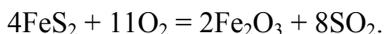
Следующая лабораторная работа посвящена расчету процесса окисления SO_2 в SO_3 в изотермических каталитических реакторах идеального перемешивания и вытеснения. Реакция окисления SO_2 в SO_3 имеет вид



Реакция является экзотермической, поэтому будем предполагать, что изотермичность процесса в реакторе обеспечивается за счет встроенных теплообменников.

В промышленности данная реакция используется в производстве серной кислоты. Один из способов получения серной кислоты включает следующие этапы.

1. Получение SO_2 путем отжига в воздушной среде пирита (серного колчедана) согласно реакции



2. Окисление SO_2 в SO_3 с использованием ванадиевого катализатора при температуре 400–600 °С и атмосферном давлении.

3. Абсорбция SO_3 концентрированной серной кислоты с получением олеума, который разбавляют водой для получения серной кислоты нужной концентрации.

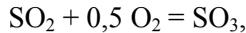
Реакция окисления SO_2 в SO_3 является обратимой реакцией, поэтому степень превращения SO_2 в реакторе не может превышать равновесную. Предельные (равновесные) параметры процесса можно рассчитать на основе уравнения химического равновесия, записанного через парциальные давления компонентов смеси:

$$\frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = K_p,$$



где K_p – константа химического равновесия, зависящая от температуры. Вид зависимости $K_p(T)$ обычно задается полуэмпирическими формулами.

Часто реакцию окисления SO_2 в SO_3 и уравнение химического равновесия записывают в другом виде:



$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \sqrt{K_p} = K_1.$$

Равновесный состав смеси можно рассчитать таким же способом, как это делали для смеси метан–водород–азот. Зная исходный состав смеси (объемные доли SO_2 – a , O_2 – b , N_2 – c) и задаваясь степенью превращения SO_2 , нужно составить таблицу и найти зависимости парциальных давлений компонентов от x – $p_{\text{SO}_3}(x)$, $p_{\text{SO}_2}(x)$ и $p_{\text{O}_2}(x)$. Подставляя эти зависимости в уравнение химического равновесия, получаем уравнение относительно x :

$$\frac{p_{\text{SO}_3}(x)}{p_{\text{SO}_2}(x) \sqrt{p_{\text{O}_2}(x)}} = K_1,$$

которое можно решить численно или аналитически.

В лабораторной работе требуется рассчитать процесс при изобарно-изотермических условиях в реакторах двух типов:

- в реакторе идеального перемешивания (РИП);
- в реакторе идеального вытеснения (РИВ).

Это наиболее простые и известные идеализированные модели химических реакторов.

Начнем с РИП. Схематично РИП обычно изображают в виде емкости с мешалкой (рис. 7), обеспечивающей хорошее перемешивание.

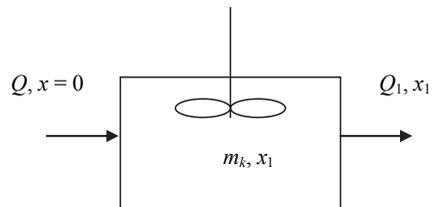


Рис. 7. Схема реактора идеального перемешивания



Основными свойствами РИП являются следующие.

1. Внутри реактора нет градиентов концентраций и температуры, т. е. в каждой точке реактора параметры смеси одинаковы.
2. Состав смеси на выходе реактора совпадает с составом смеси внутри реактора.

В лабораторной работе задача для РИП ставится следующим образом. В реактор загружается катализатор массой m_k (г) и подается газовая смесь известного состава (a, b, c) с расходом Q (л/ч при н.у.). На катализаторе протекает реакция со скоростью r_{SO_2} (л SO_2 /ч·г_к). Смысл r_{SO_2} – это количество SO_2 в л при н.у., которое окисляется на 1 г катализатора в час. Скорость окисления SO_2 зависит от состава смеси и температуры и описывается зависимостью [2]

$$r_{\text{SO}_2} = k \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + 0,8 p_{\text{SO}_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{K_1 p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right)^2 \right],$$

где k – коэффициент, зависящий от температуры. Учитывая, что парциальные давления компонентов зависят от x , скорость окисления SO_2 можно также рассматривать как функцию от x – $r_{\text{SO}_2}(x)$. Требуется определить степень превращения SO_2 – x_1 и состав смеси на выходе реактора.

Чтобы получить уравнение для расчета x_1 , запишем баланс по SO_2 :

$$Qax_1 = m_k r_{\text{SO}_2}(x_1).$$

Слева – количество окисленного SO_2 , рассчитанное через количество поступившего SO_2 и степень превращения, справа – то же самое, рассчитанное через скорость реакции. Данное уравнение решается численно относительно x_1 .

Теперь рассмотрим тот же процесс в РИВ. РИВ – это реактор, в котором газовая смесь движется без перемешивания и массообмена между слоями. Реактор обычно изображают в виде трубы (рис. 8), по которой реакционная смесь движется без перемешивания. При этом предполагают, что параметры смеси зависят только от продольной координаты трубы, которой могут быть расстояние от входного сечения, объем между входным и текущим сечениями или масса катализатора между входным и текущим сечениями реактора. В нашем случае, поскольку скорость окисления SO_2 отнесена к массе катализатора, удобно



выбрать в качестве продольной координаты массу катализатора между входным и текущим сечениями реактора – m . Переменная m меняется от 0 (вход) до m_k (выход).

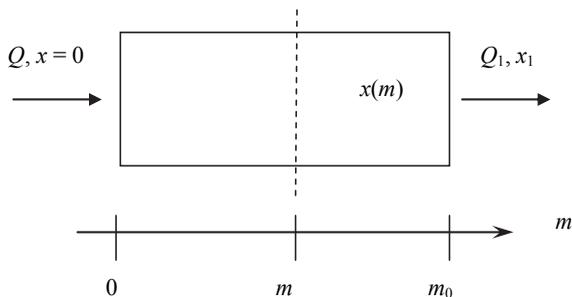


Рис. 8. Схема реактора идеального вытеснения

Чтобы вывести уравнение, которому подчиняется $x(m)$, рассмотрим участок реактора (рис. 9), расположенный в диапазоне $(m, m + dm)$, и запишем для него баланс по SO_2 . Разность между входящим и выходящим потоками SO_2 равна произведению массы катализатора на скорость окисления SO_2 :

$$Qa(1 - x(m)) - Qa(1 - x(m + dm)) = dm \cdot r_{\text{SO}_2}(x).$$

Преобразуя уравнение и устремляя dm к нулю, получим

$$Qa \frac{x(m + dm) - x(m)}{dm} = r_{\text{SO}_2}(x),$$

$$Qa \frac{dx}{dm} = r_{\text{SO}_2}(x).$$

В результате получаем дифференциальное уравнение, которое необходимо решить при начальном условии $x(0) = 0$. В Mathcad это можно сделать с помощью функции *rkfixed* или *Given-Odesolve*.

В лабораторной работе скорость окисления SO_2 описывается довольно сложной формулой, поэтому в расчетах придется использовать программу Mathcad. Но чтобы лучше понять, что такое РИП и РИВ, рассмотрим несколько простых задач для гомогенной реакции $A \rightarrow B$, протекающей без изменения объема.



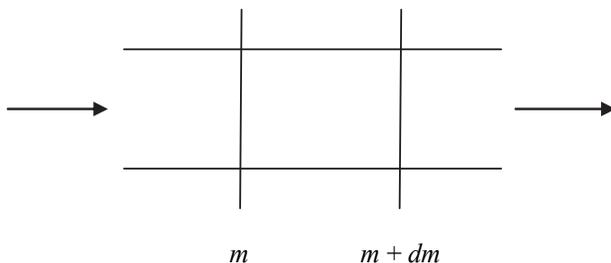


Рис. 9. Схема элемента реактора

Введем обозначения: Q – расход газовой смеси, л/с; c – концентрация реагента A , моль/л; c_0 и c_1 – входная и выходная концентрации A .

Будем считать, что скорость реакции отнесена к единице объема реактора и зависит от концентрации по известной зависимости $r(c)$ (моль/с · л). В частном случае мы будем рассматривать реакцию первого порядка, для которой $r = kc$, где k – константа скорости реакции, зависящая от температуры.

Рассмотрим установившийся (стационарный) процесс в РИП. Дано: Q , c_0 , V_0 – объем реактора и $r(c)$. Требуется найти c_1 и x_1 .

Запишем уравнение баланса по реагенту A :

$$Q(c_0 - c_1) = V_0 r(c_1).$$

Обозначим $\tau = V_0/Q$ – время контакта, тогда уравнение для определения c_1 можно переписать в виде

$$c_0 - c_1 = \tau r(c_1).$$

Для реакции первого порядка уравнение решается аналитически:

$$c_0 - c_1 = \tau k c_1, \quad c_1 = \frac{c_0}{1 + \tau k}, \quad x_1 = \frac{c_0 - c_1}{c_0} = \frac{\tau k}{1 + \tau k}.$$

Рассмотрим тот же процесс в РИВ. Возьмем в качестве продольной координаты объем, заключенный между входным и текущим сечениями реактора, V . Выделим в реакторе объем, заключенный между сечениями, V и $V + dV$ и запишем для него баланс по реагенту:

$$Qc(V) - Qc(V + dV) = dV \cdot r(x).$$



Преобразуя уравнение и устремляя dV к нулю, получим уравнение

$$Q \frac{c(V + dV) - c(V)}{dV} = -r(c),$$

$$Q \frac{dc}{dV} = -r(c).$$

Введем новую продольную переменную $t = V/Q$ – время, за которое смесь доходит до текущего сечения. Переменная t меняется от 0 до τ . С новой переменной уравнение записывается в виде

$$\frac{dc}{dt} = -r(c).$$

В общем случае оно решается численно с начальными условиями $c(0) = c_0$. Для реакции первого порядка уравнение будет иметь вид

$$\frac{dc}{dt} = -kc.$$

Решение уравнения можно получить методом разделения переменных:

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad c_1 = c_0 e^{-k\tau}, \quad x_1 = 1 - e^{-k\tau}.$$

При выборе реактора для проведения процесса часто возникает вопрос: в каком реакторе выгоднее проводить процесс – в РИП или РИВ? Сравнить между собой реакторы можно двумя способами.

1. Взять два равных по объему реактора, РИП и РИВ, задать одинаковые входные условия (Q и c_0) и рассчитать c_1 . В каком реакторе c_1 будет меньше, тот реактор будет лучше.

2. Можно задать Q , c_0 и c_1 и вычислить объем каждого реактора. Какой реактор будет иметь меньший объем, тот будет лучше.

Проведем сравнение вторым способом и будем считать, что известна зависимость $r(c)$. Рассчитаем объем каждого реактора:

для РИП

$$Q(c_0 - c_1) = V_{\text{РИП}} r(c_1), \quad V_{\text{РИП}} = \frac{Q(c_0 - c_1)}{r(c_1)};$$



для РИВ

$$Q \frac{dc}{dV} = -r(c), \quad -Q \frac{dc}{r(c)} = dV, \quad V_{\text{РИВ}} = Q \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{r(c)}.$$

Чтобы ответить на требуемый вопрос, достаточно сравнить два выражения:

$$\frac{(c_0 - c_1)}{r(c_1)} \quad \text{и} \quad \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{r(c)}.$$

Сделаем это графически. Рассмотрим сначала случай, когда $r(c)$ – монотонно возрастающая функция. Это случай характерен для большинства реакций – чем выше концентрация реагента, тем выше скорость реакции.

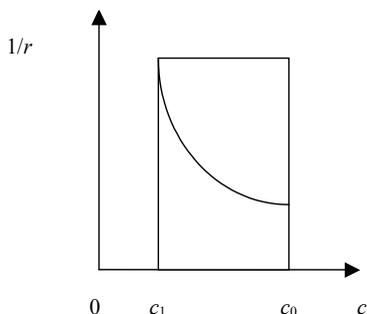


Рис. 10. График функции $1/r(c)$

Построим график функции $\frac{1}{r(c)}$

(рис. 10). Площадь под кривой будет пропорциональна объему РИВ, а площадь прямоугольника высотой $1/r(c_1)$ – объему РИП. Видно, что $V_{\text{РИП}} > V_{\text{РИВ}}$. Таким образом, для рассмотренного случая РИВ лучше РИП.

Если рассмотреть случай, когда $r(c)$ – монотонно убывающая функция (такое возможно для каталитических реакций), то лучшим реактором будет РИП.

До этого мы рассматривали стационарные процессы в проточных реакторах. Рассмотрим два нестационарных процесса в РИП для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ ($r = kc$).

1. *Процесс в непроточном РИП.* Даны: объем реактора V , концентрация реагента в начальный момент c_0 . Найти, как будет меняться концентрация реагента со временем.

Запишем уравнение баланса по реагенту в реакторе:

$$\frac{d}{dt}(Vc) = -Vr = -Vkc,$$



$$\frac{dc}{dt} = -kc.$$

Решение данного уравнения с начальными условиями $c(0) = c_0$ будет иметь вид $c = c_0 \exp(-kt)$. Характерное время процесса равняется $1/k$. Можно отметить, что уравнение для непроточного РИП совпадает с уравнением для проточного РИВ.

2. *Процесс выхода на стационарный режим в проточном РИП.* Даны: объем реактора V , расход смеси Q , концентрация реагента во входном потоке c_0 , концентрация реагента в реакторе в начальный момент времени $c(0) = 0$. Найти, как будет меняться концентрация реагента со временем.

Запишем баланс по реагенту в реакторе:

$$\frac{d}{dt}(Vc) = Qc_0 - Qc - Vr = Q(c_0 - c) - Vkc.$$

Поделив обе части уравнения на Q , получим

$$\tau \frac{dc}{dt} = c_0 - c - \tau kc.$$

Решение будем искать в виде суммы решения однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения. Однородное уравнение и его решение будут иметь вид:

$$\tau \frac{dc}{dt} = -(1 + \tau k)c, \quad \frac{dc}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + k\right)c,$$

$$c = C \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + k\right)t\right],$$

где C – константа интегрирования. Частным решением неоднородного уравнения является стационарное решение $c = \frac{c_0}{1 + \tau k}$. В результате общее решение запишется как

$$c = C \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + k\right)t\right] + \frac{c_0}{1 + \tau k}.$$



Константа C находится из начального условия $c(0) = 0$. Опуская выкладки, выпишем решение:

$$c = \frac{c_0}{1 + \tau k} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{1}{\tau} + k\right)t\right) \right].$$

Характерное время выхода на стационарный режим будет $\frac{\tau}{1 + \tau k}$.

Контрольные вопросы

1. Как определяется время контакта реактора?
2. Каковы основные свойства РИП и РИВ?
3. Какой реактор обеспечивает более высокую конверсию при заданном объеме реактора – РИП или РИВ, если скорость реакции растёт с увеличением концентрации реагента?

Задачи

1. Дана реакция $A \rightarrow B$ со скоростью реакции $r_A = kc^2$, где c – концентрация реагента A ; k – константа скорости реакции. Реакционная смесь с концентрацией реагента c_0 подается в РИП со временем контакта τ . Определить концентрацию реагента на выходе реактора.

2. Дана реакция $A \rightarrow B$ со скоростью реакции $r_A = kc^n$, где c – концентрация реагента A ; n – порядок реакции, k – константа скорости реакции. Реакционная смесь с концентрацией реагента c_0 подается в РИВ со временем контакта τ . Определить концентрацию реагента на выходе реактора.

3. Реакцию первого порядка $A \rightarrow B$ исследовали в реакторе со временем контакта τ и начальной концентрации реагента c_0 . Концентрация реагента на выходе реактора составила c_1 . Рассчитать константу скорости реакции при проведении процесса в РИП и РИВ.



Задание 4. Расчет процесса окисления SO₂ в SO₃ на ванадиевом катализаторе в изотермических реакторах идеального перемешивания и вытеснения

1. Зная объемные доли SO₂, O₂ и N₂ в исходной газовой смеси, вывести формулы для расчета объемных долей компонентов смеси в зависимости от степени превращения SO₂.

2. Исходная газовая смесь содержит SO₂ – 7,58 об.%, O₂ – 11,16 об.%, остальное – азот. Рассчитать равновесный состав смеси и равновесную степень превращения SO₂ при $T = 500$ °C и $P = 1$ атм.

При $T = 500$ °C и $P = 1$ атм $K_1 = 58,16 \text{ атм}^{-0,5}$.

3. В изотермический проточный реактор идеального перемешивания, содержащий 20 г катализатора ИК-1-4, подается при $T = 500$ °C и $P = 1$ атм газовая смесь состава по п. 2 с расходом 100 л/ч. Рассчитать степень превращения SO₂ и состав смеси на выходе из реактора.

Наблюдаемая скорость окисления SO₂ на ванадиевом катализаторе вычисляется по формуле

$$r_{\text{SO}_2} = k \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + 0,8 p_{\text{SO}_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{K_1 p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right)^2 \right] \quad [\text{л/ч} \cdot \text{г}].$$

При $T = 500$ °C и $P = 1$ атм $k = 23,9 \text{ л/ч} \cdot \text{г}_k \cdot \text{атм}$.

4. При тех же условиях газовая смесь подается в изотермический проточный реактор идеального вытеснения. Рассчитать степень превращения SO₂ и состав смеси на выходе из реактора.



5. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ И ВЫТЕСНЕНИЯ

Ранее мы рассмотрели расчет процесса окисления SO_2 в SO_3 в двух изотермических реакторах. Теперь рассмотрим данный процесс в реакторах без теплообмена с окружающей средой в так называемых адиабатических реакторах. В этом случае теплота, выделяющаяся в результате реакции, идет на нагрев реакционной смеси.

С учетом выделения тепла реакция окисления SO_2 в SO_3 записывается в виде



где q – теплота реакции. По определению это количество тепла, выделяющееся при окислении 1 моля SO_2 . Для данной реакции $q = 97$ кДж/моль. Вообще говоря, теплота реакции зависит от температуры процесса, но во многих случаях этой зависимостью можно пренебречь.

Лабораторная работа включает три задания.

1. По заданным в начальный момент температуре и составу смеси рассчитать равновесные температуру и парциальные давления компонентов смеси при переходе к равновесию в адиабатических условиях.

2. Зная параметры смеси на входе в реактор и параметры реактора, рассчитать процесс в адиабатическом РИП.

3. Рассчитать аналогичный процесс в адиабатическом РИВ.

Первое задание. Дано: температура исходной смеси T_0 , ее состав – объемные доли SO_2 (a), O_2 (b) и N_2 (c); зависимость константы равновесия от температуры $K_1(T)$; теплота реакции q и теплоемкость 1 моля смеси c_p . Доля SO_2 в исходной смеси составляет проценты. Поэтому можно пренебречь изменением числа молей смеси и принять теплоемкость одного моля смеси c_p постоянной.

В прошлой работе равновесный состав мы рассчитывали на основе уравнения химического равновесия. При этом мы предварительно вывели зависимости парциальных давлений компонентов смеси от



степени превращения SO_2 . Можно заметить, что при выводе этих зависимостей температура явным образом нигде не присутствовала. Это означает, что эти зависимости справедливы и при изменении температуры. В самом деле, если смесь нагреть без протекания химической реакции, изменится ее объем, но не изменится ее мольный состав.

Переход к равновесию сопровождается выделением тепла и соответственно повышением температуры смеси. Поэтому равновесное состояние смеси будем характеризовать двумя параметрами – степенью превращения SO_2 и температурой T . Чтобы их определить, необходимо написать два уравнения.

Первым уравнением будет уравнение химического равновесия

$$\frac{p_{\text{SO}_3}(x)}{p_{\text{SO}_2}(x)\sqrt{p_{\text{O}_2}(x)}} = K_1(T).$$

Второе уравнение можно написать на основе баланса по теплу. Оно отражает, что тепло, выделившееся в результате реакции, пошло на нагрев смеси. Запишем это соотношение для одного моля смеси:

$$axq = c_p(T - T_0).$$

Таким образом, мы имеем два уравнения относительно двух неизвестных, которые можно решить численно с помощью функции *Given-Find*.

Последнее уравнение дает зависимость T от x :

$$T(x) = T_0 + \frac{aq}{c_p}x.$$

С помощью этой зависимости систему из двух уравнений можно свести к одному уравнению относительно x и использовать функцию *root*:

$$\frac{p_{\text{SO}_3}(x)}{p_{\text{SO}_2}(x)\sqrt{p_{\text{O}_2}(x)}} = K_1(T(x)).$$

Второе задание. Расчет процесса в РИП. Дополнительно к данным первого задания даются: расход смеси Q , масса катализатора в реакторе m_k и зависимость скорости окисления SO_2 от состава смеси и температуры $r_{\text{SO}_2}(p_{\text{SO}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{SO}_3}, T)$. Вид этой зависимости приводится



в лабораторном задании. Нужно рассчитать параметры смеси T_1 и x_1 на выходе реактора.

Учитывая зависимости парциальных давлений компонентов от x , скорость окисления SO_2 можно рассматривать как функцию от x и T :

$$r(x, T) = r_{\text{SO}_2}(p_{\text{SO}_2}(x), p_{\text{O}_2}(x), p_{\text{SO}_3}(x), T).$$

Для расчета x_1 и T_1 запишем уравнения баланса по SO_2 и по теплу:

$$Qax_1 = m_k r(x_1, T_1),$$

$$ax_1 q = c_p (T_1 - T_0).$$

Эта система решается численно относительно x_1 и T_1 . Систему можно также с помощью зависимости $T(x)$ свести к одному уравнению относительно x_1 :

$$Qax_1 = m_k r(x_1, T(x_1)).$$

Третье задание. Расчет процесса в РИВ. Постановка задачи такая же, как и для РИП.

Уравнения выписываются по аналогии с предыдущей лабораторной работой:

$$Qa \frac{dx}{dm} = r(x, T),$$

$$axq = c_p (T - T_0).$$

К первому уравнению нужно добавить начальное условие $x(0) = 0$. В данной системе уравнений одно уравнение дифференциальное, а второе – алгебраическое. В Mathcad функций для решения таких систем нет. Поэтому, используя зависимость $T(x)$, сведем систему к одному дифференциальному уравнению, которое можно решить с помощью функции *rkfixed* или *Given-Odesolve*:

$$Qa \frac{dx}{dm} = r(x, T(x)).$$

Теперь рассмотрим эти же вопросы, только в более общей постановке для реакции:



$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где i – номер компонента; ν_i – стехиометрические коэффициенты; A_i – i -й компонент. Примем для простоты, что реакция идет без изменения числа молей ($\sum_i \nu_i = 0$) и теплоемкость смеси c_p постоянна.

Сделаем небольшое отступление в термодинамику, чтобы более строго написать уравнения баланса по теплу. Пусть у нас есть некоторая термодинамическая система, находящаяся при постоянном давлении. Для нее можно записать второй закон термодинамики, который отражает, что изменение внутренней энергии системы происходит за счет подвода тепла к системе и совершения системой работы:

$$dU = dQ - PdV.$$

Здесь U – внутренняя энергия; Q – тепло; P – давление; V – объем. Учитывая, что $P = \text{const}$, это соотношение можно записать в виде

$$d(U + PV) = dQ.$$

Величина $U + PV$ в термодинамике называется энтальпией и обозначается H . Последнее соотношение можно записать как

$$dH = dQ.$$

Отсюда следует, что если к системе подводится тепло, то оно идет на увеличение энтальпии, а если процесс адиабатический, то энтальпия сохраняется.

Энтальпия – это величина аддитивная, и если смесь состоит из идеальных газов, то полную энтальпию можно представить в виде суммы энтальпий компонентов. Пусть N_i – число молей i -го компонента; h_i – энтальпия одного моля i -го компонента. Тогда полная энтальпия будет

$$H = \sum N_i h_i.$$

Предположим, что теплоемкость i -го компонента постоянна и равна c_{pi} . Тогда для энтальпии одного моля i -го компонента можно написать выражение

$$h_i(T) = h_i(T_0) + c_{pi}(T - T_0).$$

Выведем соотношение, поясняющее, как связана теплота реакции с энтальпиями компонентов.



По определению теплота реакции для реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$ – это количество теплоты, которое выделяется, если в реакцию вступают реагенты в количествах, равных своим стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции



это теплота, выделившаяся при вступлении в реакцию 1 моля SO_2 и 0,5 моля O_2 с образованием одного моля SO_3 .

Будем проводить реакцию при постоянной температуре, для этого нам придется отводить тепло и уменьшать соответственно энтальпию системы. Энтальпия системы до реакции будет

$$H_0 = \sum_{\text{реаг}} |\nu_i| h_i = - \sum_{\text{реаг}} \nu_i h_i,$$

так как для реагентов $\nu_i < 0$. Энтальпия после реакции будет

$$H_1 = \sum_{\text{прод}} \nu_i h_i.$$

Изменение энтальпии будет равно отведенному теплу $H_0 - H_1 = q$, откуда следует

$$q = - \sum_{\text{реаг}} \nu_i h_i - \sum_{\text{прод}} \nu_i h_i = - \sum \nu_i h_i.$$

В качестве параметров, определяющих состояние системы, выберем температуру и химическую удельную переменную ξ , которую введем через мольные доли. Из уравнения реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$ следует

$$\frac{N_1 - N_{10}}{\nu_1} = \frac{N_2 - N_{20}}{\nu_2} = \dots = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i},$$

где N_{i0} – число молей компонента в начальный момент.

Учитывая, что полное число молей постоянно:

$$\sum N_i = N = \sum N_{i0} = N_0,$$

поделим эти соотношения на N и, введя мольные доли $m_i = N_i/N$, $m_{i0} = N_{i0}/N$, получим

$$\frac{m_1 - m_{10}}{\nu_1} = \frac{m_2 - m_{20}}{\nu_2} = \dots = \frac{m_i - m_{i0}}{\nu_i} = \xi,$$



где ξ введена из условия, что все выражения в последнем равенстве равны одной величине, не зависящей от i . Начальному состоянию соответствует $\xi = 0$. Из последнего равенства следует

$$m_i = m_{i0} + \nu_i \xi.$$

Парциальные давления компонентов будут $p_i = P m_i = P(m_{i0} + \nu_i \xi)$, где P – общее давление.

Теперь рассмотрим три задачи, аналогичные описанным выше.

1. Расчет равновесных параметров. Для расчета ξ и T запишем два уравнения. Первое – уравнение химического равновесия

$$\prod p_i(\xi)^{\nu_i} = K_p(T).$$

Второе уравнение – закон сохранения энтальпии

$$\sum N_i h_i(T) = \sum N_{i0} h_i(T_0).$$

Поделив второе уравнение на N , получим уравнение

$$\sum m_i h_i(T) = \sum m_{i0} h_i(T_0).$$

Подставим в него $m_i = m_{i0} + \nu_i \xi$:

$$\sum h_i(T)(m_{i0} + \nu_i \xi) = \sum h_i(T_0) m_{i0}.$$

Перегруппируем члены:

$$\sum m_{i0} (h_i(T) - h_i(T_0)) = -\sum \nu_i h_i(T) \xi.$$

Используя $h_i(T) - h_i(T_0) = c_{pi}(T - T_0)$ и $q = -\sum \nu_i h_i$, получим

$$\sum m_{i0} c_{pi}(T - T_0) = q \xi.$$

Но $\sum m_{i0} c_{pi} = c_p$. В результате второе уравнение примет вид

$$c_p(T - T_0) = q \xi \quad \text{или} \quad T(\xi) = T_0 + \frac{q \xi}{c_p}.$$



2. Расчет процесса в РИП.

Считаем, что нам известны: мольный поток G , T_0 , m_{i0} и скорость реакции r , которая зависит от состава смеси и T . Используя зависимости $p_i(\xi)$, можно считать, что r есть функция от ξ и T .

Запишем баланс по i -му реагенту:

$$G(m_i - m_{i0}) = m_k r_i = m_k v_i r .$$

Используя $m_i = m_{i0} + v_i \xi$, получим

$$G v_i \xi = m_k v_i r .$$

После сокращения на v_i уравнение примет вид

$$G \xi = m_k r(\xi, T) .$$

Тепловое уравнение остается прежним.

3. Расчет процесса в РИВ. Процесс описывается следующими уравнением и начальным условием

$$G \frac{d\xi}{dm} = r(\xi, T(\xi)) , \quad \xi(0) = 0 .$$

Контрольные вопросы

1. Как формулируется уравнение баланса по теплу для адиабатического реактора?
2. Какой термодинамический потенциал сохраняется в адиабатических изобарных процессах?
3. Как связана теплота реакции с удельными энтальпиями веществ, участвующих в реакции?

Задачи

1. В проточном адиабатическом РИП протекает реакция первого порядка $A \rightarrow B$ с константой скорости реакции k , слабо зависящей от температуры. Концентрация реагента A на входе в реактор равна c_0 , время контакта τ , удельная (на 1 моль) теплоемкость смеси c_p , теплота реакции q . Определить, насколько нагреется смесь на выходе реактора.

2. В периодическом адиабатическом реакторе протекает реакция $A \rightarrow B$. Известны число молей каждого компонента в начальный момент N_{A0} и N_{B0} , теплота реакции q и удельная теплоемкость смеси c_p .



В некоторый момент времени конверсия реагента равнялась x . Определить, на сколько градусов нагрелась смесь.

3. В периодическом реакторе протекает реакция первого порядка $A \rightarrow B$ с известной зависимостью константы скорости реакции от температуры $k(T)$. В начальный момент времени концентрация реагента A равна c_0 , температура T_0 . В реакторе принудительно поддерживается температура по закону $T = T_0 + bt$, где b – константа (скорость нагрева), t – время. Найти зависимость концентрации реагента A от времени.

**Задание 5. Расчет процесса окисления SO_2 в SO_3
на ванадиевом катализаторе
в адиабатических реакторах
идеального перемешивания и вытеснения**

Исходные данные для расчета и некоторые расчетные формулы:

- температура исходной газовой смеси 400°C ;
- давление $P = 1$ атм;
- состав исходной газовой смеси, об. доли: $\text{SO}_2 - 0,07$, $\text{O}_2 - 0,11$, $\text{N}_2 - 0,82$;
- теплоемкость газовой смеси $c_p = 34$ Дж/(моль \cdot К);
- теплота реакции $q = 97 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Зависимость константы равновесия K_1 (атм $^{-0,5}$) от температуры T (К) рассчитывается на основе соотношения

$$\lg K_1 = \frac{4905}{T} - 4,6455 \quad [2].$$

Наблюдаемая скорость окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе вычисляется по формуле

$$r_{\text{SO}_2} = k \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + 0,8 p_{\text{SO}_3}} \left(1 - \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{K_1 p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right)^2 \right) \quad [\text{л/ч} \cdot \text{г}].$$

Зависимость k от температуры имеет вид

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$



где $k_0 = 1,285 \cdot 10^6$ л/(ч·г_к·атм), $E = 70 \cdot 10^3$ Дж/моль, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

1. Рассчитать равновесные состав смеси, температуру и степень превращения SO₂ при адиабатическом переходе к равновесию.

2. В адиабатический проточный реактор идеального перемешивания, содержащий 20 г катализатора, подается газовая смесь с расходом 100 л/ч. Рассчитать степень превращения SO₂, состав и температуру смеси на выходе из реактора.

3. При тех же условиях газовая смесь подается в адиабатический реактор идеального вытеснения. Рассчитать степень превращения SO₂, состав и температуру смеси на выходе из реактора.



6. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА

Шестая лабораторная работа посвящена расчету процесса получения нановолокнистого углерода (НВУ) из метана в изотермическом реакторе идеального перемешивания с использованием никельсодержащего катализатора.

Что такое нановолокнистый углерод? Это углерод волокнистой структуры с диаметром нитей порядка 1–100 нм. В настоящее время в промышленности производятся так называемые углеродные волокна путем тепловой обработки синтетических и растительных волокон, но их диаметр составляет около 1 мкм (1000 нм) и больше, т. е. на 1–2 порядка выше диаметра НВУ. Нановолокнистый углерод получают из газов, содержащих в своем составе углерод, например, из метана, этана и других углеводородов, путем пиролиза в присутствии катализаторов, содержащих металлы 8-й группы, таких как никель, кобальт, железо.

Рассмотрим процесс получения НВУ из метана с использованием никельсодержащего катализатора ИКУ-59-1. Этот катализатор представляет собой гранулы окиси алюминия диаметром 0,2–0,6 мм, на которые нанесены частицы никеля с характерным размером 40 нм. Содержание никеля составляет около 80 %. Сама окись алюминия в данном процессе химической активности не проявляет и служит носителем катализатора как высокопористый материал с удельной поверхностью порядка 100 м²/г.

Процесс получения НВУ основан на реакции разложения метана на углерод и водород:



Катализатор при этом выполняет как свою основную функцию – увеличение скорости реакции, так и определяет структуру образующегося углерода. Важную роль при образовании НВУ играет кристаллическая структура частиц никеля. Оказалось, что разные грани кристалла ведут себя по-разному и выполняют разные функции. На одних гранях, названных лобовыми, идет реакция разложения метана на углерод и водород. При этом образовавшийся углерод растворяется в никеле и диффундирует к противоположным граням, названным тыльными, и



выделяется на них. Постоянное выделение углерода приводит к тому, что из частицы никеля начинает расти углеродная нить в области между частицей никеля и окисью алюминия.

Частица катализатора отделяется от окиси алюминия и располагается на конце нити. Диаметр нити равен примерно диаметру частицы никеля. На рис. 11 показана фотография такой нити на микрочастице никеля. Растущие из частиц никеля нити переплетаются в клубок, образуя гранулу диаметром до 6 мм. В процессе роста нитей катализатор по разным причинам дезактивируется и процесс прекращается. Для катализатора ИКУ-59-1 процесс проводят при температуре 550 °С, атмосферном давлении и удельном расходе метана 120 л/ч · г_к и ведут почти до полной дезактивации катализатора. За время около 20 ч на 1 г катализатора образуется до 150 г углерода.



Рис. 11. Углеродная нить на микрочастице никеля

На практике НВУ получают в реакторах с вибро- или с псевдооживленным слоем. Это связано с тем, что в процессе роста гранулы имеют свойство срастаться друг с другом, и если не предпринимать специальных мер, то весь материал может срастись в один конгломерат. При проведении процесса в вибро- или псевдооживленном слое продукт получается в виде сыпучего гранулированного материала с размером гранул 2–6 мм.

Для количественного описания процесса будем использовать следующие переменные: c – содержание углерода, образовавшегося на 1 г катализатора, г/г_к; r – удельная (на 1 г катализатора) скорость образования углерода, г/ч · г_к.

Величины c и r связаны зависимостью $\frac{dc}{dt} = r$, где t – время, ч.

Для описания процесса дезактивации катализатора используется величина a – относительная активность катализатора, которая определяется как отношение скорости образования углерода в данный момент к максимальной скорости r_m , т. е. $a = r/r_m$. По определению

$0 \leq a \leq 1$. С учетом данного соотношения можно записать: $\frac{dc}{dt} = r_m a$.



Максимальная скорость образования углерода зависит от типа катализатора, температуры и состава реакционной смеси. В результате исследования кинетики данного процесса при атмосферном давлении в лабораторном микрореакторе [6, 7] было получено, что для катализатора ИКУ-59-1 экспериментальные данные хорошо описываются следующей зависимостью:

$$r_m = k \frac{p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_4}^2}{K_p}}{\left(1 + k_{\text{H}} \sqrt{p_{\text{H}_2}}\right)^2},$$

где p_{CH_4} , p_{H_2} – парциальные давления метана и водорода, бар; K_p – константа равновесия для реакции $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{C}$; k и k_{H} – коэффициенты, зависящие от температуры. Зависимости коэффициентов K_p , k и k_{H} от температуры имеют вид

$$k = \exp\left(20,492 - \frac{104\,200}{RT}\right), \quad K_p = \exp\left(13,14 - \frac{91,2 \cdot 10^3}{RT}\right),$$

$$k_{\text{H}} = \exp\left(\frac{163\,200}{RT} - 22,426\right).$$

Скорость образования углерода растет с увеличением температуры и падает с увеличением объемной доли водорода в метано-водородной смеси.

Исследование процесса дезактивации катализатора проводили на специальной кинетической установке, обеспечивающей постоянство состава реакционной среды (за счет большого расхода смеси). В результате было получено, что изменение активности катализатора во времени подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_m^2 ca,$$

где k_a – коэффициент, зависимость которого от температуры имеет вид

$$k_a = \exp\left(\frac{135\,600}{RT} - 32,077\right).$$



Из уравнений для c и a видно, что $dc/dt \geq 0$ и $da/dt \leq 0$, т. е. одновременно с образованием углерода происходит дезактивация катализатора.

Рассмотрим следующую задачу. Пусть 1 г катализатора помещен в изотермический реактор, в который подается метано-водородная смесь известного состава (даны p_{H_2} и p_{CH_4}) с большим расходом, чтобы обеспечить зауглероживание катализатора в условиях постоянства состава реакционной среды. Нужно найти, как меняются со временем c и a .

Данный процесс описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dc}{dt} = r_m a; \quad (6.1)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_m^2 c a \quad (6.2)$$

с начальными условиями: $c = 0$, $a = 1$ при $t = 0$. Так как T , p_{H_2} и p_{CH_4} постоянны, коэффициенты в уравнениях являются константами и это позволяет решить систему аналитически.

Умножим (6.1) на $k_a r_m c$ и сложим с (6.2). Правые части уравнений сократятся, в результате чего получим

$$k_a r_m c \frac{dc}{dt} + \frac{da}{dt} = 0.$$

Интегрируя, получим

$$\frac{k_a r_m c^2}{2} + a = \text{const}. \quad (6.3)$$

Из начальных условий при $t = 0$ следует, что $\text{const} = 1$.

Обозначим через c_m максимальное удельное содержание углерода, т. е. содержание углерода на катализаторе в момент его полной дезактивации. Рассматривая соотношение (6.3) в конечный момент ($a = 0$, $c = c_m$), получим

$$\frac{k_a r_m c_m^2}{2} = 1, \quad (6.4)$$

$$c_m = \sqrt{\frac{2}{k_a r_m}}.$$



С учетом (6.4) уравнение (6.3) можно записать в виде $c^2/c_m^2 + a = 1$, откуда следует

$$a = 1 - \frac{c^2}{c_m^2}. \quad (6.5)$$

Подставляя (6.5) в (6.1), получим уравнение для c :

$$\frac{dc}{dt} = r_m \left(1 - \frac{c^2}{c_m^2} \right).$$

Решая это уравнение методом разделения переменных с учетом начального условия $c(0) = 0$, можно получить решение

$$c(t) = c_m \operatorname{th} \left(\frac{r_m}{c_m} t \right). \quad (6.6)$$

Подставляя (6.6) в (6.5), получим выражение для $a(t)$:

$$a(t) = 1 - \operatorname{th}^2 \left(\frac{r_m}{c_m} t \right) = \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \left(\frac{r_m}{c_m} t \right)}.$$

На рис. 12 показаны расчетные зависимости $c(t)$ и $a(t)$ при $T = 823 \text{ K}$, $p_{\text{CH}_4} = 0,85 \text{ бар}$ и $p_{\text{H}_2} = 0,15 \text{ бар}$.

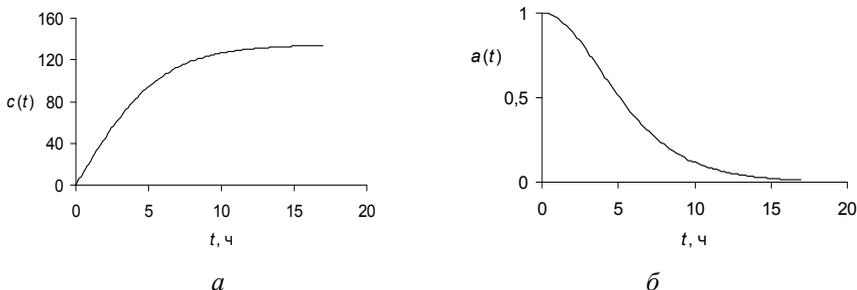


Рис. 12. Зависимости содержания углерода (а) и относительной активности катализатора (б) от времени при $T = 823 \text{ K}$, $p_{\text{CH}_4} = 0,85 \text{ бар}$ и $p_{\text{H}_2} = 0,15 \text{ бар}$



Теперь перейдем к заданию лабораторной работы. Постановка задачи следующая. В реактор идеального перемешивания загружают 1 г катализатора, подают метан с расходом $Q = 120$ л/ч (при н.у.) и поддерживают температуру 550 °С. Требуется рассчитать, как меняются со временем содержание углерода на катализаторе $c(t)$, относительная активность катализатора $a(t)$, степень превращения метана $x(t)$, а также время до практически полной дезактивации катализатора t_m (из условия $x(t_m) = 0,01$), содержание углерода в момент остановки реактора c_1 (удельный выход углерода) и средняя степень превращения метана x_{cp} . В отличие от предыдущей задачи в данном задании расход метана конечный и состав газовой смеси в реакторе меняется со временем.

Качественно процесс будет протекать следующим образом. В начальный момент, поскольку активность катализатора максимальна, степень превращения метана и давление водорода в реакторе также будут максимальными. Далее, по мере дезактивации катализатора, эти величины будут падать. Содержание углерода на катализаторе будет расти, стремясь к максимальному значению.

Перейдем к уравнениям. Для удобства записи уравнений введем величину j_c – поток углерода, поступающего с газом в реактор в пересчете на один грамм катализатора в реакторе, $j_c = Q \cdot 12/22,4$ г/(г_к · ч). Запишем уравнение баланса по углероду в реакторе: количество углерода, которое теряет газ при разложении метана, равно количеству образующегося углерода на катализаторе:

$$j_c x = r_m a .$$

К этому уравнению добавим кинетические уравнения

$$\frac{dc}{dt} = r_m a , \quad \frac{da}{dt} = -k_a r_m^2 c a .$$

Всего у нас пять неизвестных функций, зависящих от времени: c , a , p_{H_2} , p_{CH_4} и x . Чтобы уменьшить число неизвестных, во-первых, исключим p_{CH_4} с помощью уравнения $p_{H_2} + p_{CH_4} = P$, $p_{CH_4} = P - p_{H_2}$. Исключим также x , используя зависимость

$$x = \frac{p_{H_2}}{2P - p_{H_2}} .$$



С учетом данных соотношений систему уравнений можно переписать в виде:

$$j_C x(p_{H_2}) = r_m(p_{H_2})a; \quad (6.7)$$

$$\frac{dc}{dt} = r_m(p_{H_2})a; \quad (6.8)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_m^2(p_{H_2})ca. \quad (6.9)$$

Начальные условия $c(0) = 0$, $a(0) = 1$.

В данной системе уравнение (6.7) алгебраическое, уравнения (6.8) и (6.9) – дифференциальные. В Mathcad для решения таких систем нет функций. Поэтому алгоритм решения задачи будет следующим.

1. На основе первого уравнения, которое дает связь между p_{H_2} и a , строим функцию $p_{H_2}(a)$, используя функцию *root*.

2. Подставляя эту зависимость в уравнения (6.8) и (6.9), получаем задачу Коши для величин c и a при начальных условиях $c(0) = 0$, $a(0) = 1$, которую решаем с помощью функции *Given-Odesolve*:

$$\frac{dc}{dt} = r_m(p_{H_2}(a))a,$$

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_m^2(p_{H_2}(a))ca.$$

3. Зная $p_{H_2}(a)$ и $a(t)$, по правилу сложной функции строим зависимость $p_{H_2}(t)$.

4. Аналогично по $x(p_{H_2})$ и $p_{H_2}(t)$ строим зависимость $x(t)$.

5. Время работы реактора t_m определяем путем численного решения уравнения $x(t_m) = 0,01$.

6. Удельный выход углерода рассчитывается по формуле $c_1 = c(t_m)$.

7. Средняя степень превращения метана x_{cp} находится на основе уравнения баланса по углероду $x_{cp} j_C t_m = c_m$, из которого следует $x_{cp} = c_m / (j_C t_m)$.



Контрольные вопросы

1. Каков механизм образования НВУ с использованием никельсодержащего катализатора?
2. Какие переменные используются для количественного описания процесса образования НВУ?
3. Какие уравнения включает в себя кинетическая модель образования НВУ из метана?

Задачи

1. Кинетическая модель описывается следующими уравнениями:
$$\frac{dc}{dt} = r_m a \quad \text{и} \quad a = 1 - \beta c$$
, где r_m и β – константы. Найти зависимости $c(t)$ и $a(t)$ при условии $c(0) = 0$.
2. При малых концентрациях водорода $r_m = k p_{\text{СН}_4}$. В реактор идеального перемешивания загружают катализатор массой m_k и подают метан с расходом Q . Найти конверсию метана в начальный момент времени.
3. В реактор поместили 1 г катализатора и подали метан с расходом 110 нл/ч. Объемная доля метана на выходе реактора составила 70 %. Рассчитать скорость образования углерода.

Задание 6. Расчет процесса получения нановолокнистого углерода из метана на катализаторе ИКУ-59-1 в изотермическом реакторе идеального перемешивания

В реактор идеального перемешивания поместили 1 г катализатора ИКУ-59-1 и подали метан с расходом 120 л/ч (при н.у.), поддерживая температуру в реакторе 550 °С. Реактор остановили при $x = 0,01$. Рассчитать t_m , c_1 и $x_{\text{ср}}$ и зависимости $c(t)$, $a(t)$, $p_{\text{H}_2}(t)$ и $x(t)$.



7. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Рассмотрим следующий процесс. Имеется проточный изотермический реактор, в котором протекает реакция $A \rightarrow B$ без изменения объема. На вход реактора подается смесь с расходом Q_0 и концентрацией реагента A c_0 . На выходе реактора концентрация реагента c_1 . Упрощенная схема процесса показана на рис. 13.

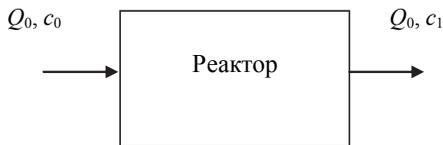


Рис. 13. Схема процесса без рециркуляции

Поскольку реактор имеет конечный объем, реакция $A \rightarrow B$ протекает не до конца. Возникает вопрос: как увеличить степень превращения реагента A ? Можно, например, увеличить объем реактора, увеличить температуру или добавить катализатор. Но сегодня мы проанализируем другой путь, а именно использование рециркуляции потока. Схема процесса с рециркуляцией показана на рис. 14.

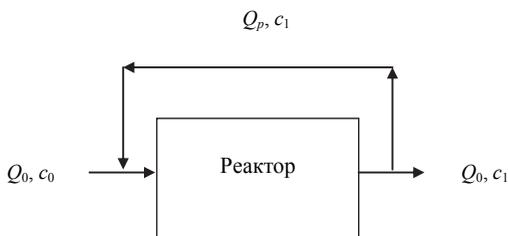


Рис. 14. Схема процесса с рециркуляцией

Часть газа с выхода реактора с расходом Q_p подается на вход реактора. При этом Q_p может быть и больше Q_0 . Подавая смесь с выхода на вход, мы изменяем условия на входе и соответственно меняем концентрацию реагента на выходе. Но через некоторое время после многократных рециркуляций в реакторе установится стационарный режим, который будем анализировать. Заранее сказать, какой эффект будет от



рециркуляции, трудно, так как уменьшается фактическая входная концентрация, но уменьшается и время контакта в реакторе. Поэтому на простых примерах проанализируем процесс с рециркуляцией и без нее в РИП и РИВ.

Обозначим: V – объем реактора, τ – время контакта, $\tau = V/Q_0$; $r(c)$ – удельная объемная скорость реакции; n – кратность рециркуляции, $n = Q_p/Q_0$; \tilde{Q}_0 – фактический расход на входе в реактор при рециркуляции, $\tilde{Q}_0 = Q_0 + Q_p = Q_0(1+n)$; \tilde{c}_0 – фактическая входная концентрация,

$$\tilde{c}_0 = \frac{Q_0 c_0 + Q_p c_1}{Q_0 + Q_1} = \frac{c_0 + n c_1}{1+n}, \quad \tilde{\tau} \text{ – фактическое время контакта,}$$

$$\tilde{\tau} = \frac{V}{Q_0 + Q_p} = \frac{\tau}{1+n}.$$

В РИП без рециркуляции концентрация c_1 находится из уравнения $c_0 - c_1 = \tau r(c_1)$. При наличии рециркуляции аналогичное уравнение будет иметь вид $\tilde{c}_0 - c_1 = \tilde{\tau} r(c_1)$. Используя выражения для \tilde{c}_0 и $\tilde{\tau}$, преобразуем последнее уравнение:

$$\frac{c_0 + n c_1}{1+n} - c_1 = \frac{\tau}{1+n} r(c_1);$$

$$c_0 + n c_1 - c_1(1+n) = \tau r(c_1);$$

$$c_0 - c_1 = \tau r(c_1).$$

Последнее уравнение совпадает с уравнением без рециркуляции. Таким образом, для РИП рециркуляция никак не влияет на выходную концентрацию.

В РИВ без рециркуляции выходная концентрация c_1 находится из уравнения

$$\int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{r(c)} = \tau.$$



В случае с рециркуляцией уравнение будет иметь вид

$$\int_{c_1}^{\tilde{c}_0} \frac{dc}{r(c)} = \tilde{\tau} \quad \text{или подробнее} \quad \int_{c_1}^{\frac{c_0 + nc_1}{1+n}} \frac{dc}{r(c)} = \frac{\tau}{1+n}.$$

Проанализируем это уравнение при больших значениях n . Пользуясь тем, что пределы интегрирования близки друг к другу, интеграл можно заменить произведением подынтегральной функции на разность пределов интегрирования:

$$\left(\frac{c_0 + nc_1}{1+n} - c_1 \right) \frac{1}{r(c_1)} = \frac{\tau}{1+n}.$$

После преобразования получим $c_0 - c_1 = \tau r(c_1)$. Таким образом, при $n \rightarrow \infty$ РИВ ведет себя как РИП. Это свойство используется для создания условий идеального перемешивания в кинетических установках.

Для случая монотонно возрастающей функции $r(c)$ РИП хуже, чем РИВ. Поэтому можно сделать вывод, что для РИВ рециркуляция ухудшает показатели процесса.

Для реакции первого порядка ($r = kc$) в РИВ с рециркуляцией можно получить аналитическое выражение для вычисления c_1 :

$$c_1 = c_0 \frac{\exp\left(-\frac{k\tau}{1+n}\right)}{1+n \left(1 - \exp\left(-\frac{k\tau}{1+n}\right)\right)}.$$

Подводя итоги, можно сделать вывод, что простая рециркуляция для процессов с возрастающей функцией $r(c)$ не дает положительного эффекта.

Однако если на выходе аппарата поставить устройство, которое может разделять продукт и реагент, и непрореагировавший реагент направлять снова на вход реактора, то можно получить 100%-ную конверсию реагента. Так, для реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, если на выходе реактора разделять метан и водород, например с помощью мембраны, и метан направлять на рециркуляцию, то можно получить 100%-ную конверсию метана, преодолев таким образом термодинамические ограничения.



Решим такую задачу для реакции $A \rightarrow B$ в РИП. Будем считать, что входной поток состоит только из реагента A и известна скорость реакции $r(c)$. Если бы не было рециркуляции, то концентрация на выходе реактора определялась бы из уравнения $c_0 - c_1 = \tau r(c_1)$. При наличии рециркуляции уравнение баланса по реагенту будет иметь вид

$$c_0 - c_1 = \tilde{\tau} r(c_1) = \frac{\tau}{1+n} r(c_1).$$

В последнем уравнении кроме c_1 неизвестной величиной является и кратность рециркуляции n . Второе уравнение запишем, используя условие, что весь реагент A с выхода поступает на рециркуляцию $(Q_0 + Q_p)c_1 = Q_p c_0$. Поделив обе части уравнения на Q_0 , получим

$(1+n)c_1 = nc_0$, откуда следует $n = \frac{c_1}{c_0 - c_1}$. Подставляя в уравнение баланса по реагенту последнее выражение, получим уравнение для определения c_1 :

$$c_0 = \tau r(c_1).$$

Для реакции первого порядка решение будет иметь вид

$$c_1 = \frac{c_0}{\tau k}, \quad n = \frac{1}{\tau k - 1}.$$

Из решения следует, что при $\tau k \leq 1$ (при малых временах контакта) стационарного решения не существует. При $\tau k > 1$ решение существует.

Если время контакта очень большое, тогда состав смеси на выходе реактора близок к равновесию. Назовем такой реактор равновесным и рассмотрим для него несколько задач.

1. В равновесный реактор подается метан. На выходе реактора метан отделяется от водорода и направляется на рециркуляцию. Определить кратность рециркуляции.

Обозначим: Q_0 – расход метана на входе реактора (без учета рециркуляции); Q_1 – фактический расход на выходе реактора (с учетом рециркуляции); a_p и b_p – равновесные объемные доли метана и водорода соответственно. Равновесные величины считаем известными. Заметим, что при атмосферном давлении объемные доли численно совпадают с парциальными давлениями. Чтобы найти Q_1 , запишем баланс по атомам водорода (число атомов водорода на входе и выходе реактора



сохраняется). Рециркуляционные потоки в балансе можно не учитывать, так как они сокращаются:

$$Q_0 \cdot 4 = Q_1 b_p \cdot 2, \quad Q_1 = 2Q_0 / b_p.$$

Кратность рециркуляции рассчитывается через выходной поток метана:

$$n = Q_1 a_p / Q_0 = 2a_p / b_p.$$

2. В равновесный реактор подается метан. На выходе реактора отделяется только часть метана (с долей γ от всего метана) и направляется на рециркуляцию. Определить кратность рециркуляции. Запишем аналогично баланс по атомам водорода:

$$Q_0 \cdot 4 = Q_1 b_p \cdot 2 + (1 - \gamma) Q_1 a_p \cdot 4, \quad Q_1 = 2Q_0 / (b_p + 2(1 - \gamma)a_p),$$

$$n = Q_1 a_p \gamma / Q_0 = 2a_p \gamma / (b_p + 2(1 - \gamma)a_p).$$

3. В равновесный реактор подается смесь метана и азота с объемными долями a_0 и c_0 соответственно. Расход смеси Q_0 . На выходе часть метана и азота (с долей γ от их количества) направляется на рециркуляцию. Определить состав смеси на выходе и ее расход. Для определения четырех неизвестных запишем четыре уравнения:

1) уравнение химического равновесия

$$\frac{b_p^2}{a_p} = K_p;$$

2) сумма объемных долей равна единице

$$a_p + b_p + c_p = 1;$$

3) баланс по атомам водорода

$$4a_0 Q_0 = (4(1 - \gamma)a_p + 2b_p) Q_1;$$

4) баланс по молекулам азота

$$c_0 Q_0 = (1 - \gamma)c_p Q_1.$$

Решение данной системы сводится к решению квадратного уравнения.



Контрольные вопросы

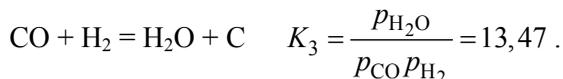
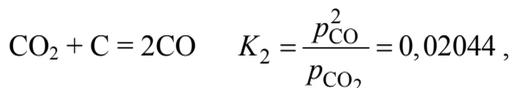
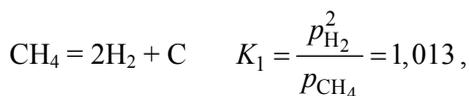
1. Как влияет рециркуляция на процесс в РИП и РИВ?
2. Что такое равновесный реактор?
3. Можно ли, используя рециркуляцию, добиться 100%-ной конверсии?

Задачи

1. Показать, что для каталитического РИП рециркуляция не влияет на выходную концентрацию.
2. В РИП с катализатором массы m (г) подается газ, состоящий из реагента A , с объемным расходом Q (л/с). В реакторе идет реакция $A \rightarrow B$ со скоростью $r = kc$ (моль/с · г), где c – концентрация реагента A (моль/л); k – константа скорости реакции. На выходе реактора смесь разделяется и непрореагировавший реагент A подается на рециркуляцию. Определить кратность рециркуляции для стационарного режима. Всегда ли существует стационарное решение?

Задание 7. Расчет процесса $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ с рециркуляцией потока

1. Исходная газовая смесь содержит 50 % CH_4 и 50 % CO_2 по объему. Рассчитать равновесный состав смеси при температуре 550 °С и атмосферном давлении ($P = 1$ бар), используя константы равновесия следующих химических реакций:



Рассчитать степени превращения CH_4 и CO_2 и коэффициент изменения объема.



2. Смесь (50 % CH_4 и 50 % CO_2) подают в равновесный реактор с температурой 550 °С. На выходе реактора H_2O и C отделяют, а остальные компоненты смеси (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) возвращают на вход реактора.

Рассчитать состав смеси в реакторе и кратность рециркуляции.

3. Исходная газовая смесь содержит 45 % CH_4 , 45 % CO_2 и 10 % N_2 . Рассчитать равновесный состав смеси при температуре 550 °С и атмосферном давлении, степени превращения CH_4 и CO_2 и коэффициент изменения объема.

4. Смесь (45 % CH_4 , 45 % CO_2 , 10 % N_2) подают в равновесный реактор с температурой 550 °С. На выходе реактора H_2O и C отделяют, а 95 % оставшихся компонентов смеси возвращают на вход реактора.

Рассчитать состав смеси в реакторе, степени превращения CH_4 и CO_2 и кратность рециркуляции.



8. РАСЧЕТ ТЕПЛООБМЕНА В ТЕПЛООБМЕННИКАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

В настоящей лекции мы не будем вдаваться в конструкции теплообменников (ТО) и в инженерные методы их расчета, а рассмотрим некоторые идеализированные модели ТО, используя модели идеально перемешивания и идеального вытеснения так же, как это мы делали при описании процессов в химических реакторах. Полученные закономерности можно перенести на массообменные аппараты. Процесс теплообмена выбран как наиболее простой тепломассообменный процесс, так как в этом случае движущая сила процесса просто пропорциональна разности температур.

В общем случае ТО можно рассматривать как некоторый аппарат, в который постоянно подводятся и выводятся два теплоносителя (ТН), один горячий, а другой холодный, и назначение ТО состоит в передаче тепла от горячего ТН к холодному. В отличие от реактора, у которого один вход и один выход, у ТО два входа и два выхода, т. е. он представляет собой четырехполюсник (рис. 15).

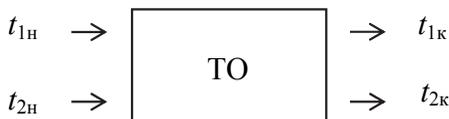


Рис. 15. Схема теплообменника

Примем следующие обозначения:

индексы: 1 – холодный ТН, 2 – горячий ТН, н – начальный, к – конечный;

$t_{1н}, t_{2н}$ – температуры ТН на входе в ТО, °С, ($t_{2н} > t_{1н}$);

$t_{1к}, t_{2к}$ – температуры ТН на выходе ТО;

t_1, t_2 – температуры ТН внутри ТО;

$\Delta t_0 = t_{2н} - t_{1н}$;

G_1, G_2 – массовые расходы ТН, кг/с;

c_1, c_2 – удельные теплоемкости ТН, Дж/кг · К;

S – площадь поверхности теплообмена, м²;



s – продольная координата ТО, поверхность теплообмена от входного до текущего сечений ТО, $0 \leq s \leq S$, м²;

$\xi = s/S$ – безразмерная продольная координата, $0 \leq \xi \leq 1$;

K – коэффициент теплопередачи, Вт/м² · К.

Коэффициент теплопередачи входит в так называемое «основное уравнение теплопередачи», которое имеет вид

$$Q = KS(t_2 - t_1)$$

и означает, что поток тепла Q через некоторую поверхность S , разделяющую теплоносители, пропорционален площади поверхности и разности температур $t_2 - t_1$ между теплоносителями.

В дифференциальной форме основное уравнение теплопередачи записывается в виде

$$dQ = K(t_2 - t_1)ds.$$

Коэффициент теплопередачи не является физической константой и зависит от гидродинамических параметров и физических свойств ТН, в том числе и от температуры. Но для простоты будем принимать, что коэффициент теплопередачи является константой и не меняется при переходе от одной точки ТО к другой.

Для удобства анализа введем две безразмерные величины, пропорциональные KS :

$$N_1 = KS/c_1G_1, \quad N_2 = KS/c_2G_2.$$

По аналогии с массообменом их можно назвать числами единиц переноса теплоты.

Мы будем рассматривать так называемую «эксплуатационную задачу», которая ставится следующим образом. Даны параметры ТО (тип, K , S) и ТН (c_1 , c_2 , G_1 , G_2 , $t_{1н}$, $t_{2н}$). Нужно рассчитать Q , $t_{1к}$ и $t_{2к}$.

Характер движения каждого ТН в ТО будем принимать как идеальное вытеснение или как идеальное перемешивание, а движение ТН по отношению друг к другу – противоток или прямоток. Исходя из данных признаков можно составить четыре модели ТО.

1. Идеальное перемешивание по обоим ТН.
2. Идеальное перемешивание по одному ТН и идеальное вытеснение по другому ТН.

3. Идеальное вытеснение по обоим ТН, прямоток.
4. Идеальное вытеснение по обоим ТН, противоток.

Выведем расчетные формулы для каждого типа ТО.



Идеальное перемешивание по обоим ТН

Температура каждого ТН внутри ТО постоянна и совпадает с температурой на выходе (рис. 16). По отношению к входным температурам температуры ТН внутри ТО меняются скачком.

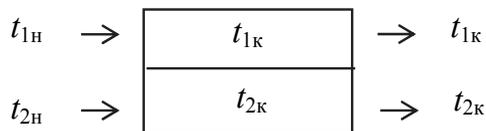


Рис. 16. Идеальное перемешивание по обоим ТН

Для определения трех неизвестных величин (Q , $t_{1к}$ и $t_{2к}$) необходимо записать три уравнения.

Запишем уравнение баланса по теплу между ТН: количество тепла, которое потерял горячий ТН, равно количеству тепла, которое приобрел холодный ТН,

$$Q = c_2 G_2 (t_{2н} - t_{2к}) = c_1 G_1 (t_{1к} - t_{1н}).$$

Третье уравнение это уравнение теплопередачи

$$Q = KS(t_{2к} - t_{1к}).$$

Для решения системы перепишем уравнения в следующем виде:

$$Q/c_1 G_1 = t_{1к} - t_{1н},$$

$$Q/c_2 G_2 = t_{2н} - t_{2к},$$

$$Q/KS = t_{2к} - t_{1к}.$$

Складывая уравнения, получим

$$Q(1/c_1 G_1 + 1/c_2 G_2 + 1/KS) = t_{2н} - t_{1н} = \Delta t_0.$$

После этого последовательно находим Q , $t_{1к}$ и $t_{2к}$:

$$Q = \Delta t_0 / (1/c_1 G_1 + 1/c_2 G_2 + 1/KS) = KS \Delta t_0 / (1 + N_1 + N_2),$$

$$t_{1к} = t_{1н} + Q/c_1 G_1 = t_{1н} + \Delta t_0 N_1 / (1 + N_1 + N_2),$$

$$t_{2к} = t_{2н} - Q/c_2 G_2 = t_{2н} - \Delta t_0 N_2 / (1 + N_1 + N_2).$$



Заметим, что соотношения, следующие из баланса по теплу между ТН,

$$t_{1к} = t_{1н} + N_1 Q / KS, \quad (8.1)$$

$$t_{2к} = t_{2н} - N_2 Q / KS \quad (8.2)$$

справедливы для любого типа ТО, и мы будем их использовать в дальнейшем.

Идеальное перемешивание по холодному ТН и идеальное вытеснение по горячему ТН

Схема ТО показана на рис. 17.

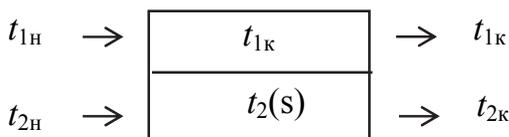


Рис. 17. Идеальное перемешивание по холодному ТН и идеальное вытеснение по горячему ТН

В этом случае температура холодного ТН внутри ТО скачком растет до $t_{1к}$ и не меняется вдоль ТО, а температура горячего ТН плавно падает при движении по ТО.

Запишем уравнения для данного типа ТО.

Первые два уравнения это (8.1) и (8.2).

Для записи третьего уравнения выберем в качестве продольной координаты s поверхность ТО между входным и текущим сечениями ТО. Тогда изменение температуры второго ТН будет описываться уравнением

$$c_2 G_2 \frac{dt_2}{ds} = -K(t_2 - t_{1к})$$

с начальным условием $t_2(0) = t_{2н}$.

Перейдем к безразмерной продольной координате ξ ($ds = Sd\xi$) и, используя выражение для N_2 , получим

$$\frac{dt_2}{d\xi} = -N_2(t_2 - t_{1к}).$$



Так как $t_{1к}$ – константа, то уравнение можно переписать в виде

$$\frac{d(t_2 - t_{1к})}{d\xi} = -N_2(t_2 - t_{1к}).$$

Решение уравнения имеет вид

$$t_2 - t_{1к} = (t_{2н} - t_{1к})\exp(-N_2\xi). \quad (8.3)$$

При $\xi = 1$ выражение будет

$$t_{2к} - t_{1к} = (t_{2н} - t_{1к})\exp(-N_2). \quad (8.4)$$

Последнее уравнение будет третьим уравнением системы.

Решать систему будем следующим образом. Зависимости (8.1) и (8.2) подставим в (8.4) и найдем Q .

$$t_{2н} - (Q / KS)N_2 - t_{1н} - (Q / KS)N_1 = (t_{2н} - t_{1н} - (Q / KS)N_1)\exp(-N_2).$$

$$\Delta t_0(1 - \exp(-N_2)) = (Q / KS)(N_1 + N_2 - N_1\exp(-N_2)).$$

$$Q = KS\Delta t_0(1 - \exp(-N_2)) / (N_1 + N_2 - N_1\exp(-N_2)).$$

Конечные температуры $t_{1к}$ и $t_{2к}$ после этого вычисляются по (1) и (2). Профиль температуры горячего ТН следует из (8.3):

$$t_2(\xi) = t_{1к} + (t_{2н} - t_{1к})\exp(-N_2\xi).$$

Случай идеального перемешивания по горячему ТН и идеального вытеснения по холодному ТН мы рассматривать не будем, так как решение выписывается просто путем перенумерации ТН в последнем решении.

Прямоток при идеальном вытеснении по обоим ТН

Схема ТО показана на рис. 18.

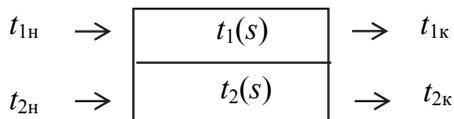


Рис. 18. Прямоточное движение ТН при идеальном вытеснении по обоим ТН



В этом случае при движении по ТО температура холодного ТН плавно растет до $t_{1к}$, а температура горячего ТН плавно падает до $t_{2к}$.

Температуры ТН меняются вдоль реактора согласно следующим уравнениям и начальным условиям:

$$\frac{dt_1}{d\xi} = N_1(t_2 - t_1), \quad t_1(0) = t_{1н}; \quad (8.5)$$

$$\frac{dt_2}{d\xi} = -N_2(t_2 - t_1), \quad t_2(0) = t_{2н}. \quad (8.6)$$

Вычтем уравнение (8.5) из уравнения (8.6):

$$\frac{d(t_2 - t_1)}{d\xi} = -(N_1 + N_2)(t_2 - t_1).$$

Решение последнего уравнения:

$$t_2 - t_1 = (t_{2н} - t_{1н}) \exp(-(N_1 + N_2)\xi) = \Delta t_0 \exp(-(N_1 + N_2)\xi). \quad (8.7)$$

При $\xi = 1$ (8.7) принимает вид

$$t_{2к} - t_{1к} = \Delta t_0 \exp(-(N_1 + N_2)). \quad (8.8)$$

Уравнения (8.1), (8.2) и (8.8) являются системой уравнений для нахождения неизвестных величин Q , $t_{1к}$ и $t_{2к}$. Решаем систему, как в предыдущем случае, подставляя (8.1) и (8.2) в (8.8):

$$t_{2н} - (Q/KS)N_2 - t_{1н} - (Q/KS)N_1 = \Delta t_0 \exp(-(N_1 + N_2)),$$

$$Q = KS \Delta t_0 (1 - \exp(-(N_1 + N_2))) / (N_1 + N_2).$$

Конечные температуры $t_{1к}$ и $t_{2к}$ вычисляются по (8.1) и (8.2).

Профили температур ТН от ξ в ТО можно получить, подставляя (8.7) в уравнения (8.5) и (8.6) и интегрируя их от 0 до ξ :

$$t_1(\xi) = t_{1н} + \Delta t_0 N_1 (1 - \exp(-(N_1 + N_2)\xi)) / (N_1 + N_2),$$

$$t_2(\xi) = t_{2н} - \Delta t_0 N_2 (1 - \exp(-(N_1 + N_2)\xi)) / (N_1 + N_2).$$



Противоток при идеальном вытеснении по обоим ТН

Схема ТО показана на рис. 19.

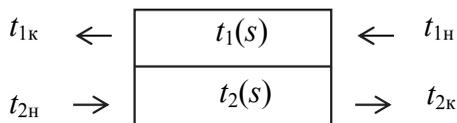


Рис. 19. Противоточное движение ТН при идеальном вытеснении по обоим ТН

Горячий ТН движется как раньше, слева направо, а холодный в обратную сторону, справа налево.

Дифференциальные уравнения и граничные условия для данного ТО запишутся в виде:

$$\frac{dt_1}{d\xi} = -N_1(t_2 - t_1), \quad t_1(1) = t_{1н}; \quad (8.9)$$

$$\frac{dt_2}{d\xi} = -N_2(t_2 - t_1), \quad t_2(0) = t_{2н}. \quad (8.10)$$

В результате мы имеем краевую задачу, так как граничные условия заданы на разных концах интервала.

Вычтем (8.9) из (8.10):

$$\frac{d(t_2 - t_1)}{d\xi} = (N_1 - N_2)(t_2 - t_1). \quad (8.11)$$

Рассмотрим сначала наиболее общий случай: $N_1 \neq N_2$. Решение уравнения будет

$$t_2 - t_1 = (t_{2н} - t_{1к}) \exp((N_1 - N_2)\xi). \quad (8.12)$$

При $\xi = 1$

$$t_{2к} - t_{1н} = (t_{2н} - t_{1к}) \exp(N_1 - N_2). \quad (8.13)$$

Решаем задачу, как в предыдущем случае, подставляя (8.1) и (8.2) в (8.13):

$$t_{2н} - (Q/KS)N_2 - t_{1н} = (t_{2н} - t_{1к} - (Q/KS)N_1) \exp(N_1 - N_2);$$



$$\Delta t_0 (1 - \exp(N_1 - N_2)) = (Q / KS)(N_2 - N_1 \exp(N_1 - N_2)).$$

После этого находим Q и далее $t_{1к}$ и $t_{2к}$ по (8.1) и (8.2):

$$Q = KS \Delta t_0 (1 - \exp(N_1 - N_2)) / (N_2 - N_1 \exp(N_1 - N_2)).$$

Для нахождения профилей температур ТН запишем уравнения (8.9) и (8.10) с учетом (8.13):

$$\frac{dt_1}{d\xi} = -N_1 (t_{2н} - t_{1к}) \exp((N_1 - N_2)\xi);$$

$$\frac{dt_2}{d\xi} = -N_2 (t_{2н} - t_{1к}) \exp((N_1 - N_2)\xi).$$

Решение уравнений с учетом граничных условий $t_1(0) = t_{1к}$ и $t_2(0) = t_{2н}$:

$$t_1 = t_{1к} - N_1 (t_{2н} - t_{1к}) (\exp((N_1 - N_2)\xi) - 1) / (N_1 - N_2),$$

$$t_2 = t_{2н} - N_2 (t_{2н} - t_{1к}) (\exp((N_1 - N_2)\xi) - 1) / (N_1 - N_2).$$

Для общности рассмотрим еще частный случай: $N_1 = N_2 = N$.

Из уравнения (8.11) следует $t_2 - t_1 = \text{const} = \Delta t$.

Решение системы уравнений (8.9)–(8.10) с учетом граничных условий:

$$t_1 = t_{1н} + N \Delta t (1 - \xi); \quad (8.14)$$

$$t_2 = t_{2н} - N \Delta t \xi. \quad (8.15)$$

Вычитая (8.14) из (8.15) и учитывая $t_2 - t_1 = \Delta t$ и $t_{2н} - t_{1н} = \Delta t_0$, получаем

$$\Delta t = \Delta t_0 - N \Delta t,$$

откуда находим

$$\Delta t = \Delta t_0 / (1 + N);$$

$$Q = KS \Delta t = KS \Delta t_0 / (1 + N);$$



$$t_{1к} = t_{1н} + \Delta t_0 N / (N + 1);$$

$$t_{2к} = t_{2н} - \Delta t_0 N / (N + 1).$$

Заметим, что при $S \rightarrow \infty$ ($N \rightarrow \infty$) $\Delta t \rightarrow 0$ и ТН на выходе обмениваются температурами:

$$t_{1к} = t_{2н}, \quad t_{2к} = t_{1н}.$$

Контрольные вопросы

1. Какие типы ТО рассмотрены в настоящей главе?
2. Какие уравнения положены в основу расчета ТО?
3. Что такое число единиц переноса теплоты?

Задачи

1. Емкость идеального перемешивания с раствором массой m и теплоемкостью c контактирует с термостатом через поверхность S с коэффициентом теплопередачи K . Температура термостата равна t_τ , температура раствора в начальный момент времени t_0 . Найти, как будет меняться со временем температура раствора.

2. Две емкости идеального перемешивания с растворами массой m_1 и m_2 и теплоемкостями c_1 и c_2 контактируют друг с другом через поверхность S с коэффициентом теплопередачи K . В начальный момент температуры растворов равнялись t_{10} и t_{20} . Найти, как будут меняться со временем температуры каждого раствора.

3. Температура меняется вдоль теплообменника по экспоненциальному закону $t(\xi) = t_n e^{k\xi}$, $0 \leq \xi \leq 1$. Доказать, что среднее значение температуры можно вычислить по формуле среднего логарифмического $t_{cp} = (t_k - t_n) / \ln(t_k / t_n)$, где $t_k = t_n e^k$.



Задание 8. Расчет теплообмена в теплообменниках различного типа

Даны параметры теплообменника и теплоносителей:

$$\begin{aligned}c_1 &= 4.18 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}, & c_2 &= 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}, \\G_1 &= 0,4 \text{ кг/с}, & G_2 &= 1 \text{ кг/с}, \\t_{1н} &= 10 \text{ }^\circ\text{С}, & t_{2н} &= 100 \text{ }^\circ\text{С}, \\K &= 10^4 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}, & S &= 1 \text{ м}^2.\end{aligned}$$

1. Рассчитать Q , $t_{1к}$ и $t_{2к}$ для следующих моделей ТО:
 - 1) идеальное перемешивание по обоим ТН;
 - 2) идеальное перемешивание по холодному ТН и идеальное вытеснение по горячему;
 - 3) идеальное вытеснение по обоим ТН, прямоток;
 - 4) идеальное вытеснение по обоим ТН, противоток.
2. Для моделей 2, 3 и 4 построить профили температур.
3. Сделать вывод о наиболее эффективном теплообменнике.



9. ГИДРОДИНАМИКА ЦЕНТРОБЕЖНО- БАРБОТАЖНОГО АППАРАТА

Центробежно-барботажный аппарат (ЦБА) – это один из современных высокоэффективных и малогабаритных теплообменников аппаратов. Он относится к типу вихревых газожидкостных аппаратов и может использоваться для проведения процессов абсорбции, хемосорбции, теплообмена, мокрого пылеулавливания и других. Принцип работы ЦБА основан на барботаже газа сквозь жидкость в центробежном поле, значительно превышающем гравитационное поле.

В некотором смысле ЦБА можно рассматривать как развитие барботажных и пенных аппаратов, в которых барботаж осуществляется в гравитационном поле. Конструктивно барботажные и пенные аппараты представляют собой колонну, заполненную слоем жидкости, через которую снизу сквозь специальные газораспределительные устройства (сетки, листы или трубы с отверстиями) подается газ. Важной гидродинамической характеристикой данных аппаратов является среднерасходная скорость газа по сечению аппарата. При среднерасходной скорости газа по сечению аппарата меньше 0,5 м/с наблюдается режим барботажа (газ проходит сквозь жидкость в виде отдельных пузырей), при скорости от 0,5 до 3,5 возникает пенный режим, а при скорости выше 3,5 м/с жидкость начинает уноситься из аппарата. С увеличением среднерасходной скорости газа увеличивается и интенсивность теплообмена. Экспериментальные исследования и теоретические оценки показывают, что в ЦБА унос жидкости начинается при большей среднерасходной скорости газа, и соответственно за счет этого можно увеличить интенсивность теплообмена и снизить габариты аппарата.

Исторически барботаж в центробежном поле был осуществлен сначала в аппарате с вращающимся корпусом, так называемом ротационном аппарате. Если цилиндрическую емкость с кольцевой верхней крышкой заполнить жидкостью и вращать вокруг вертикальной оси с угловой скоростью ω , то жидкость будет вращаться как твердое тело, а свободная поверхность – иметь вид параболоида вращения. Толщина слоя по радиусу на уровне крышки будет совпадать с шириной кольце-



вого порога. При большой скорости вращения свободную поверхность жидкости можно приближенно считать конической, а угол наклона образующей поверхности к вертикали α оценить по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{g}{g_*} = \frac{g}{\omega^2 R} = \frac{gR}{v_\phi^2},$$

где g – ускорение поля тяжести; g_* – центробежное ускорение; R – радиус вращения; v_ϕ – линейная угловая скорость. Чем выше скорость вращения, тем ближе поверхность к вертикальной. Таким образом, в емкости образуется вращающийся кольцевой слой жидкости, у которого толщина в нижней части немного больше, чем в верхней. Если со стороны боковой поверхности емкости подвести газ, то он будет двигаться к оси сосуда под действием архимедовой силы центробежного поля, т. е. произойдет барботаж в центробежном поле.

Позднее барботаж в центробежном поле был осуществлен в аппаратах, в которых нет вращающихся деталей, так называемых вихревых камерах. В вихревых камерах вращение слоя жидкости происходит с помощью закрученного газового потока. Собственно, такие аппараты и стали называться центробежно-барботажными.

Схема одного из вариантов ЦБА показана на рис. 20.

Аппарат имеет улиточный корпус с тангенциальным патрубком подвода газа. Между верхней и нижней крышками корпуса расположен завихритель, выполненный в виде кольца с наклонными щелями для закрутки газа. В верхней крышке расположен патрубок подвода жидкости, а в нижней – центральный патрубок выхода жидкости и газа. Для разделения жидкости и газа к центральному патрубку крепится сепаратор, который на рисунке не показан.

Схема центробежно-барботажного аппарата

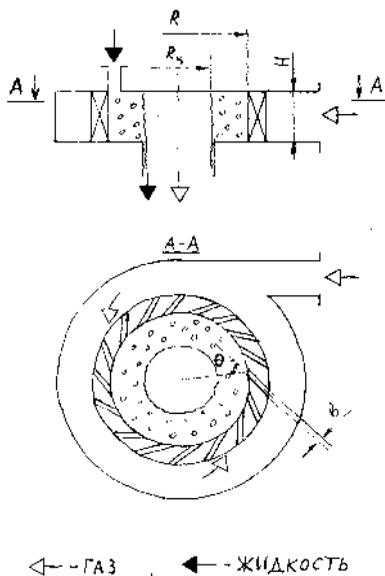


Рис. 20. Схема центробежно-барботажного аппарата



Аппарат работает следующим образом.

Газ, пройдя через щели завихрителя, приобретает вращательное движение и вовлекает в него жидкость, подаваемую через верхнюю крышку. В результате в аппарате образуется вращающийся газожидкостный слой, внешний диаметр которого равен диаметру завихрителя, а внутренний – диаметру центрального патрубка. Избыток жидкости и газ, прошедший сквозь вращающийся слой жидкости, выводятся из аппарата через центральный патрубок.

Особенностью аппарата является необходимость обеспечения достаточного уровня центробежных сил для создания и удержания центробежно-барботажного слоя.

Оценим для примера, с какой скоростью должен вращаться слой радиусом 150 мм, чтобы обеспечить центробежное ускорение 10 g:

$$g_* = \frac{v_\phi^2}{R} = 10g, \quad v_\phi = \sqrt{10Rg} \approx 4 \text{ м/с.}$$

Основные характеристики ЦБА можно разделить на геометрические и режимные. Геометрическими характеристиками завихрителя являются следующие величины: H – высота; R – внутренний радиус; N – число щелей; b – ширина щели; θ – угол наклона оси щели к радиусу в горизонтальной плоскости; S – проходное сечение (суммарная площадь щелей в направлении, поперечном движению газа, $S = NbH$); s – относительное проходное сечение (отношение площади щелей к площади боковой поверхности завихрителя, $s = S/2\pi RH$). Геометрической величиной аппарата, от которой зависит толщина слоя, является радиус центрального патрубка $R_{ц}$. К режимным параметрам относятся: расход газа Q_r и расход жидкости $Q_{ж}$. Важной характеристикой аппарата является скорость газа в щелях завихрителя $v_{щ}$ ($v_{щ} = Q/S$), от которой зависят скорость вращения слоя, центробежное ускорение и другие гидродинамические и тепломассообменные характеристики.

При проектировании ЦБА необходимо уметь рассчитывать следующие гидродинамические характеристики.

1. Условия, при которых в аппарате удерживается центробежно-барботажный слой. Фактически это минимальные расход газа или скорость газа в щелях завихрителя при заданном расходе жидкости.

2. Скорость вращения слоя $v_{сл}$.

3. Гидравлическое сопротивление Δp .



Минимальную скорость газа в щелях завихрителя, при которой появляется слой, рассчитывают, как правило, на основе экспериментальных данных, так как эта величина зависит от конструктивных особенностей завихрителя.

Скорость вращения слоя можно рассчитать на основе закона сохранения момента количества движения. Поскольку решение полных уравнений гидродинамики представляет значительные трудности, расчет проводится на основе упрощенной модели. Сформулируем основные положения модели.

1. Линейная скорость вращения слоя не меняется ни по высоте, ни по радиусу слоя. Это подтверждается экспериментальными данными и объясняется интенсивным перемешиванием жидкости в слое.

2. Газосодержание слоя φ также не меняется по объему слоя и составляет 0,7.

3. Внутренняя поверхность слоя вертикальна. Мы считаем, что скорость вращения слоя достаточно высока и наклоном поверхности слоя к вертикали можно пренебречь.

4. При выходе газа из слоя азимутальная компонента скорости газа v_φ совпадает с линейной скоростью вращения слоя.

5. Потери момента количества движения слоя происходят только за счет трения о верхнюю и нижнюю крышки аппарата. Трением слоя о завихритель пренебрегаем, считая, что слой оттеснен от поверхности завихрителя газовыми струями из его щелей.

6. Касательное напряжение трения τ (сила, приложенная к единице площади в азимутальном направлении) подчиняется закону, характерному для турбулентных течений,

$$\tau = c_f \frac{\rho_{\text{сл}} v_{\text{сл}}^2}{2} = c_f \frac{\rho_{\text{ж}} (1 - \varphi) v_{\text{сл}}^2}{2}, \quad (9.1)$$

где c_f – эмпирический коэффициент, $c_f = 0,25$; $\rho_{\text{сл}}$ – плотность слоя; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

7. Жидкость подается в аппарат без закрутки с небольшим расходом, и ее влиянием на скорость вращения слоя можно пренебречь. Фактически рассматривается непроточный по жидкости аппарат.

Закон сохранения осевой компоненты момента количества движения сформулируем для объема, занятого слоем. В слой поступает постоянно газ и вносит поток осевого момента количества движения $J_{\text{вх}}$, равный



$$J_{\text{вх}} = \rho_{\Gamma} Q_{\Gamma} R v_{\text{щ}} \sin \theta, \quad (9.2)$$

где ρ_{Γ} – плотность газа.

Соответственно при выходе из слоя газ уносит поток осевого момента количества движения $J_{\text{вых}}$:

$$J_{\text{вых}} = \rho_{\Gamma} Q_{\Gamma} R_{\text{ц}} v_{\text{сл}}. \quad (9.3)$$

Разность между входным и выходным потоками осевой компоненты момента количества движения равняется осевой компоненте момента сил, приложенных к слою K :

$$J_{\text{вх}} - J_{\text{вых}} = K. \quad (9.4)$$

На слой действует сила торможения со стороны верхней и нижней крышек, момент которой вычисляется следующим образом:

$$K = 2 \int_{R_{\text{ц}}}^R r \tau 2\pi r dr = \frac{4}{3} \tau \pi (R^3 - R_{\text{ц}}^3), \quad (9.5)$$

где r – радиус в цилиндрической системе координат.

Подставляя (9.2), (9.3) и (9.4) в (9.5), получим

$$\rho_{\Gamma} Q_{\Gamma} (R v_{\text{щ}} \sin \theta - R_{\text{ц}} v_{\text{сл}}) = \frac{4}{3} \tau \pi (R^3 - R_{\text{ц}}^3). \quad (9.6)$$

Расход газа вычисляется через скорость газа в щелях и проходное сечение завихрителя:

$$Q_{\Gamma} = S v_{\text{щ}} = 2\pi R H s v_{\text{щ}}. \quad (9.7)$$

Подставляя (9.1) и (9.7) в (9.6), получаем квадратное уравнение относительно $v_{\text{сл}}$. Опуская выкладки, приведем решение уравнения:

$$v_{\text{сл}} = \frac{\sin \theta}{\frac{\xi}{2} + \sqrt{\frac{\xi^2}{4} + \alpha}}, \quad (9.8)$$

где $\xi = \frac{R_{\text{ц}}}{R}$; $\alpha = 3 \frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}}} \frac{sh}{c_f (1-\phi) \sin \theta (1-\xi^3)}$; $h = \frac{H}{R}$.



Гидравлическое сопротивление аппарата это перепад давления на аппарате при прохождении через него газа с заданным расходом. Согласно оценкам основное сопротивление аппарата составляют сопротивления завихрителя и центробежно-барботажного слоя. Сопротивление завихрителя рассчитывается по формуле

$$\Delta p_3 = A \rho_r v_{щ}^2, \quad (9.9)$$

где A – коэффициент сопротивления. Для завихрителя с фрезерованными щелями можно принять $A = 0,4$.

Сопротивление слоя определяется на основе уравнения

$$\frac{dp}{dr} = \rho_c g_* = (1 - \varphi) \rho_{ж} \frac{v_{сл}^2}{r}.$$

Интегрируя данное уравнение по r от $R_{ц}$ до R , получим

$$\Delta p_{сл} = (1 - \varphi) \rho_{ж} v_{сл}^2 \ln \frac{R}{R_{ц}}. \quad (9.10)$$

Формула (9.10) чисто теоретическая, поэтому в окончательной формуле, объединяющей (9.9) и (9.10), вводится эмпирический коэффициент B , который согласно экспериментальным данным равен 0,7.

$$\frac{\Delta p}{\rho_r v_{щ}^2} = A + B(1 - \varphi) \frac{\rho_{ж}}{\rho_r} \left(\frac{v_{сл}}{v_{щ}} \right)^2 \ln \frac{1}{\xi}.$$

Контрольные вопросы

1. Каков принцип работы центробежно-барботажного аппарата?
2. Какое уравнение положено в основу расчета скорости центробежно-барботажного слоя?
3. Какое уравнение положено в основу расчета перепада давления в центробежно-барботажном слое?

Задачи

1. Найти выражение для скорости всплытия пузыря газа в жидкости для ламинарного ($F_c = 6\pi R\mu v$) и турбулентного ($F_c = 2\xi\rho v^2\pi R^2$) режима всплытия, где v – скорость всплытия; R – радиус пузыря; μ – вяз-



кость жидкости; ξ – коэффициент гидравлического сопротивления; ρ – плотность жидкости.

2. Цилиндрический слой жидкости, расположенный между радиусами r_1 и r_2 , вращается с угловой скоростью ω . Найти перепад давления в слое, если плотность жидкости ρ .

3. Получить формулу для скорости вращения «тонкого» центробежно-барботажного слоя (толщина слоя много меньше радиуса слоя).

Задание 9. Расчет гидродинамических характеристик центробежно-барботажного аппарата

Даны параметры ЦБА, газа и жидкости:

$$R = 150 \text{ мм,}$$

$$N = 30,$$

$$\theta = 70^\circ,$$

$$\rho_{\text{г}} = 1,2 \text{ кг/м}^3,$$

$$H = 150 \text{ мм,}$$

$$b = 4 \text{ мм,}$$

$$R_{\text{ц}} = 110 \text{ мм,}$$

$$\rho_{\text{ж}} = 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

1. Рассчитать $V_{\text{сл}}$ и Δp при $Q_{\text{г}} = (1100 - 1500) \text{ м}^3/\text{ч}$. Построить графики $V_{\text{сл}}(Q_{\text{г}})$ и $\Delta p(Q_{\text{г}})$.

2. Проанализировать, как меняются $V_{\text{сл}}$ и Δp при $Q_{\text{г}} = 1300 \text{ м}^3/\text{ч}$ при изменении толщины газожидкостного слоя от 20 мм до 60 мм (δ меняется путем изменения $R_{\text{ц}}$ при постоянном R). Построить графики $V_{\text{сл}}(\delta)$ и $\Delta p(\delta)$.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Суриц А.Л.* Термодинамика высокотемпературных процессов. Справочник. – М.: Металлургия, 1985.
2. *Бесков В.С., Сафронов В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999.
3. Справочник по пыле- и золоулавливанию / М.И. Биргер, А.Ю. Вальдберг, Б.И. Мягков и др. / под общ. ред. А.А. Русанова. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
4. *Барский М.Д., Ревнищев В.И., Соколкин Ю.В.* Гравитационная классификация зернистых материалов. – М.: Недра, 1974.
5. Катализ в кипящем слое / под ред. И.П. Мухленова и В.М. Померанцева. – Л.: Химия, 1978.
6. *Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. et al.* Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni – containing catalysts // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P. 87.
7. *Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G.* The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. Appl. Catalysis A, General. – 2004. – Vol. 272/1-2. – P. 219.
8. *Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И.* Компьютерный анализ технологических процессов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998.
9. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: практическое руководство / В.А. Холоднов, В.П. Дьяконов, Е.Н. Иванова и др. – СПб.: Профессионал, 2003.
10. *Гартман Т.Н., Клушин Д.В.* Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: Академкнига, 2006.
11. *Шелле В.С.* Моделирование каталитических реакторов: учеб. пособие. – Новосибирск: НГУ, 1987.
12. *Кирьянов Д.В.* Mathcad 14. СПб.: БХВ-Петербург, 2007.
13. *Исаченко И.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.* Теплопередача: учебник для вузов. – М.: Энергоиздат, 1981.
14. *Заварухин С.Г., Кувшинов Г.Г., Кузнецов М.А., Смирнов Н.П.* К вопросу о сопротивлении центробежно-барботажных аппаратов. //Теплофизика и аэромеханика. – 1999. – Т. 6. – № 1. – С. 95.



Сергей Григорьевич Заварухин

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ**

Учебное пособие

2-е издание, переработанное и дополненное

Редактор *М.О. Мокшанова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Н.В. Гаврилова*

Подписано в печать 15.06.2017. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 5,11. Печ. л. 5,5. Изд. № 44. Заказ № 845. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

