

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

Ю. А. Комиссаров, М. Б. Глебов,
Л. С. Гордеев, Д. П. Вент

Химико-технологические процессы

Учебник и практикум
2-е издание

Ю. А. Комиссаров, М. Б. Глебов, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования
Российской Федерации в качестве учебника и практикума для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности «Основные процессы
химических производств и химическая кибернетика»*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2021



УДК 66.01(075.8)
ББК 35я73
К63

Авторы:

Комиссаров Юрий Алексеевич — доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, профессор кафедры электротехники и электроники Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Глебов Михаил Борисович — профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой кибернетики химико-технологических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Гордеев Лев Сергеевич — доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик СССР, почетный профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Вент Дмитрий Павлович — доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Софиев А. Э. — доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный машиностроитель Российской Федерации, заведующий кафедрой технической кибернетики и автоматики, систем управления и контроля химических производств Московского политехнического университета;

Володин В. М. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерных систем Московского государственного университета инженерной экологии.

Комиссаров, Ю. А.

К63 Химико-технологические процессы: учебник и практикум для вузов / Ю. А. Комиссаров, М. Б. Глебов, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2021. — 340 с. — (Высшее образование). — Текст: непосредственный.

ISBN 978-5-534-09169-4

Учебник посвящен использованию методов экспериментального исследования и математического моделирования гидродинамики и кинетики массо- и теплопередачи. В нем рассмотрены процессы ректификации, абсорбции, экстракции, кристаллизации, сушки, теплообмена, а также кинетика химических реакций, представлены лабораторные работы по определению параметров математических моделей.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, а также всех интересующихся химико-технологическими процессами.

УДК 66.01(075.8)

ББК 35я73

ISBN 978-5-534-09169-4

© Комиссаров Ю. А., Глебов М. Б.,
Гордеев Л. С., Вент Д. П., 1998
© Комиссаров Ю. А., Глебов М. Б.,
Гордеев Л. С., Вент Д. П., 2017,
с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Об авторах.....	7
Предисловие	9
Глава 1. Математическая модель гидродинамики в двухфазной системе пар (газ) — жидкость	12
1.1. Этапы разработки математической модели потока жидкости и определение ее параметров	13
1.2. Физико-химические свойства, влияющие на структуру паро(газо)жидкостных потоков	14
1.3. Математическая модель гидродинамики	16
1.3.1. Комплексный метод исследования	16
1.3.2. Метод моментов функции распределения	24
1.4. Математическая модель массопередачи паро(газо)жидкостного потока	27
1.4.1. Система уравнений математической модели	27
1.4.2. Параметрическая чувствительность комбинированной модели паро(газо)жидкостного потока	33
1.4.3. Расчет эффективности тарелки по диффузионной модели	36
1.5. Математическая модель продольного перемешивания в ограниченном канале с несколькими зонами смешения	38
1.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики на ситчатой тарелке.....	43
1.7. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в аэротенке при пневматической аэрации	47
1.8. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в насадочной ректификационной колонне	52
Глава 2. Кинетика массопередачи и равновесие в многокомпонентных смесях в процессе ректификации	57
2.1. Общая характеристика и математическое описание процесса ректификации.....	57
2.2. Термодинамика азеотропных и химически взаимодействующих смесей	61
2.2.1. Термодинамико-топологический анализ разделения многокомпонентных азеотропных и химически взаимодействующих смесей.....	61
2.2.2. Определение коэффициентов активности в многокомпонентных смесях.....	67
2.2.3. Расчет равновесия в системе жидкость — жидкость — пар.....	77



2.2.4. Многофазное равновесие с химическими реакциями	81
2.3. Массопередача в многокомпонентных смесях.....	86
2.4. Лабораторная работа по изучению кинетики ректификации бинарных смесей в насадочной колонне	88
2.5. Лабораторная работа по определению коэффициентов массопередачи в тройной смеси	92
2.6. Лабораторная работа по экспериментальному исследованию фазового равновесия в системе пар — жидкость	94
2.7. Лабораторная работа по расчету на ЭВМ равновесия в тройной смеси по модели Вильсона	95

Глава 3. Исследование и расчет параметров процесса абсорбции

3.1. Общая характеристика и основные уравнения процесса абсорбции.....	97
3.2. Математическое описание адсорбции в статике	99
3.2.1. Модель идеального вытеснения по жидкости и газу	99
3.3. Математическое описание абсорбции в динамике.....	104
3.3.1. Модель идеального вытеснения фаз.....	104
3.3.2. Ячеечная модель по жидкости и газу	106
3.4. Приближенные передаточные функции насадочного абсорбера.....	108
3.5. Эмпирические зависимости параметров математических моделей... ..	110
3.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамических режимов в насадочном абсорбере	112
3.7. Лабораторная работа по определению статических и динамических характеристик насадочного абсорбера по каналам массопередачи.....	117
3.8. Лабораторная работа по определению степени продольного перемешивания	119

Глава 4. Исследование гидродинамики и моделирование процесса экстракции в пульсационном аппарате

4.1. Математическое моделирование гидродинамики экстракции	121
4.2. Методы экспериментального определения и расчета параметров ячеечной модели с обратными потоками	128
4.3. Математическое описание равновесия в системах жидкость — жидкость	143
4.4. Математическое описание кинетики массопередачи в пульсационных экстракторах	145
4.5. Алгоритм расчета колонных экстракторов	150
4.6. Решение системы уравнений, моделирующих процесс экстракции....	152
4.7. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в экстракторе	155

Глава 5. Исследование кинетики и расчет параметров массовой кристаллизации

5.1. Теоретические основы кристаллизации из растворов	158
5.1.1. Равновесие между твердой и жидкой фазами.....	158
5.1.2. Кинетика процесса кристаллизации	160



5.1.3. Математическая модель периодического кристаллизатора смещения	163
5.2. Определение параметров скорости роста кристаллов.....	164
5.3. Определение параметров скорости зародышеобразования	164
5.4. Лабораторная работа по определению параметров роста кристаллов и зародышеобразования	165
Глава 6. Исследование и расчет параметров процесса сушки	172
6.1. Математическая модель сушки.....	172
6.1.1. Равновесие при сушке.....	173
6.1.2. Материальный и тепловой балансы.....	173
6.1.3. Кинетика процесса сушки.....	175
6.2. Математическое моделирование реальных процессов сушки	181
6.2.1. Процесс сушки в псевдоожиженном слое	182
6.2.2. Процесс сушки по модели полного перемешивания	193
6.3. Лабораторная работа по изучению кинетики сушки в аппарате фонтанирующего слоя.....	200
Глава 7. Исследование и расчет теплообменных аппаратов	202
7.1. Общая характеристика теплопередачи	202
7.2. Математическое описание статики	204
7.3. Расчет теплообменных аппаратов	206
7.4. Оптимизация теплообменных аппаратов	212
7.4.1. Критерии оптимизации	212
7.4.2. Диалоговая система оптимизации теплообменника типа «труба в трубе».....	216
7.5. Математическое описание динамики	221
7.5.1. Линеаризация зависимости изменения температуры по длине аппарата	221
7.5.2. Общие уравнения теплообмена.....	222
7.5.3. Методы решения уравнений динамики	223
7.6. Пример составления передаточной функции теплообменника	228
Глава 8. Исследование и расчет кинетики химической реакции и гидродинамики реакторов	230
8.1. Классификация реакторов с мешалкой и общая характеристика реакционных процессов в них.....	230
8.2. Математическое описание статики проточного политропического реактора полного перемешивания	233
8.3. Математическое описание динамики проточного политропического реактора полного перемешивания	238
8.3.1. Система уравнений динамики	238
8.3.2. Общая схема получения передаточных функций реактора	242
8.3.3. Передаточные функции и структурная схема динамики реактора с теплоотводом.....	243
8.4. Примеры расчета реактора и каскада реакторов полного перемешивания	247



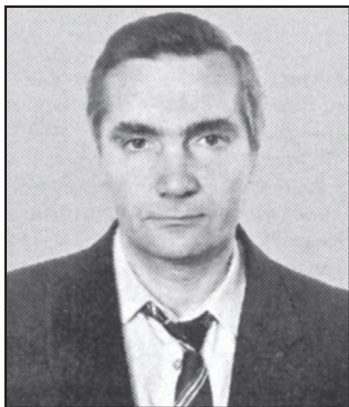
8.5. Определение параметров математической модели гидродинамики реакторов с мешалкой	252
8.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики реактора и каскада реакторов с мешалками	257
8.7. Лабораторная работа по установлению адекватности математической модели эксперименту с химической реакцией.....	263
8.8. Определение параметров математических моделей противоточных барботажных реакторов с мешалкой	264
8.9. Лабораторная работа по определению параметров модели полого барботажного реактора по C - или F -кривой	266
8.10. Лабораторная работа по определению параметров модели барботажного секционированного реактора методом установившегося состояния	271
8.11. Общая характеристика гетерогенных газофазных каталитических процессов и реакторов	272
8.11.1. Математические модели реакторов с неподвижным слоем катализатора	274
8.11.2. Примеры расчета реакторов с неподвижным слоем катализатора	279
8.12. Определение параметров гетерогенно-каталитических процессов на лабораторных установках	302
8.12.1. Определение лимитирующей стадии процесса	302
8.12.2. Методы исследования кинетики каталитических реакций.....	308
8.12.3. Определение кинетических констант	311
8.13. Определение параметров математической модели адиабатического реактора со стационарным слоем катализатора	324
8.14. Лабораторная работа по определению кинетических констант адиабатического реактора	329
Приложение	332
Рекомендуемая литература	338
Новые издания по дисциплине «Химическая технология» и смежным дисциплинам	340



Об авторах

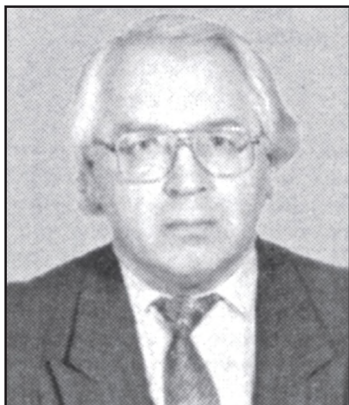


Юрий Комиссаров — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева. Известен своими трудами в области математического моделирования и оптимизации массообменных процессов и аппаратов, а также технологических схем. Имеет более 130 научных публикаций, из них четыре монографии.



Михаил Глебов — доктор технических наук, заведующий кафедрой кибернетики химико-технологических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева. Известен своими трудами в области массообменных процессов химической технологии и применения теории искусственных нейронных сетей. Имеет 70 научных публикаций, из них две монографии.





Лее Гордеев — доктор технических наук, профессор, почетный профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева. Известен своими трудами в области математического моделирования, оптимизации и автоматизации жидкофазных химических и биотехнологических процессов. Имеет более 250 научных публикаций, из них шесть монографий.



Дмитрий Вент — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева. Известен своими трудами в области математического моделирования, оптимизации и автоматизации химико-технологических систем. Имеет более 150 научных публикаций.



*Посвящается
Владимиру Валерьевичу Шестопалову*

Предисловие

Одним из приоритетных направлений технологического развития России является ресурсосбережение. При всех огромных природных запасах нашей страны мы не сможем конкурировать на мировом рынке, если не будем создавать новые ресурсосберегающие технологии. При этом необходимым условием является развитие системы подготовки кадров в области современных технологий. В частности, сказанное относится к химическим, нефтехимическим биотехнологиям и фармацевтике. Здесь особенно важны задачи проектирования, оптимизации и управления технологическими процессами. Сейчас общепризнано, что такие задачи решаются совместно на основе экспериментальных и теоретических подходов. Следует отметить, что при проектировании нового и расчете (оптимизации) действующего оборудования вышеуказанных производств возникают проблемы масштабного перехода — от результатов исследования на лабораторных установках малого размера к показателям работы промышленных аппаратов. И здесь значительно помогает применение математического моделирования.

Методы математического моделирования позволяют провести значительную часть исследования процесса на его математической модели без осуществления дорогостоящих и часто трудно реализуемых экспериментов. Эти методы достаточно хорошо разработаны, созданы математические модели различных процессов химической технологии.

Основные трудности математического описания процесса на основе его физико-химических закономерностей в большинстве случаев связаны с многомерностью решаемой задачи и, как следствие этого, с большим числом значимых факторов, определяющих характер его протекания. Пренебрежение некоторыми из факторов с целью упрощения исходной системы уравнений приводит к тому, что модель перестает быть адекватной рассматриваемому объекту. Вот почему часто приходится прибегать к экспериментальным исследованиям в лабораторных и промышленных условиях.

В настоящее время для отдельных конкретных процессов создано большое число моделей, различающихся точностью, постановкой задачи, сходимостью решения и др., и их число растет.



Особой популярностью пользуются прикладные пакеты программ (ANSYS Fluent, Aspen Plus и др.). Однако применение этих моделей, особенно в системе автоматизированного проектирования (САПР), сдерживается из-за отсутствия единой методологии экспериментальных исследований и отсутствия систематизированной базы данных по математическим моделям химико-технологических процессов.

В настоящем учебнике для разрешения проблемы масштабного перехода предпринята попытка совместного использования методов экспериментального исследования и математического моделирования гидродинамики и кинетики массо- и теплопередачи применительно к процессам ректификации, абсорбции, экстракции, кристаллизации, сушки, теплообмена, а также кинетики химических реакций. В конце глав приведены лабораторные работы по определению параметров математических моделей. Решение задач оптимизации технологических процессов иллюстрируется на примере теплообменной аппаратуры. Для большей наглядности получаемого решения в приложении приводится Фортран — программа диалоговой системы оптимизации.

При подготовке книги авторы основывались на результатах собственных многолетних исследований, а также на материалах лекций и лабораторных работ, более 35 лет проводимых на кафедре кибернетики химико-технологических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева для студентов 3-го и 4-го курсов в лаборатории типовых процессов химической технологии.

Настоящее издание учебника предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», и может быть полезно для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в данном направлении.

В результате изучения курса студент должен:

знать

- определение, структуру и блочный принцип построения математических моделей;
- этапы математического моделирования;
- взаимосвязь физического и математического моделирования;
- математические модели процессов абсорбции, ректификации, экстракции, сушки, теплообмена, кристаллизации, алгоритмы расчета вышеуказанных процессов;

уметь

- решать задачи составления математического описания;
- выбирать метод решения сформулированной системы уравнений;
- устанавливать адекватность математической модели объекту исследования;



- решать задачи оптимизации и проектирования вышеперечисленных химико-технологических процессов;

владеть

- аналитическим, эмпирическим и эмпирико-аналитическим методами составления математического описания;
- методами идентификации параметров математических моделей;
- алгоритмами расчета основных тепло- и массообменных процессов в проверочной и проектной постановках задачи.

Авторы выражают благодарность проф. В. В. Меньшикову, доцентам В. Г. Выгону, И. И. Новиковой, А. А. Дудорову, а также безвременно ушедшим из жизни доценту И. Б. Шергольду и инженеру кафедры Г. А. Старикову, принимавшим активное участие в разработке отдельных методик исследования и в проведении экспериментов.

Глава 1 учебника написана Л. С. Гордеевым и Ю. А. Комиссаровым, глава 2 — М. Б. Глебовым и Ю. А. Комиссаровым, глава 3 — Ю. А. Комиссаровым, глава 4 — Д. П. Вентом, глава 5 — М. Б. Глебовым и Д. П. Вентом, глава 6 — М. Б. Глебовым, глава 7 — Ю. А. Комиссаровым и Д. П. Вентом, глава 8 — Л. С. Гордеевым и Ю. А. Комиссаровым.

Авторы с большой благодарностью примут все замечания и пожелания читателей, которые просят направлять по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., 9, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.



Глава 1

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОДИНАМИКИ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ПАР (ГАЗ) — ЖИДКОСТЬ

В настоящее время на химических заводах функционируют массообменные колонные аппараты, достигающие 12 м в диаметре и нескольких десятков метров в высоту.

Эффективность работы такого аппарата, используемого для ректификации, абсорбции, экстракции и т. д., в целом, как показали исследования, определяет гидродинамика в двухфазной системе пар (газ) — жидкость. Негативным фактором здесь является неравномерность распределения потока жидкости на тарелках колонны, приводящая к потере движущей силы и неравномерному распределению концентрации компонентов по длине и сечению аппарата (так, на ситчатых тарелках диаметром 5 м концентрация в разных точках поперечного сечения различается в 3 раза).

В связи с этим большие аппараты не моделируются малыми, и распространено мнение о том, что моделирование может полностью основываться на критериальных уравнениях, получаемых на лабораторных установках, и что этому препятствует лишь приближенный характер критериальных уравнений, неверно.

Конструирование и проектирование крупнотоннажных аппаратов должны опираться на современный системный подход к моделированию массообменных колонных аппаратов, обеспечивающих оптимальное число тарелок и диаметр аппарата (сочетание физического и математического моделирования). Такой подход к исследованию структуры парожидкостных потоков позволяет осуществить целенаправленное конструирование тепломассообменных аппаратов и реакторов.

Рассмотрим методологию поэтапного формирования математической модели гидродинамики (структуры потока жидкости) и на ее основе — математической модели массопередачи в двухфазной системе пар (газ) — жидкость. Полученные при этом решения могут использоваться при расчете ректификационных и абсорбционных колонн.



1.1. Этапы разработки математической модели потока жидкости и определение ее параметров

Влияние структуры потока жидкости на эффективность массопередачи отмечено в ряде теоретических и экспериментальных зарубежных работ, а в дальнейшем эти исследования продолжены российскими учеными. Огромный вклад с методологической точки зрения здесь внесли работы В. В. Шестопалова и его учеников.

Несмотря на большое число исследований тарельчатых аппаратов, многообразие методик и целей, вряд ли можно считать их расчет и моделирование завершенными окончательно. В ранних работах во многих случаях исследования проводились, как правило, на прямоугольных лотках либо в аппаратах небольших диаметров (100—150 мм), а полученные параметры модели переносились на тарелки промышленного размера, что искажало истинную картину явлений, происходящих в структуре потока жидкости на тарелке, и вело к серьезным погрешностям в проектировании. При этом исследование структуры потока ограничивалось лишь определением зависимостей параметров выбранных моделей от гидродинамики и конструкции исследуемой тарелки.

Влияние неравномерности структуры потока на эффективность тарелки в большинстве работ не учитывалось, что обусловило некорректность расчетов проектируемых массообменных аппаратов. Не исследовалось также изменение параметров модели потоков с ростом диаметра аппарата до промышленных размеров.

Необходимо было создать и отработать методики количественного определения параметров модели в промышленных аппаратах для применения на стадии автоматизированного проектирования либо при выборе оптимального типа тарелки (ситчатые, клапанные, колпачковые) со строго ориентированным расположением направляющих перегородок, клапанов, колпачков на их полотне.

В своих ранних работах В. В. Шестопалов при исследовании структуры потоков использовал одновременно несколько экспериментальных методов: метод установившегося состояния, импульсного возмущения и метод отсечки, — что позволило ему не только получить качественную картину распределения продольной и поперечной неравномерностей, но и количественно оценить эти неравномерности. Дальнейшие экспериментальные исследования в аппаратах диаметром более 1000 мм показали непригодность метода установившегося состояния — одного из основных в разработке математической модели потока жидкости на тарелке и ее параметров (Пекле — Pe_i и размеров зон с различной степенью перемешивания ξ_i).

Авторы данной книги разработали и реализовали новый метод исследования — метод моментов функции распределения времени пребывания по длине пути жидкости, исключаящий использование трудо-



емких методов — установившегося состояния и отсечки. Этот подход позволил более чем на порядок сократить время эксперимента и повысить его точность.

1.2. Физико-химические свойства, влияющие на структуру паро(газо)жидкостных потоков

Исследования трех американских университетов в конце 1950-х гг., проводимые в течение пяти лет, показали, что такие физические свойства жидкости, как вязкость, плотность и поверхностное натяжение не оказывают существенного влияния на коэффициент продольного перемешивания жидкости на барботажных тарелках колонных аппаратов.

Газ, пропускаемый сквозь жидкость при барботаже, сообщает ей энергию, намного превосходящую энергию молекулярных колебаний. Так, если значение *коэффициента молекулярной диффузии* D в жидкости (перенос и обмен масс происходит в отсутствие перемешивания и возникает из-за разности концентраций, причем перенос возможен в обоих направлениях — например, поглощение газа жидкостью и наоборот) составляет 10^{-4} — 10^{-5} см²/с, то значение *коэффициента продольного перемешивания* E , известного как *коэффициент турбулентной диффузии* (он не является физической константой, а зависит от гидродинамических условий, определяемых скоростью потока и величиной турбулентности) составляет 10 — 10^3 см²/с, т. е. коэффициент продольного перемешивания в миллионы раз выше коэффициента молекулярной диффузии D .

Поэтому не приходится ожидать сильного влияния на процесс перемешивания двухфазной системы газ (пар) — жидкость молекулярных свойств отдельных фаз, а именно вязкости μ , плотности ρ и поверхностного натяжения $\sigma = C(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})^4$, где C — постоянная; $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{п}}$ — плотности соответственно жидкости и пара.

В частности, эксперимент показал, что изменение вязкости жидкости в 30 раз приводит к изменению E всего в 1,4 раза.

Коэффициент молекулярной диффузии обратно пропорционален вязкости. По Стоксу,

$$D = kT / (3\pi\mu r),$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура, К; μ — динамический коэффициент вязкости, Н · см²; r — радиус диффундирующей молекулы, см;

по Уилку,

$$D = T / (\mu F),$$

где F — фактор диффузии, определяют по диаграмме Уилка.



В турбулентном потоке коэффициент продольного перемешивания можно определить как

$$E = 1,79ud\sqrt{\lambda},$$

где u — скорость потока жидкости, м/с; d — диаметр трубы, м; λ — коэффициент гидравлического сопротивления, определяемый в соответствии с законом Блазиуса: $\lambda = 0,3164Re^{-25}$.

Тогда

$$E = 0,57(ul_d)^{0,875} \nu^{0,125},$$

где $\nu = \mu/\rho$ — коэффициент кинематической вязкости; l_d — линейный размер, включающий диаметр трубы и длину пути жидкости.

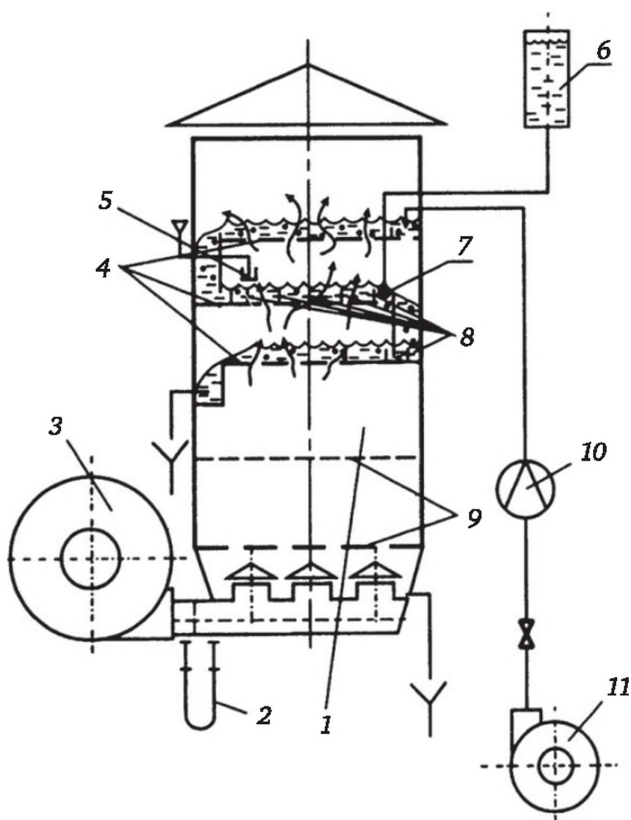


Рис. 1.1. Схема экспериментальной установки диаметром 700 и 1200 мм по исследованию структуры потока жидкости в системе воздух — вода:

1 — колонна; 2 — дифференциальный манометр для измерения скорости воздуха; 3 — воздуходувка; 4 — рабочие тарелки; 5 — устройство для подачи импульсного сигнала; 6 — сосуд Бойля — Мариотта; 7 — импульсная трубка для подачи индикатора; 8 — кондуктометрические датчики; 9 — распределительные тарелки; 10 — ротаметр; 11 — водяной насос

Таким образом, коэффициент продольного перемешивания пропорционален вязкости в степени 0,125. Такой же показатель степени сохраняется и для барботажного слоя.

Основные выводы, которые можно сделать из большого числа исследований, следующие:

1) коэффициент продольного перемешивания почти не зависит от вязкости жидкости;

2) коэффициент продольной диффузии в газе меньше, чем в жидкости;

3) коэффициент продольного перемешивания E обратно пропорционален скорости жидкости. Например, с увеличением скорости потока жидкости в трубе E снижается из-за снижения влияния стенок трубы.

На основании изложенного вполне корректно исследовать структуру потоков в двухфазной системе пар (газ) — жидкость на модельной смеси воздух — вода, это сокращает продолжительность эксперимента и облегчает условия его проведения.

На рис. 1.1 изображена схема экспериментальной установки по исследованию структуры потока жидкости на тарелке колонны в системе воздух — вода.

Воздух нагнетается в колонну 1 вентилятором 3. Для подачи воды на орошение используется насос 11. Расход воздуха и воды контролируется с помощью дифференциального манометра 2 и ротаметра 10. Рабочие тарелки 4 устанавливаются строго горизонтально. Для равномерного распределения воздуха по сечению колонны используют перфорированные тарелки 9. Устройство 5 служит для импульсной подачи индикатора (*трассера*) на входе потока по методу импульсного возмущения.

1.3. Математическая модель гидродинамики

1.3.1. Комплексный метод исследования

Как упоминалось в параграфе 1.2, для исследования структуры потока жидкости одновременно использовался комплекс методов — метод установившегося состояния, метод импульсного возмущения и метод отсечки.

Для исследования структуры потока в колонном аппарате по методу установившегося состояния (см. рис. 1.1) индикатор (раствор поваренной соли) непрерывно подают на выходе потока у сливной планки 7 с постоянным расходом с помощью сосуда Бойля — Мариотта 6. Спустя некоторое время после подачи индикатора, когда на тарелке устанавливается стационарный режим, с помощью кондуктометрических датчиков 8, помещенных на тарелке по длине пути пенного слоя жидкости в трех сечениях j , измеряют концентрацию индикатора. При этом определяют размер зон полного перемешивания и диффузии, а также величины Pe_j в каждом сечении по формуле

$$Pe_j = \frac{\ln c_i / c_{\text{вых}}}{1 - z},$$



где c_i , $c_{\text{вых}}$ — концентрации индикатора в i -й точке тарелки и на выходе потока соответственно; z — безразмерная длина пути жидкости, $z = l_i/L$.

На рис. 1.2 приведены концентрационные кривые, полученные этим методом в аппаратах диаметром 700 и 1200 мм для разных расходов воды L и скорости подачи воздуха ω на полное сечение аппарата. Прямые участки на входе и выходе потока свидетельствуют о наличии зон полного перемешивания ($Pe \rightarrow 0$), наклонные линии характеризуют диффузионные зоны (тангенс угла наклона — число Пекле).

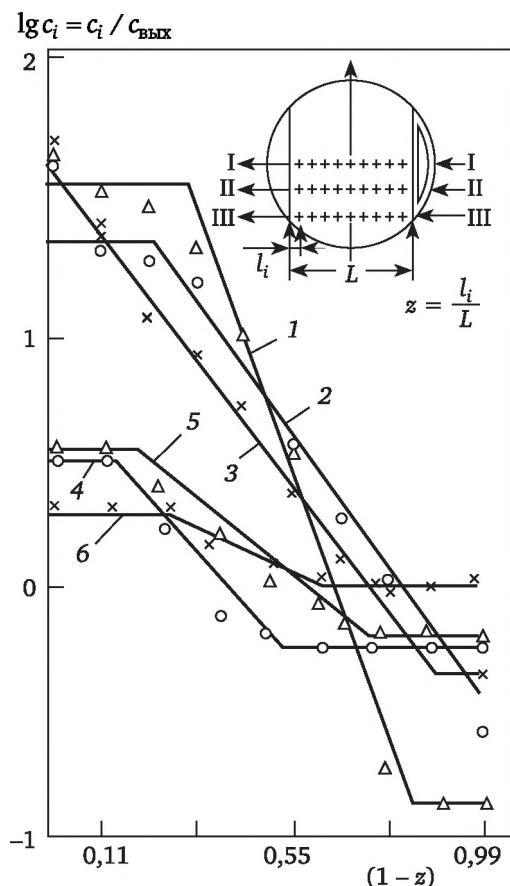


Рис. 1.2. Распределение концентрации индикатора по длине и сечениям тарелки:

1—3 — $D_{\text{ап}} = 1200$ мм, $h_{\text{с.п}} = 50$ мм, $L = 2,2$ м³/ч, $\omega = 0,9$ м/с; 4—6 — $D_{\text{ап}} = 700$ мм; $h_{\text{с.п}} = 50$ мм, $L = 1,6$ м³/ч, $\omega = 0,9$ м/с; 1 — сечение I—I ($Pe_1 = 5,76$; $z_{д1} = 0,76$); 2 — сечение II—II ($Pe_2 = 11,5$; $z_{д2} = 0,5$); 3 — сечение III—III ($Pe_3 = 5,16$; $z_{д3} = 0,78$); 4 — сечение I—I ($Pe_1 = 5,26$; $z_{д1} = 0,4$); 5 — сечение II—II ($Pe_2 = 3,66$; $z_{д2} = 0,56$); 6 — сечение III—III ($Pe_3 = 1,28$; $z_{д3} = 0,35$) ($h_{\text{с.п}}$ — высота сливной планки; ω — скорость воздуха в полном сечении аппарата)

Таким образом по методу установившегося состояния формируют схему математической модели потока жидкости (рис. 1.3) и определяют параметры модели ξ_i , Pe_i .

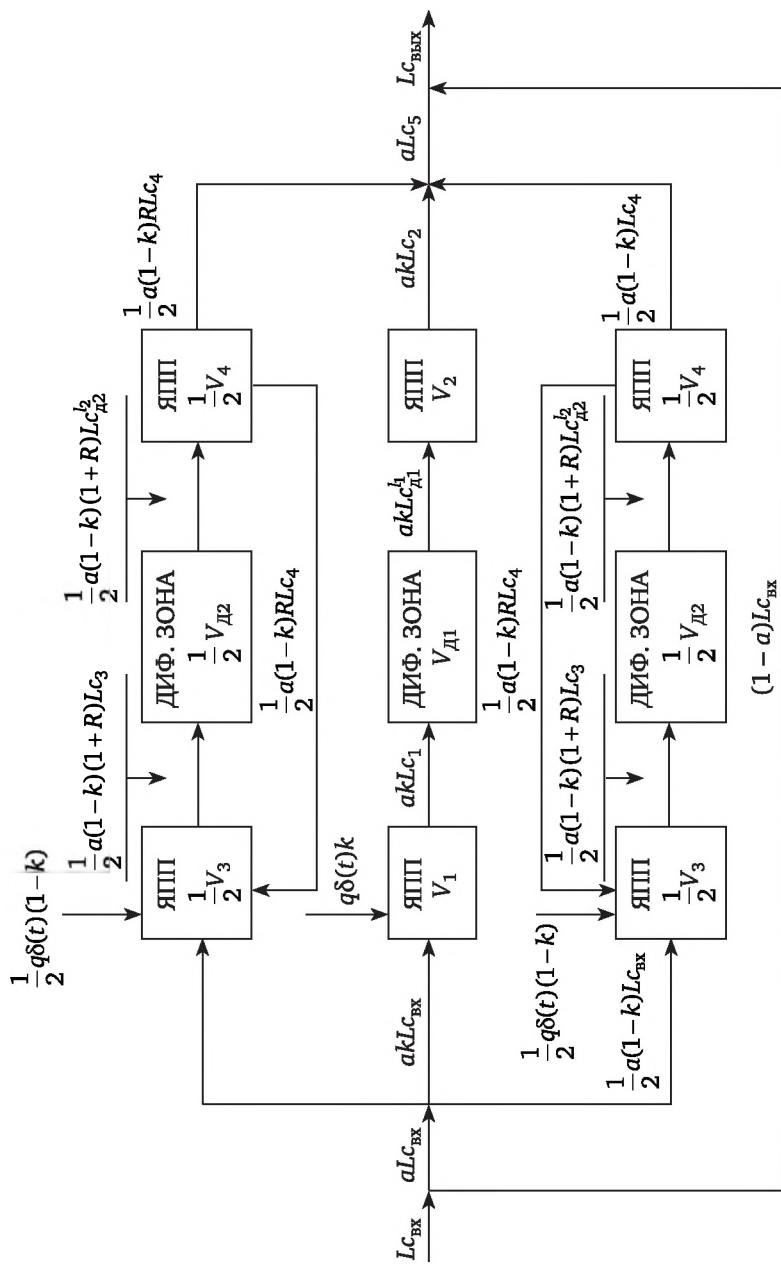


Рис. 1.3. Схема комбинированной математической модели потока жидкости на тарелке (ЯПП — ячейка полного перемешивания)



Визуальные наблюдения показали, что в боковых пристеночных областях часть R жидкости рециркулирует от выхода потока ко входу. Чтобы количественно определить долю рециркуляции, в комбинированной модели учитывают и рециркулирующий поток, затем записывают систему уравнений в частных производных по всем зонам, которая решается относительно среднего времени пребывания $\bar{\tau}$ и безразмерной дисперсии σ_0^2 .

В соответствии со схемой рис. 1.3 можно записать уравнения материального баланса в виде комбинированной модели:

$$\begin{aligned}
 akLc_{\text{вх}} + kq\delta(t) &= akLc_1 + V_1(dc_1 / dt), \\
 \frac{\partial^2 c_{d1}}{\partial l_1^2} - \frac{akL}{E_1 F_1} \frac{\partial c_{d1}}{\partial l_1} &= \frac{1}{E_1} \frac{\partial c_{d1}}{\partial t}, \\
 a(1-k)Lc_{\text{вх}} + (1-k)kq\delta(t) + a(1-k)RLc_4 &= \\
 = a(1-k)(1+R)Lc_3 + V_3(dc_3 / dt), \\
 \frac{\partial^2 c_{d2}}{\partial l_2^2} - \frac{a(1-k)(1+R)L}{E_2 F_2} \frac{\partial c_{d2}}{\partial l_2} &= \frac{1}{E_2} \frac{\partial c_{d2}}{\partial t}, \\
 akLc_{d1}^1 &= akLc_2 + V_2(dc_2 / dt), \\
 a(1-k)(1+R)Lc_{d2}^2 &= a(1-k)(1+R)Lc_4 + V_4(dc_4 / dt), \\
 akLc_2 + a(1-k)Lc_4 &= aLc_5, \\
 aLc_5 + (1-a)Lc_{\text{вх}} &= Lc_{\text{вых}},
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

где R — доля рециркулирующего потока; a , $(1-a)$ — доля потока аэрированной жидкости, прошедшей через тарелку, и байпас жидкости соответственно; ak , $a(1-k)$ — доля аэрированной жидкости, прошедшей через центральную часть тарелки и боковые пристеночные зоны соответственно; c_i — концентрация индикатора в соответствующих зонах, г/л; V_i — объемы соответствующих зон, м³; E_i , F_i — соответственно коэффициенты продольного перемешивания (м²/с) и площадь поперечного сечения (м²) i -й диффузионной зоны; L — расход жидкости, м³/с; l_i — длина пути жидкости для i -й диффузионной зоны, м; $q\delta(t)$ — расход индикатора при импульсной его подаче на входе потока; c_{di}^i — концентрация индикатора в конце i -й диффузионной зоны; индексы при c_i : 1, 2, 3, 4 — зоны полного перемешивания, д1, д2 — диффузионные зоны; вх, вых — вход и выход, 5 — точка смешения.

Анализ условий на границе диффузионных зон и зон полного перемешивания показал, что только граничные условия Данквертса удовлетворяют физическому смыслу процесса перемешивания на тарелке:

$$\begin{aligned}
 l_1 &= 0, akLc_1 + E_1 F_1 (dc_{d1} / dl_1) = akLc_{d1}, \\
 l_2 &= 0, a(1-k)(1+R)Lc_5 + E_2 F_2 (dc_{d2} / dl_2) = a(1-k)(1+R)Lc_{d2}, \\
 l_1 &= L_1, l_2 = L_2, \frac{dc_{d1}}{dl_1} = \frac{dc_{d1}}{dl_2} = 0.
 \end{aligned} \tag{1.2}$$



Умножаем исходную систему уравнений на t и после интегрирования по t от 0 до ∞ получаем новую систему уравнений:

$$akLJ_1 - V_1I_1 = 0, \quad (1.3)$$

$$\frac{d^2J_{\Delta 1}}{dl_1^2} - \frac{akL}{E_1F_1} \frac{dJ_{\Delta 1}}{dl_1} = -\frac{I_{\Delta 1}}{E_1}, \quad (1.4)$$

$$a(1-k)RLJ_4 = a(1-k)(1+R)LJ_3 - V_3L_3, \quad (1.5)$$

$$\frac{d^2J_{\Delta 2}}{dl_2^2} - \frac{a(1-k)(1+R)L}{E_2F_2} \frac{dJ_{\Delta 2}}{dl_2} = -\frac{I_{\Delta 2}}{E_2}, \quad (1.6)$$

$$akLJ_{\Delta 1}^1 = akLJ_2 - V_2I_2, \quad (1.7)$$

$$a(1-k)(1+R)LJ_{\Delta 2}^2 = a(1-k)(1+R)LJ_4 + V_4I_4, \quad (1.8)$$

$$akLJ_4 + a(1-k)LJ_4 = aLJ_5, \quad (1.9)$$

$$aJ_5 = J_{\text{вых}}, \quad (1.10)$$

где $J_i = \int_0^\infty c_i t dt$ — начальный момент первого порядка; $I_i = -\int_0^\infty t dc_i = \int_0^\infty c_i dt$ — начальный момент нулевого порядка;

граничные условия выглядят следующим образом:

при $l_1 = l_2 = 0$

$$\begin{aligned} akLJ_1 + E_1F_1 \frac{dJ_{\Delta 1}}{dl_1} &= akLJ_{\Delta 1}, \\ a(1-k)(1+R)LJ_3 + E_2F_2 \frac{dJ_{\Delta 2}}{dl_2} &= a(1-k)(1+R)LJ_{\Delta 2}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

при $l_1 = L_1$ и $l_2 = L_2$

$$\frac{dJ_{\Delta 1}}{dl_1} = \frac{dJ_{\Delta 2}}{dl_2} = 0.$$

Можно доказать, что

$$\begin{aligned} I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = I_{\Delta 1} = I_{\Delta 2} = I_5 = I &= q / (aL), \\ I_{\text{вых}} &= aI = q / L. \end{aligned}$$

Из уравнений (1.3) и (1.5) получаем

$$J_1 = \frac{V_1}{akL} I; J_3 = \frac{R}{R+1} J_4 + \frac{V_3}{a(1-k)(1+R)L} I.$$



Обозначим $akL = I$ и $a(1 - k)(1 + R)L = j$, тогда решения уравнений (1.4) и (1.6) с граничными условиями (1.11) будут иметь следующий вид:

$$J_{\Delta 1} = \frac{IF_1^2 E_1}{i^2} + \frac{V_1 I}{i} + \frac{IF_1}{i} l_1 - \frac{IF_1^2 E_1}{i^2} \exp \left[\frac{i}{E_1 F_1} (l_1 - L_1) \right],$$

$$J_{\Delta 2} = \frac{IF_2}{j} l_2 + \frac{R}{R+1} J_4 + \frac{V_3 I}{j} - \frac{IF_2^2 E_2}{j^2} \exp \left[\frac{j}{E_2 F_2} (l_2 - L_2) \right] + \frac{IF_2^2 E_2}{j^2}.$$

Полагая, что в выражении для $J_{\Delta 1}$ $l_1 = L_1$, а для $J_{\Delta 2}$ $l_2 = L_2$, получим

$$J_{\Delta 1}^1 = \frac{V_1 I}{i} + \frac{IF_1}{i} L_1,$$

$$J_{\Delta 2}^2 = \frac{R}{R+1} J_4 + \frac{V_3 I}{j} + \frac{IF_2}{j} L_2.$$

Из уравнений (1.7) и (1.8) находим

$$J_2 = \frac{V_1 I}{i} + \frac{V_2 I}{i} + \frac{V_{\Delta 1} I}{i},$$

$$J_4 = \frac{(R+1)(V_3 I + V_{\Delta 1} + V_4 I)}{j},$$

а из уравнения (1.9) с учетом полученных выражений имеем

$$J_5 = \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_{\Delta 1} + V_{\Delta 2})I}{aL} = V_{\text{ан}} I / aL.$$

Из уравнения (1.10) получаем зависимость между средним временем пребывания $\bar{\tau}_{\text{имп}}$, определяемым по функциям отклика системы на типовые возмущения по составу потока, и действительным временем пребывания потока на тарелке τ_d :

$$\bar{\tau}_{\text{имп}} = J_{\text{вых}} / I = V_{\text{ан}} / aL = (1/a)\tau_d. \quad (1.12)$$

Умножая исходную систему уравнений и граничные условия на t^2 , после интегрирования по t от 0 до ∞ получаем новую систему уравнений:

$$akLJ_{\sigma 1} - 2V_1 J_1 = 0, \quad (1.13)$$

$$\frac{d^2 J_{\sigma \Delta 1}}{dl_1^2} - \frac{akL}{E_1 F_1} \frac{dJ_{\sigma \Delta 1}}{dl_1} = -\frac{2J_{\Delta 1}}{E_1}, \quad (1.14)$$

$$a(1-k)RLJ_{\sigma 4} = a(1-k)(1+R)LJ_{\sigma 3} - 2V_3 J_3, \quad (1.15)$$

$$\frac{d^2 J_{\sigma \Delta 2}}{dl_2^2} - \frac{a(1-k)(1+R)L}{E_2 F_2} \frac{dJ_{\sigma \Delta 2}}{dl_2} = -\frac{2J_{\Delta 2}}{E_2}, \quad (1.16)$$

$$akLJ_{\sigma \Delta 1}^1 = akLJ_{\sigma 2} - 2V_2 J_2, \quad (1.17)$$



$$a(1-k)(1+R)LJ_{\sigma_{A2}}^{l_2} = a(1-k)(1+R)J_{\sigma_4} - 2V_4J_4, \quad (1.18)$$

$$akLJ_{\sigma_2} + a(1-k)LJ_{\sigma_4} = aLJ_{\sigma_5}, \quad (1.19)$$

$$aJ_{\sigma_{\text{вых}}} = aJ_{\sigma_5} \quad (1.20)$$

и граничные условия

$$\begin{aligned} l_1 = 0, akLJ_{\sigma_1} + E_1F_1 \frac{dJ_{\sigma_{A1}}}{dl_1} &= akLJ_{\sigma_{A1}}, \\ l_1 = L_1, \frac{dJ_{\sigma_{A1}}}{dl_1} &= 0, \\ l_2 = 0, a(1-k)(1+R)LJ_{\sigma_3} + E_2F_2 \frac{dJ_{\sigma_{A2}}}{dl_2} &= a(1-k)(1+R)LJ_{\sigma_{A2}}, \\ l_2 = L_2, \frac{dJ_{\sigma_{A2}}}{dl_2} &= 0, \end{aligned} \quad (1.21)$$

где $J_{\sigma_i} = \int_0^{\infty} c_i t^2 dt$ — начальный момент второго порядка.

Из уравнения (1.13) с учетом выражения для J_1 имеем

$$J_{\sigma_1} = 2V_1^2 I / i^2.$$

Решая уравнение (1.14) методом вариации произвольных постоянных с использованием граничных условий (1.21), получаем

$$\begin{aligned} J_{\sigma_{A1}}^{l_1} &= \frac{2IF_1V_1}{i^2} L_1 + \frac{IF_1^2}{i^2} L_1^2 - \frac{2IF_1^4E_1^2}{i^4} + \frac{2IF_1^3E_1}{i^3} L_1 + \frac{2IV_1^2}{i^2} + \frac{2IF_1^4}{i^4} \exp\left(-\frac{i}{E_1F_1} L_1\right), \\ J_{\sigma_{A2}}^{l_2} &= \frac{IF_2^2}{i^2} L_2 + \frac{2IRV_pE_2}{j^2} L_2 + \frac{2IV_3F_2}{j^2} L_2 + \frac{R}{R+1} J_{\sigma_4} - \frac{2IF_2^4F_2^2}{j^4} + \\ &+ \frac{1IV_3(V_p + V_3)}{j^2} + \frac{2IF_2^4F_2^2}{j^4} \exp\left(-\frac{j}{E_2F_2} L_2\right) + 2IF_2^3E_2L_2 / j^3. \end{aligned}$$

Из уравнения (1.15) с учетом выражения для J_3 имеем

$$J_{\sigma_3} = \frac{R}{R+1} J_{\sigma_4} + \frac{2V_3I(RV_p + V_3)}{j^2}.$$

Из уравнения (1.18) получаем

$$\begin{aligned} J_{\sigma_4} &= \frac{(R+1)IV_{A2}^2}{j} \left[1 + \frac{2}{Pe_2} \left(1 - \frac{1}{Pe_2} + \frac{\exp(-Pe_2)}{Pe_2} \right) \right] + \frac{2(R+1)IRV_pV_{A2}}{j^2} + \\ &+ \frac{2IV_3V_{A2}(R+1)}{j^2} + \frac{2IV_3(R+1)(V_p + V_3)}{j^2} + \frac{2I(R+1)V_4V_p}{j^2}, \end{aligned}$$

а из уравнения (1.17) следует, что



$$J_{\sigma_2} = \frac{IV_{d1}^2}{i^2} \left[1 + \frac{2}{Pe_1} \left(1 - \frac{1}{Pe_1} + \frac{\exp(-Pe_1)}{Pe_1} \right) \right] + \frac{2IV_{d1}V_1}{i^2} + \frac{2IV_1^2}{i^2} + \frac{2IV_2V_c}{i^2}.$$

С учетом полученных выражений имеем

$$\begin{aligned} J_{\sigma_{\text{вых}}} = & \frac{I_{\text{вых}} V_{d1}^2}{a^2 k L^2} \left[1 + \frac{2}{Pe_1} \left(1 - \frac{1}{Pe_1} + \frac{\exp(-Pe_1)}{Pe_1} \right) \right] + \\ & + \frac{I_{\text{вых}} V_{d2}^2}{a^2 (1-k)(1+R)L^2} \left[1 + \frac{2}{Pe_2} \left(1 - \frac{1}{Pe_2} + \frac{\exp(-Pe_2)}{Pe_2} \right) \right] + \frac{2I_{\text{вых}} V_{d1} V_1}{a^2 k L^2} + \\ & + \frac{2I_{\text{вых}} V_1^2}{a^2 k L^2} + \frac{2I_{\text{вых}} V_2 V_c}{a^2 k L^2} + \frac{2I_{\text{вых}} V_{d2} (RV_p + V_3)}{a^2 (1-k)(1+R)L^2} + \\ & + \frac{2I_{\text{вых}} [V_3 (V_p + V_3) + V_4 V_p (R+1)]}{a^2 (1-k)(1+R)L^2}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Поскольку безразмерная дисперсия определяется как

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{и}}^2 = & \frac{J_{\sigma_{\text{вых}}}}{I_{\text{вых}} \bar{\tau}_{\text{имп}}^2} - 1, \\ \sigma_{\text{и}}^2 = & \frac{\xi_{d1}^2}{k} \left[1 + \frac{2}{Pe_1} \left(1 - \frac{1}{Pe_1} + \frac{\exp(-Pe_1)}{Pe_1} \right) \right] + \\ & + \frac{\xi_{d2}^2}{(1-k)(1+R)} \left[1 + \frac{2}{Pe_2} \left(1 - \frac{1}{Pe_2} + \frac{\exp(-Pe_2)}{Pe_2} \right) \right] + \frac{2\xi_{d1}\xi_1 + 2\xi_1^2 + 2\xi_2\xi_c}{k} + \\ & + \frac{2R\xi_p\xi_{d2}}{(1-k)(1+R)} + \frac{2\xi_3\xi_{d2} + 2\xi_3(\xi_p + \xi_3)}{(1-k)(1+R)} + \frac{2(R+1)\xi_4\xi_p}{(1-k)(1+R)} - 1, \end{aligned} \quad (1.23)$$

где $\xi_p = \xi_3 + \xi_4 + \xi_{d2}$; $\xi_c = \xi_1 + \xi_2 + \xi_{d1}$; ξ_i — доли объемов зон с различным механизмом перемешивания.

Данное уравнение выражает зависимость дисперсии функции отклика системы на импульсное возмущение по составу потока от параметров комбинированной модели.

Определив величины Pe_1 , Pe_2 и ξ_i по методу установившегося состояния, с помощью метода импульсного возмущения по составу потока можно определить по С-кривой на выходе потока среднее время пребывания $\bar{\tau}_{\text{имп}}$ и безразмерную дисперсию $\sigma_{\text{и}}^2$ (см. параграф 1.6).

Используя зависимость (1.23), можно количественно определить долю рециркулирующего потока R . Метод отсечки, заключающийся в одновременной отсечке подачи воздуха и воды на тарелку, позволяет определить объем жидкости на тарелке при соответствующих режимах по воздуху и воде и соответственно действительное время пребывания на тарелке $\tau_d = V/L$ (где V и L — объем и расход жидкости). Сравнение τ_d со временем пребывания, определенным по С-кривой, дает возможность определить долю байпасирующего потока $(1 - a)$ [см. формулу (1.12)].

1.3.2. Метод моментов функции распределения

Исследование структуры потока с использованием этого метода заключается в том, что индикатор (раствор поваренной соли) подают в виде импульса на входе потока, а в различных точках z_i трех сечений тарелки снимают С-кривые (рис. 1.4), по которым строят зависимости $\bar{\tau}_i / \tau_{\text{вых}j} = f(z_i)$. На рис. 1.4 приведена обработка экспериментальных исследований по данному методу для одного из режимов работы аппарата диаметром 3000 мм на системе воздух — вода.

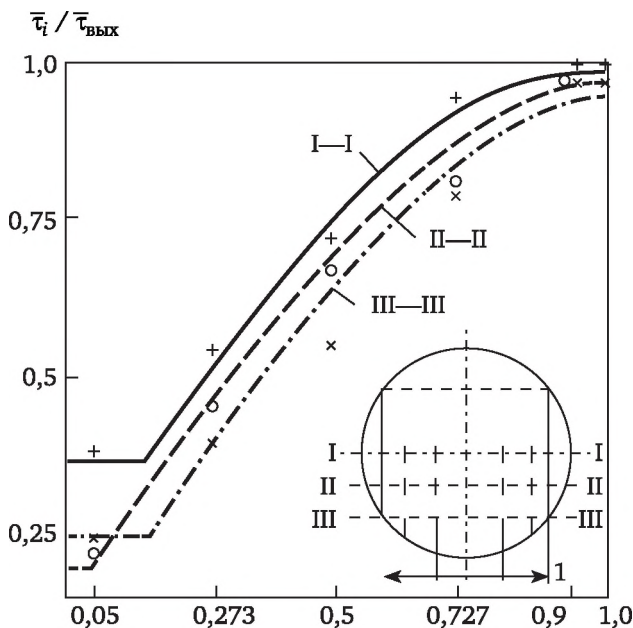


Рис. 1.4. Изменение среднего времени пребывания индикатора по длине тарелки диаметром 3000 мм

В отличие от приведенного выше комплексного метода (установившегося состояния, импульсного возмущения и отсечки) при исследовании по методу моментов функции распределения времени пребывания по длине пути жидкости упрощается процедура решения, поскольку отпадает необходимость в решении системы уравнений относительно безразмерной дисперсии.

На примере комбинированной модели рассмотрим методику определения параметров математической модели по этому методу. Структуру математической модели можно определить из характера зависимости, приведенной на рис. 1.4. Прямые участки свидетельствуют о наличии зон полного перемешивания, а экспоненциальные участки — диффузионной зоны, что позволяет определить размеры этих зон и Re_i .

Так, в соответствии со схемой, изображенной на рис. 1.5, можно записать полную математическую модель структуры потока на тарелке в виде материальных балансов потоков:



$$\frac{1}{\text{Pe}_i} \frac{\partial^2 c_{дi}}{\partial z_i^2} - \frac{\partial c_{дi}}{\partial z_i} = \frac{V_{дi}}{L_i} \left(\frac{\partial c_{дi}}{\partial \tau} \right), i = 1 \div 4; \quad (1.24)$$

$$c_{д3}^{z_3} - \left(\frac{1+R}{R} \right) c_1 + \frac{c_0}{R} = \frac{V_1}{L_1} \frac{\partial c_1}{\partial \tau},$$

$$c_{д2}^{z_2} - c_2 = \frac{V_2}{L_2} \frac{\partial c_2}{\partial \tau}, \quad (1.25)$$

$$kc_{д1}^{z_1} - (1-k)c_2 = c_{\text{вых}},$$

где $L_1 = kL$, $L_2 = (1-k)(1+R)L$, $L_3 = (1-k)RL$; $z_i = l_i/L_i$ — безразмерная координата для i -й диффузионной зоны.

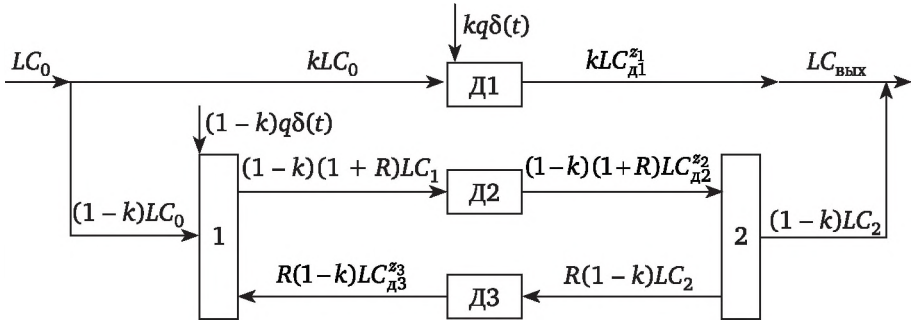


Рис. 1.5. Схема комбинированной математической модели потока жидкости на тарелке (Ді — диффузионные зоны; 1 и 2 — зоны полного перемешивания)

На границах диффузионных зон и зон полного перемешивания выполняются граничные условия Данквертса:

$$z_i = 0, \frac{dc_{дi}}{dz_i} = \text{Pe}_i(c_{дi} - c_{i-1}), z_i = 1, \frac{dc_{дi}}{dz_i} = 0, i = 1 \div 4. \quad (1.26)$$

Умножая систему уравнений (1.24), (1.25) и граничные условия (1.26) на t с последующим интегрированием по t от 0 до ∞ , получаем систему уравнений для определения $J_{дi} = \int_0^\infty x_i t dt$, которая полностью идентична системе (1.24), (1.25), если в последней произвести замену:

$$c_{дi} \rightarrow J_{дi}, c_i \rightarrow J_i, \partial c_{дi} / \partial \tau \rightarrow -J_{дi}, \partial c_i / \partial \tau \rightarrow -J_i,$$

где

$$J_{дi} = \int_0^\infty c_{дi} dt, J_i = \int_0^\infty c_i dt,$$

так как

$$J_1 = J_2 = J_{д1} = J_{д2} = J_{д3} = J, J_{\text{вых}} = aJ. \quad (1.27)$$

В результате решения уравнений (1.24) методом вариации произвольных постоянных с использованием граничных условий (1.26) получаем

$$\begin{aligned}
J_{д1} &= \frac{V_{д1}I}{akL} \left[z_1 + \frac{1}{Pe_1} - \frac{\exp Pe_1(z_1 - 1)}{Pe_1} \right], \\
J_{д2} &= \frac{V_{д2}I}{(1+R)(1-k)aL} \left[z_2 + \frac{1}{Pe_2} - \frac{\exp Pe_2(z_2 - 1)}{Pe_2} \right], \\
J_{д3} &= \frac{V_{д3}I}{R(1-k)aL} \left[z_3 + \frac{1}{Pe_3} - \frac{\exp Pe_3(z_3 - 1)}{Pe_3} \right].
\end{aligned} \quad (1.28)$$

Полагая $z_1 = 1, z_2 = 1, z_3 = 1$ в уравнениях (1.28), находим

$$J_{д1}^{z_1} = \frac{V_{д1}I}{akL}, J_{д2}^{z_2} = \frac{V_{д2}I}{(1+R)(1-k)aL} + J_1, J_{д3}^{z_3} = \frac{V_{д3}I}{R(1-k)aL} + J_2. \quad (1.29)$$

Соответственно получаем, что

$$\begin{aligned}
J_1 &= \frac{V_1I}{(1+R)(1-k)aL} + \frac{R}{1+R} J_{д3}^{z_3}, J_2 = \frac{V_2I}{(1-k)(1+R)aL} + J_{д2}^{z_2}, \\
J_{вых} &= kJ_{д1}^{z_1} + (1-k)J_2.
\end{aligned} \quad (1.30)$$

Из последнего уравнения с учетом уравнений (1.29) и (1.30) имеем

$$J_{вых} = kJ_{д1}^{z_1} + (1-k)J_2 = \frac{I}{aL} (V_1 + V_2 + V_{д1} + V_{д2} + V_{д3}) = \frac{V_{ап}I}{aL},$$

или

$$J_{вых} / I = \bar{\tau}_{имп} = V_{ап} / aL = (1/a)\tau_d.$$

Таким образом, при наличии функции $\tau_i/\tau_{выхj} = f(z_i)$ и на основании полученных выше соотношений можно построить математическую модель и определить ее параметры — размеры зон ξ_i, ξ_{di} и долю байпасирующего потока [см. формулу (1.27)] $I_{вых} = aI$ (где I — нулевой начальный момент в любой точке тарелки). Значение Pe_i находят одним из методов оптимизации с минимумом критерия:

$$R^* = \sum_{i=1}^n (\bar{\tau}_{ij}^p - \bar{\tau}_{ij}^э)^2 / n,$$

где $\bar{\tau}_{ij}^э, \bar{\tau}_{ij}^p$ — экспериментальное и расчетное значения времени пребывания в i -й точке j -й сечения; n — число экспериментальных точек.

Величину $\bar{\tau}_{ij}^p$ определяют из зависимости первого начального момента от длины пути жидкости для диффузионной зоны по уравнению (1.28):

$$J_{д1} = \frac{V_{д1}I}{akL} \left[z_1 + \frac{1}{Pe_1} - \frac{\exp Pe_1(z_1 - 1)}{Pe_1} \right];$$

так как

$$\frac{J_{д1}}{1} = \bar{\tau}_{д1}, \frac{V_{д1}}{akL} = \frac{V_{д1}V}{akLV} = \xi_{д1} \bar{\tau}_d = \bar{\tau}_{вых д1},$$

то



$$\tau_{ij}^P = \bar{\tau}_{\text{вых } j} \left[z_{ij} + \frac{1}{\text{Pe}_j} - \frac{\exp \text{Pe}_j (z_{ij} - 1)}{\text{Pe}_j} \right]. \quad (1.31)$$

Из уравнения (1.30) для зон полного перемешивания имеем

$$J_1 = V_1 I / (1 - k) a L = \tau_1 I, \quad (1.32)$$

а расчетное время пребывания для модели полного перемешивания

$$\tau_i^P = \bar{\tau}_{\text{вых}}.$$

Для модели идеального вытеснения ($\text{Pe} \rightarrow \infty$) из уравнения (1.31) получаем

$$\tau_{ij}^P = z \bar{\tau}_{\text{вых } j}. \quad (1.33)$$

Долю рециркулирующего потока определяем из уравнения (1.28). В результате имеем

$$R = \frac{\xi_{\text{д3}} [z_{\text{из}} + 1 / \text{Pe}_3 - \exp \text{Pe}_3 (z_{\text{из}} - 1) / \text{Pe}_3]}{(1 - k) \tau_{\text{ид3}} / \tau_{\text{вых}} - (1 - \xi_{\text{д3}})}. \quad (1.34)$$

Преимущество рассмотренного метода перед методикой одновременного использования установившегося состояния, импульсного возмущения по составу потока и отсечки заключается в возможности автоматизации исследования, резком сокращении времени эксперимента и повышении его точности.

1.4. Математическая модель массопередачи паро(газо)-жидкостного потока

1.4.1. Система уравнений математической модели

При разработке математической модели двухфазного потока пар (газ) — жидкость, используемого в процессах ректификации, абсорбции и т. д., была принята комбинированная модель по жидкости (см. рис. 1.5), в которой учтены все виды неравномерностей в потоке жидкости, так как модель была получена в результате большого числа исследований на типовых тарелках (ситчатых, колпачковых, клапанных) промышленных размеров.

Пар в межтарельчатом пространстве считается полностью перемешанным. Тогда, исходя из условий материального баланса для каждой зоны, можно записать систему уравнений в статике с учетом обозначений, принятых на рис. 1.6:

$$EF_1 \frac{d^2 x_{\text{д1}}}{dl_1^2} - akL \frac{dx_{\text{д1}}}{dl_1} = \frac{V_{\text{д1}}}{l_1} (y_{\text{д1}} - y_0),$$



$$\begin{aligned}
(1-k)aLx_{\text{вх}} + aR(1-k)Lx_{\text{д3}}^l - (1-k)(1+R)aLx_1 &= V_1(y_1 - y_0), \\
EF_2 \frac{d^2 x_{\text{д2}}}{dl_2^2} - (1+R)(1-k)aL \frac{dx_{\text{д2}}}{dl_2} &= \frac{V_{\text{д2}}}{l_2}(y_{\text{д2}} - y_0), \\
(1-k)(1+R)aLx_{\text{д2}}^l - a(1-k)Lx_2 - aR(1-k)Lx_2 &= V_2(y_2 - y_0), \\
EF_3 \frac{d^2 x_{\text{д3}}}{dl_3^2} - R(1-k)aL \frac{dx_{\text{д3}}}{dl_3} &= \frac{V_{\text{д3}}}{l_3}(y_{\text{д3}} - y_0), \\
akLx_{\text{д1}}^l + (1-k)aLx_2 &= aLx_3, \\
(1-a)Lx_{\text{вх}} + aLx_3 &= Lx_{\text{вых}}.
\end{aligned} \tag{1.35}$$

Принимая, что в пределах тарелки линия равновесия линейна

$$y^* = mx + b,$$

и полагая, по определению, что локальная эффективность $\eta_{0y} = (y_i - y_0)/(y^* - y_0)$, можно записать:

$$y_i - y_0 = m\eta_{0y}(x_i - x^*),$$

где $x_i, x_{\text{дi}}^l, x^*$ — концентрации жидкой фазы в i -й зоне, в конце i -й диффузионной зоны и равновесная пара, поступающему на тарелку, мол. доли; V_i, V — расход пара в i -й зоне и во всем объеме слоя жидкости на тарелке, кмоль/ч; L — расход жидкости, кмоль/ч; y_0, y_i — концентрации пара, поступающего на тарелку и покидающего i -ю зону соответственно, мол. доли; m — тангенс угла наклона равновесной линии.

Введя новую переменную $M_i = x_i - x^*$ и переходя к безразмерным координатам $z_i = l_i/L_i$ и $\xi_i = V_i/V$, перепишем систему (1.35) в следующем виде:

$$\frac{d^2 M_{\text{д1}}}{dz_1^2} - \text{Pe}_1 \frac{dM_{\text{д1}}}{dz_1} = \text{Pe}_1 \frac{\xi_{\text{д1}}}{ak} \lambda \eta_{0y} M_{\text{д1}}, \tag{1.36}$$

$$(1-k)M_{\text{вх}} + R(1-k)M_{\text{д3}}^z - (1-k)(1+R)M_1 = \frac{\xi_1}{a} \lambda \eta_{0y} M_1, \tag{1.37}$$

$$\frac{d^2 M_{\text{д2}}}{dz_2^2} - \text{Pe}_2 \frac{dM_{\text{д2}}}{dz_2} = \text{Pe}_2 \frac{\xi_{\text{д2}}}{a(1+R)(1-k)} \lambda \eta_{0y} M_{\text{д2}}, \tag{1.38}$$

$$(1-k)(1+R)M_{\text{д2}}^z - (1-k)M_2 - (1-k)(1+R)M_2 = \frac{\xi_2}{a} \lambda \eta_{0y} M_2, \tag{1.39}$$

$$\frac{d^2 M_{\text{д3}}}{dz_3^2} - \text{Pe}_3 \frac{dM_{\text{д3}}}{dz_3} = \text{Pe}_3 \frac{\xi_{\text{д3}}}{Ra(1-k)} \lambda \eta_{0y} M_{\text{д3}}, \tag{1.40}$$

$$kM_{\text{д1}}^z + (1-k)M_2 = M_3, \tag{1.41}$$

$$(1-a)M_{\text{вх}} + aM_3 = M_{\text{вых}},$$

где $\lambda = mV/L$.



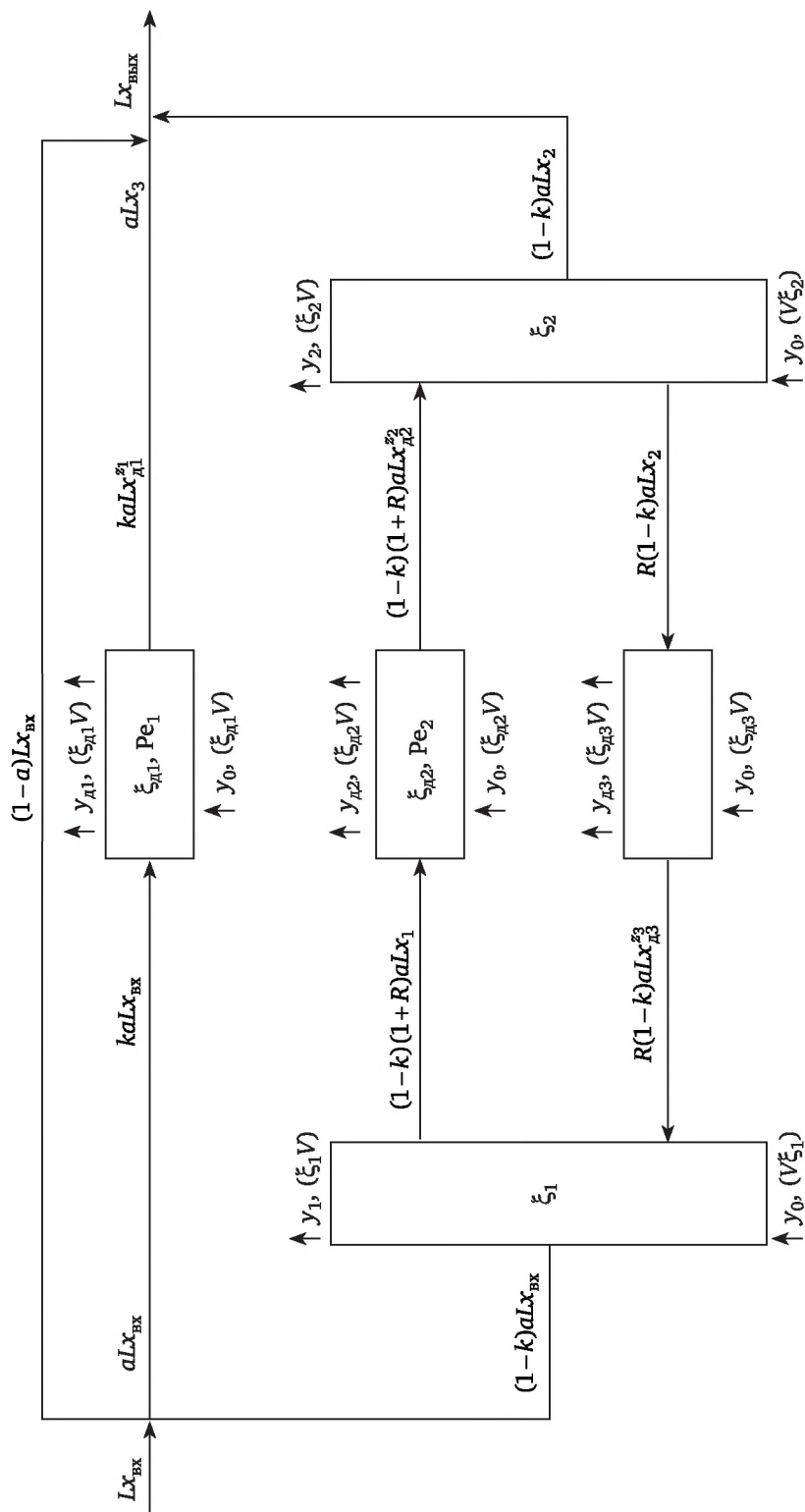


Рис. 1.6. Схема математической модели распределения пара и жидкости на тарелке



Для решения уравнений (1.36), (1.38) и (1.40) использовали граничные условия:

$$\begin{aligned} dM_{д1} / dz_1 &= Pe_1(M_{д1} - M_{вх}) \text{ при } z_1 = 0, \\ dM_{д2} / dz_2 &= Pe_2(M_{д2} - M_1) \text{ при } z_2 = 0, \\ dM_{д3} / dz_3 &= Pe_3(M_{д3} - M_2) \text{ при } z_3 = 0, \\ \frac{dM_{д1}}{dz_1} = \frac{dM_{д2}}{dz_2} = \frac{dM_{д3}}{dz_3} &= 0 \text{ при } z_1 = z_2 = z_3 = 1. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Корни характеристического уравнения (1.36) имеют вид

$$q_{1,2} = \frac{1}{2} [Pe_1 \pm \sqrt{Pe_1^2 + 4(\xi_{д1} / ak)Pe_1\lambda\eta_{0y}}].$$

Получаем общее решение уравнения (1.36):

$$M_{д1} = A_1 \exp(q_1 z_1) + A_2 \exp(q_2 z_2).$$

Дифференцируя это выражение по z , получим

$$dM_{д1} / dz_1 = A_1 q_1 \exp(q_1 z_1) + A_2 q_2 \exp(q_2 z_2).$$

Из граничных условий (1.42) имеем

$$\begin{aligned} A_1 q_1 + A_2 q_2 &= Pe_1(A_1 + A_2 - M_{вх}), \\ A_1 q_1 \exp(q_1) + A_2 q_2 \exp(q_2) &= 0. \end{aligned}$$

Решив эту систему уравнений относительно A_1 и A_2 и введя обозначения $\varphi = \exp(q_1)$, $\chi = \exp(q_2)$, получим решение уравнения (1.36):

$$\begin{aligned} M_{д1} = Pe_1 M_{вх} &\left[\frac{\exp(q_1 z_1)}{(q_1 \varphi / q_2 \chi)(q_2 - Pe_1) - (q_1 - Pe_1)} + \right. \\ &\left. + \frac{\exp(q_2 z_1)}{(q_2 \chi / q_1 \varphi)(q_1 - Pe_1) - (q_2 - Pe_1)} \right]. \end{aligned}$$

При $z_1 = 1$ содержание жидкости на конце диффузионной зоны 1

$$M_{д1}^{z_1} = Pe_1 M_{вх} \frac{\varphi q_2 \chi - \chi q_1 \varphi}{q_1 \varphi (q_2 - Pe_1) - q_2 \chi (q_1 - Pe_1)} = Pe_1 M_{вх} D.$$

Корни решения характеристического уравнения (1.40) имеют вид

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{2} \{Pe_3 \pm \sqrt{Pe_3^2 + 4Pe_3[\xi_{д3} / R(1-k)a]\lambda\eta_{0y}}\},$$

а общее решение уравнения (1.40)

$$M_{д3} = B_1 \exp(\psi_1 z_3) + B_2 \exp(\psi_2 z_3),$$

соответственно,

$$dM_{д3} / dz_3 = B_1 \psi_1 \exp(\psi_1 z_3) + B_2 \psi_2 \exp(\psi_2 z_3).$$



Из граничных условий для зоны 3 имеем

$$B_1\psi_1 + B_2\psi_2 = \text{Pe}_3(B_1 + B_2 - M_2),$$

$$B_1\psi_1 \exp(\psi_1) + B_2\psi_2 \exp(\psi_2) = 0.$$

Решив эту систему относительно B_1 и B_2 и введя обозначения $r = \exp(\psi_1)$, $s = \exp(\psi_2)$, получим решение уравнения (1.40) в виде

$$M_{д3} = \text{Pe}_3 M_2 \left[\frac{\exp(\psi_1 z_3)}{(\psi_1 / \psi_2)(r / s)(\psi_2 - \text{Pe}_3) - (\psi_1 - \text{Pe}_3)} + \frac{\exp(\psi_2 z_3)}{(\psi_2 / \psi_1)(s / r)(\psi_1 - \text{Pe}_3) - (\psi_2 - \text{Pe}_3)} \right].$$

При $z_3 = 1$ содержание жидкости на конце диффузионной зоны 3

$$M_{д3} = \text{Pe}_3 M_2 \left[\frac{rs(\psi_2 - \psi_1)}{\psi_1 r(\psi_2 - \text{Pe}_3) - (\psi_1 - \text{Pe}_3)\psi_2 s} \right] = \text{Pe}_3 M_2 G.$$

Из уравнения (1.37) имеем

$$M_1 = \frac{(1-k)M_{\text{вх}} + R(1-k)\text{Pe}_3 G M_2}{(1-k)(1+R) + (\xi_1 / a)\lambda \eta_{0y}}. \quad (1.43)$$

Корни характеристических уравнений (1.38) следующие:

$$\theta_{1,2} = \frac{1}{2} \{ \text{Pe}_2 \pm \sqrt{\text{Pe}_2^2 + 4[\xi_{д2} / a(1-k)(1+R)]\text{Pe}_2 \lambda \eta_{0y}} \},$$

а общее решение уравнения имеет вид

$$M_{д2} = C_1 \exp(\theta_1 z_2) + C_2 \exp(\theta_2 z_2),$$

и, соответственно,

$$dM_{д2} / dz_2 = C_1 \theta_1 \exp(\theta_1 z_2) + C_2 \theta_2 \exp(\theta_2 z_2).$$

Из граничных условий для зоны 2 следует:

$$\text{Pe}_2(C_1 + C_2 - M_1) = C_1 \theta_1 + C_2 \theta_2,$$

$$C_1 \theta_1 \exp(\theta_1) + C_2 \theta_2 \exp(\theta_2) = 0.$$

Решив эту систему относительно C_1 и C_2 и введя обозначения $w = \exp(\theta_1)$, $n = \exp(\theta_2)$, получим решение уравнения (1.38):

$$M_{д2} = \text{Pe}_2 M_1 \left[\frac{\exp(\theta_1 z_2)}{(\theta_1 / \theta_2)(w / n)(\theta_2 - \text{Pe}_2) - (\theta_1 - \text{Pe}_2)} + \frac{\exp(\theta_2 z_2)}{(\theta_2 / \theta_1)(w / n)(\theta_1 - \text{Pe}_2) - (\theta_2 - \text{Pe}_2)} \right].$$

При $z_2 = 1$ содержание жидкости на конце диффузионной зоны 2



$$M_{д2}^{z_2} = Pe_2 M_1 \left[\frac{w\theta_2 n - w\theta_1 n}{\theta_1 w(\theta_2 - Pe_2) - \theta_2 n(\theta_1 - Pe_2)} \right] = Pe_2 M_1 H.$$

Из уравнения (1.39) следует, что

$$M_2 = \frac{(1-k)(1+R)Pe_2 H}{(1-k)(2+R) + (\xi_2 / a)\lambda\eta_{0y}} M_1.$$

Подставляя это выражение в уравнение (1.43), получаем

$$M_1 = \left[1 + R + \frac{\xi_1}{a(1-k)} \lambda\eta_{0y} - \frac{R(1+R)Pe_2 Pe_3 HG}{2 + R[\xi_2 / a(1-k)]\lambda\eta_{0y}} \right]^{-1} M_{вх} = IM_{вх},$$

$$M_2 = \frac{a(1-k)(1+R)Pe_2}{a(1-k)(2+R) + \xi_2 \lambda\eta_{0y}} HIM_{вх} = K HIM_{вх}.$$

Подставляя в (1.41) выражения для M_2 и $M_{д1}^{z_1}$, находим, что

$$M_{вх} = [(1-a) + akPe_1 D + a(1-k)KH]^{-1} M_{вх} = NM_{вх}.$$

После подстановки выражения для $M_{вх}$ в уравнения для M_i имеем

$$\begin{aligned} M_1 &= INM_{вх}, \quad M_2 = K HIM_{вх}, \\ M_{д1} &= Pe_1 NM_{вх} \frac{q_2 \chi \exp(q_1 z_1) - q_1 \varphi \exp(q_2 z_1)}{q_1 \varphi(q_2 - Pe_1) - q_2 \chi(q_1 - Pe_1)}, \\ M_{д2} &= Pe_2 INM_{вх} \frac{\theta_2 n \exp(\theta_1 z_2) - \theta_1 w \exp(\theta_2 z_2)}{\theta_1 w(\theta_2 - Pe_2) - \theta_2 n(\theta_1 - Pe_2)}, \\ M_{д3} &= Pe_3 K HIM_{вх} \frac{\psi_2 s \exp(\psi_1 z_3) - \psi_1 r \exp(\psi_2 z_3)}{\psi_1 r(\psi_2 - Pe_3) - \psi_2 s(\psi_1 - Pe_3)}. \end{aligned}$$

Профиль содержания жидкости по длине тарелки запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} (x_1 - x^*) / (x_{вх} - x^*) &= FN, \\ \frac{x_{д1} - x^*}{x_{вх} - x^*} &= Pe_1 N \frac{q_2 \chi \exp(q_1 z_1) - q_1 \varphi \exp(q_2 z_1)}{q_1 \varphi(q_2 - Pe_1) - q_2 \chi(q_1 - Pe_1)}, \\ \frac{x_{д2} - x^*}{x_{вх} - x^*} &= Pe_2 IN \frac{\theta_2 n \exp(\theta_1 z_2) - \theta_1 w \exp(\theta_2 z_2)}{\theta_1 w(\theta_2 - Pe_2) - \theta_2 n(\theta_1 - Pe_2)}, \\ \frac{x_{д3} - x^*}{x_{вх} - x^*} &= Pe_3 K HIN \frac{\psi_2 s \exp(\psi_1 z_3) - \psi_1 r \exp(\psi_2 z_3)}{\psi_1 r(\psi_2 - Pe_3) - \psi_2 s(\psi_1 - Pe_3)}, \\ \frac{x_2 - x^*}{x_{вх} - x^*} &= K HIN. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Принимая, что линия равновесия в пределах тарелки линейна и n_{0y} постоянна, определим обогащение пара в диффузионных зонах, интегрируя выражения для $M_{дi}$ по z от 0 до 1:



$$\begin{aligned}\bar{y}_{д1} - y_0 &= \frac{[\chi q_2^2(\varphi - 1) - \varphi q_1^2(\chi - 1)]Pe_1}{q_1 q_2 [q_1 \varphi(q_2 - Pe_1) - \chi q_2(q_1 - Pe_1)]} m\eta_{0y} NM_{\text{вых}}, \\ \bar{y}_{д2} - y_0 &= \frac{[n\theta_2^2(w - 1) - w\theta_1^2(n - 1)]Pe_2}{\theta_1 \theta_2 [\theta_1 w(\theta_2 - Pe_2) - \theta_2 n(\theta_1 - Pe_2)]} m\eta_{0y} INM_{\text{вых}}, \\ \bar{y}_{д3} - y_0 &= \frac{[s\psi_2^2(r - 1) - r\psi_1^2(s - 1)]Pe_3}{\psi_1 \psi_2 [\psi_1 r(\psi_2 - Pe_3) - \psi_2 s(\psi_1 - Pe_3)]} m\eta_{0y} KHINM_{\text{вых}},\end{aligned}$$

где \bar{y}_i — средний состав пара в i -й ячейке.

Обогащение пара в ячейках полного перемешивания имеет вид

$$\begin{aligned}\bar{y}_1 - y_0 &= m\eta_{0y} INM_{\text{вых}}, \\ \bar{y}_2 - y_0 &= m\eta_{0y} KHINM_{\text{вых}}.\end{aligned}$$

Средний состав пара над тарелкой определяется выражением

$$\bar{y} - y_0 = \sum (\bar{y}_i - y_0).$$

Учитывая, что $mM_{\text{вых}} = m(x_{\text{вых}} - x^*) = y^* - y_0$, отношение эффективности тарелки $\eta_{\text{ту}}$ локальной эффективности η_{0y} составит

$$\begin{aligned}\frac{\eta_{\text{ту}}}{\eta_{0y}} &= \xi_{д1} N \frac{[\chi q_2^2(\varphi - 1) - \varphi q_1^2(\chi - 1)]Pe_1}{q_1 q_2 [q_1 \varphi(q_2 - Pe_1) - \chi q_2(q_1 - Pe_1)]} + \\ &+ \xi_{д1} IN + \xi_{д2} IN \frac{[n\theta_2^2(w - 1) - w\theta_1^2(n - 1)]Pe_2}{\theta_1 \theta_2 [\theta_1 w(\theta_2 - Pe_2) - \theta_2 n(\theta_1 - Pe_2)]} + \\ &+ \xi_{д3} KHIN \frac{[s\psi_2^2(r - 1) - r\psi_1^2(s - 1)]Pe_3}{\psi_1 \psi_2 [\psi_1 r(\psi_2 - Pe_3) - \psi_2 s(\psi_1 - Pe_3)]} + \xi_2 KHIN. \quad (1.45)\end{aligned}$$

Это уравнение выражает зависимость эффективности массопередачи на тарелке от параметров модели структуры потока жидкости и фактора $\lambda\eta_{0y}$.

Величина локальной эффективности, однозначно определяющая кинетику массопередачи и входящая в уравнения (1.44), (1.45), может быть определена либо по экспериментальному профилю концентрации жидкости по длине тарелки в реальном процессе массообмена с использованием системы уравнений (1.44), либо с учетом режимных и технологических параметров действующего массообменного аппарата с использованием уравнения (1.45).

На всех этапах расчета локальной эффективности и КПД тарелки необходимо знать зависимости параметров Pe , R , ξ_i , $(1 - a)$ исследуемого типа тарелок от режимных L и V .

1.4.2. Параметрическая чувствительность комбинированной модели паро(газо)жидкостного потока

Анализ влияния каждого из параметров (параметрической чувствительности) модели гидродинамики на эффективность разделения



является обязательным при проверке этой модели и предшествует исследованию любого типа контактных устройств (тарелок) с целью определения оптимального конструктивного решения, направленного на повышение их эффективности.

Результаты параметрической чувствительности приведены на рис. 1.7. Как видно, на отношение $\eta_{\text{ты}}/\eta_{0y}$ в разной степени влияют байпасирующий и рециркулирующий потоки, поперечная неравномерность и соотношение зон с различной степенью перемешивания.

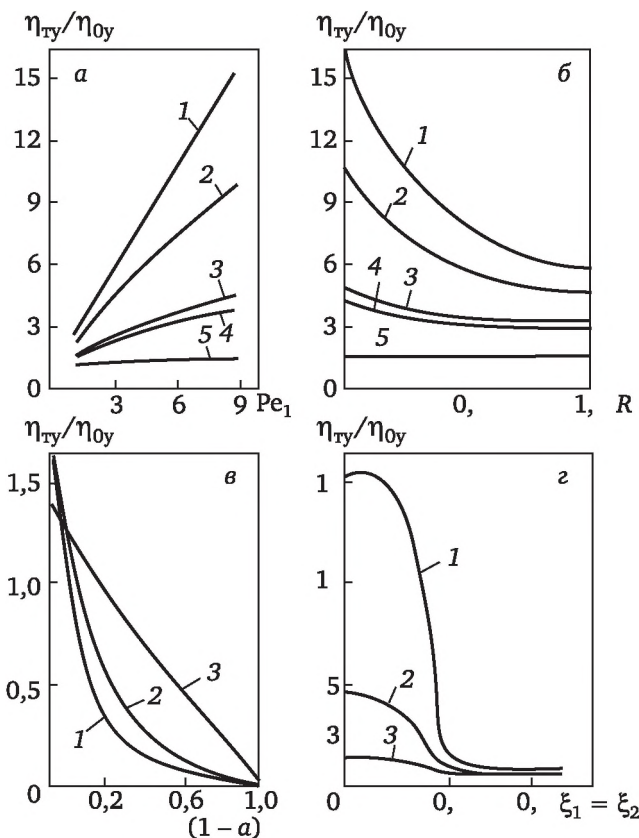


Рис. 1.7. Зависимость $\eta_{\text{ты}}/\eta_{0y}$ от параметров математической модели:

a — от Pe ($\xi_{d1} = 0,6$; $\xi_1 = \xi_2 = 0$; $\xi_{d2} = \xi_{d3} = 0,2$; $k = 0,6$; $a = 1$; $R = 0,01$): 1 — $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3$, $\lambda\eta_{0y} = 10$; 2 — $Pe_2 = Pe_3 = Pe_1/2$, $\lambda\eta_{0y} = 10$; 3 — $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3$, $\lambda\eta_{0y} = 5$; 4 — $Pe_2 = Pe_3 = Pe_1/2$, $\lambda\eta_{0y} = 5$; 5 — $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3$, $Pe_2 = Pe_3 = Pe_1/2$, $\lambda\eta_{0y} = 1$;

б — от R ($\xi_{d1} = 0,6$; $\xi_1 = \xi_2 = 0$; $\xi_{d2} = \xi_{d3} = 0,2$; $k = 0,6$; $a = 1$):

при $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3 = 9$: 1 — $\lambda\eta_{0y} = 10$; 3 — $\lambda\eta_{0y} = 5$;

при $Pe_1 = 9$, $Pe_2 = Pe_3 = 4,5$: 2 — $\lambda\eta_{0y} = 10$; 4 — $\lambda\eta_{0y} = 5$;

при $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3 = 9$; $Pe_1 = 9$; $Pe_2 = Pe_3 = 4,5$: 5 — $\lambda\eta_{0y} = 1$;

в — от $(1-a)$ при $\xi_{d1} = 0,6$; $\xi_1 = \xi_2 = 0$; $\xi_{d2} = \xi_{d3} = 0,2$; $a = 1$; $R = 0,02$; $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3 = 9$: 1 — $\lambda\eta_{0y} = 10$; 2 — 5; 3 — 1;

г — от доли объема ячейки полного перемешивания при $R = 0,01$; $Pe_1 = Pe_2 = Pe_3 = 9$; $k = 0,6$; $a = 1$, $\xi_{d2} = \xi_{d3} = 0,2$: 1 — $\lambda\eta_{0y} = 10$; 2 — 5; 3 — 1



Так, 10 %-ный байпас жидкости приводит к снижению эффективности тарелки в 21 раз при абсорбции ($\lambda\eta_{0y} = 10$) и в 1,12—4,4 раза при ректификации ($\lambda\eta_{0y} = 1 \div 5$) (рис. 1.7, в). Изменение доли рециркулирующего потока с 0,01 до 1,0 приводит к снижению эффективности тарелки в 2,8 раза при абсорбции и в 1,5 раза при ректификации (рис. 1.7, б).

Наличие поперечной неравномерности типа $Pe_2 = Pe_3 = Pe_1/2$ при $Pe_1 = 9$ обуславливает снижение эффективности тарелки в 1,5 раза при абсорбции и незначительно влияет на нее при ректификации (рис. 1.7, а).

Наличие зон полного перемешивания на входе и выходе в пристеночной зоне ($\xi_1 = \xi_2 = 0,2$) ведет к снижению степени разделения в 7 раз при абсорбции и в 4 раза при ректификации (рис. 1.7, з).

Значительное изменение эффективности тарелки при $\lambda\eta_{0y} = 10$ может быть объяснено тем, что основное сопротивление массопередаче имеет место в жидкой фазе (абсорбция труднорастворимых газов). Относительно незначительные изменения эффективности тарелки при $\lambda\eta_{0y} = 1 \div 5$ объясняются тем, что основное сопротивление массопередаче наблюдается в газовой (паровой) фазе (абсорбция легкорастворимых газов, ректификация).

Приведенная на рис. 1.6 схема математической модели массопередачи явилась результатом анализа большой серии экспериментальных исследований на тарелках разных конструкций и диаметров. Эти исследования подтвердили наличие зон с разной степенью перемешивания, рециркулирующих потоков в пристеночной области аппарата, которые движутся в строго определенном направлении. Учет в модели элементов, определяющих неравномерности в структуре потока жидкости и их местоположение на тарелке, позволяет осуществлять целенаправленное конструирование всех типов тарелок (ситчатых, клапанных, колпачковых и т. д.). Знание зависимостей параметров модели структуры потока жидкости для каждого типа тарелок от режимов работы позволяет использовать концепцию реальной степени разделения в проектных расчетах ректификационных колонн и схем разделения.

На основании анализа параметрической чувствительности можно сделать вывод о том, что наибольшее негативное влияние на степень разделения, особенно в случае абсорбции труднорастворимых газов, оказывают байпасирующий поток и доля зон полного перемешивания в пристеночной зоне. Поэтому при конструировании тарелок следует искать пути снижения указанных явлений. Поперечная неравномерность и доля рециркулирующих потоков в меньшей степени влияют на степень разделения, однако при строго определенном расположении на полотне тарелки ее элементов (клапанов, колпачков, секционирующих перегородок и др.) необходимо добиваться уменьшения доли рециркулирующих потоков и поперечной неравномерности.



1.4.3. Расчет эффективности тарелки по диффузионной модели

Комбинированные модели можно использовать при конструировании для повышения эффективности тарелок, а в проектных расчетах, как правило, применяют типовые модели, среди которых наиболее широкое распространение получила диффузионная модель. Однако в литературных источниках отсутствует вывод уравнения для расчета КПД тарелки по этой модели.

Ниже мы приводим вывод зависимости КПД тарелки от параметра диффузионной модели — Pe . Кроме того, эта зависимость может быть получена из уравнения (1.45) путем подстановки соответствующих значений для R , ξ_i и a , а именно: $R = 0$, $\xi_1 = \xi_2 = 0$; $\xi_{d1} + \xi_{d2} + \xi_{d3} = 1$; $a = 0$.

Для расчета КПД тарелки примем следующие допущения.

1. Движение жидкости по тарелке описывается диффузионной моделью.
2. Пар в межтарельчатом пространстве полностью перемешан.
3. Равновесная концентрация в пределах тарелки имеет линейный характер: $y^* = mx_d$, где m — тангенс угла наклона равновесной линии.
4. Локальная эффективность η_{0y} по всей площади тарелки постоянна.
5. Пар, поступающий с концентрацией y_0 , находится в равновесии с жидкостью, покидающей тарелку: $y_0 = mx_{вых}^*$.
6. Межтарельчатым уносом можно пренебречь.

Тогда математическую модель на основе равенства материальных потоков по жидкости и пару можно представить в виде

$$EF \frac{d^2 x_d}{dl^2} - L \frac{dx_d}{dl} = \frac{V}{l} (y_d - y_0).$$

Граничные условия:

$$l_i = 0, dx_d / dl_i = \frac{L}{EF} (x_d - x_{вх}),$$
$$l_i = l, dx_d / dl_i = 0,$$

где E — коэффициент продольного перемешивания, m^2/c ; F — площадь сечения потока жидкости, m^2 ; V , L — расход пара и жидкости, m^3/c ; l — длина диффузионной зоны, m ; x_d , y_d — содержание соответственно жидкости и пара на выходе с тарелки, мол. доли; $x_{вх}$ — содержание жидкости на входе тарелки, мол. доли.

На основании допущения 2 и с учетом зависимости для локальной эффективности

$$\eta_{0y} = \frac{y_d - y_0}{y^* - y_0}$$

можно записать, что

$$y - y_0 = m\eta_{0y}(x - x^*).$$



Вводя новую переменную

$$M_i = x_i - x^*,$$

где $i = д, вх, вы,$ и переходя к безразмерным параметрам

$$z = l_i / l, Pe = ul / E, \lambda = mV / L,$$

получаем

$$\frac{d^2 M_d}{dz^2} - Pe \frac{dM_d}{dz} = Pe \lambda \eta_{0y} M_d. \quad (1.46)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0, \frac{dM_d}{dz} &= Pe(M_d - M_{вх}), \\ z = 1, \frac{dM_d}{dz} &= 0. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Для однородного дифференциального уравнения характеристическое уравнение имеет вид

$$q^2 - Peq - Pe\lambda\eta_{0y} = 0.$$

Корни этого уравнения

$$q_{1,2} = \frac{Pe \pm \sqrt{Pe^2 + 4Pe\lambda\eta_{0y}}}{2},$$

где

$$q_1 = \alpha + Pe, q_2 = -\alpha,$$

$$\alpha = \frac{Pe}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4\lambda\eta_{0y}}{Pe}} - 1 \right).$$

Общее решение уравнения (1.46)

$$M_d = A_1 \exp[(\alpha + Pe)z] + A_2 \exp(-\alpha z). \quad (1.48)$$

Соответственно,

$$\frac{dM_d}{dz} = A_1(\alpha + Pe) \exp[(\alpha + Pe)z] - A_2 \alpha \exp(-\alpha z).$$

Из граничных условий (1.47) имеем

$$\begin{aligned} A_1(\alpha + Pe) - A_2 \alpha &= Pe(A_1 + A_2 - M_{вх}), \\ A_1(\alpha + Pe) \exp(\alpha + Pe) - A_2 \alpha \exp(-\alpha) &= 0. \end{aligned}$$

Решив эту систему относительно констант A_1 и A_2 , подставим их в уравнение (1.48). Получаем

$$M_d = Pe M_{вх} \left[\frac{\alpha \exp[(\alpha + Pe)z - \alpha] + (\alpha + Pe) \exp(\alpha + Pe - \alpha z)}{(\alpha + Pe)^2 \exp(\alpha + Pe) + \alpha^2 \exp(-\alpha)} \right].$$



При $z = 1$ содержание жидкости в конце диффузионной зоны равно $M_{\text{вых}}^*$:

$$M_{\text{д}}^{z=1} = M_{\text{вых}} = \text{Pe} M_{\text{вх}} \left[\frac{(2\alpha + \text{Pe}) \exp \text{Pe}}{(\alpha + \text{Pe})^2 \exp(\alpha + \text{Pe}) + \alpha^2 \exp(-\alpha)} \right],$$

тогда

$$M_{\text{д}} = M_{\text{вых}} \frac{\alpha \exp(\alpha + \text{Pe})(z - 1) + (\alpha + \text{Pe}) + \exp \alpha (1 - z)}{2\alpha + \text{Pe}}.$$

С учетом допущений 3 и 4 определим среднее содержание пара в диффузионной зоне, интегрируя выражение для $M_{\text{д}}$ по z от 0 до 1:

$$\begin{aligned} \bar{y}_{\text{д}} - y_0 &= m \eta_{0y} \frac{M_{\text{вых}}}{2\alpha + \text{Pe}} \int_0^1 [\alpha \exp(\alpha + \text{Pe})(z - 1) + \\ &\quad + (\alpha + \text{Pe}) \exp \alpha (1 - z)] dz = \\ &= m \eta_{0y} M_{\text{вых}} \left\{ \frac{\alpha [1 - \exp(-\alpha - \text{Pe})]}{(2\alpha + \text{Pe})(\alpha + \text{Pe})} + \frac{(\alpha + \text{Pe}) [\exp(\alpha) - 1]}{(2\alpha + \text{Pe})\alpha} \right\}. \end{aligned}$$

С учетом допущений 3 и 5

$$m M_{\text{вых}} = m(x_{\text{вых}} - x^*) = y^* - y_0,$$

тогда

$$\bar{y}_{\text{д}} - y_0 = (y^* - y_0) \eta_{0y} \left\{ \frac{\alpha [1 - \exp(-\alpha - \text{Pe})]}{(2\alpha + \text{Pe})(\alpha + \text{Pe})} + \frac{(\alpha + \text{Pe}) [\exp \alpha - 1]}{(2\alpha + \text{Pe})\alpha} \right\}.$$

Как известно, КПД тарелки

$$\eta_{\text{ты}} = (\bar{y}_{\text{д}} - y_0) / (y^* - y_0),$$

тогда

$$\eta_{\text{ты}} = \eta_{0y} \left\{ \frac{1 - \exp[-(\alpha + \text{Pe})]}{(\alpha + \text{Pe}) \left(1 + \frac{\alpha + \text{Pe}}{\alpha} \right)} + \frac{\exp(\alpha) - 1}{\alpha \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha + \text{Pe}} \right)} \right\}. \quad (1.49)$$

При граничных условиях

$$z = 1; \quad x_{\text{д}} = x_{\text{вх}}; \quad dx_9 / dz = 0$$

зависимости для определения профиля концентраций по длине пути жидкости ($M_{\text{д}}$) и КПД тарелки ($\eta_{\text{ты}}$) сохраняются.

1.5. Математическая модель продольного перемешивания в ограниченном канале с несколькими зонами смешения

При исследовании колонных аппаратов обычно определяют усредненный коэффициент продольного перемешивания, хотя в реальных



условиях он может быть различным на разных участках. Так, в барботажной колонне обнаружены две зоны с различной интенсивностью перемешивания. Это может быть вызвано непостоянством структуры потоков по высоте колонны и местными нарушениями этой структуры, и др. Обычная диффузионная модель в этих случаях недостаточно точно отражает физическую сущность процесса.

Для оптимизации тепло- и массообменных аппаратов и химических реакторов необходимо выявить участки с наихудшей для осуществляемого процесса гидродинамикой. Для этого нужно определить коэффициенты продольного перемешивания на отдельных участках аппарата.

Схема модели, представляющей ограниченный канал (аппарат), состоящий из n зон с различной интенсивностью перемешивания, показана, на рис. 1.8. Материальный баланс по трассеру (индикатору) для отдельных зон описывается уравнениями

$$\begin{aligned}
 E_1 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} &= \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad 0 \leq z \leq z_1, \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_k \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} &= \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad z_{k-1} \leq z \leq z_k, \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_n \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} &= \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad z_{n-1} \leq z \leq z_n.
 \end{aligned}$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned}
 E_1 \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} - u c_0 &= 0, \\
 E_1 \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,1}^- - u c_{z,1}^- &= E_2 \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,1}^+ - u c_{z,1}^+, \\
 c_{z,1}^- &= c_{z,1}^+, \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_k \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,k}^- - u c_{z,k}^- &= E_{k+1} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,k}^+ - u c_{z,k}^+, \\
 c_{z,k}^- &= c_{z,k}^+, \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_{(n-1)} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,(n-1)}^- - u c_{z,(n-1)}^- &= E_n \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z,(n-1)}^+ - u c_{z,(n-1)}^+, \\
 c_{z,(n-1)}^- &= c_{z,(n-1)}^+, \\
 \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0,
 \end{aligned}$$



где u — линейная скорость потока, м/с; E_k ($k = 1, 2, \dots, n$) — коэффициент продольного перемешивания в k -й зоне аппарата, м²/с; z, k — координата длины потока жидкости в k -й зоне, м; z, k^- , z, k^+ — координата длины потока, бесконечно близкая к точке z, k слева и справа от нее, м; c — концентрация трассера, г/л.

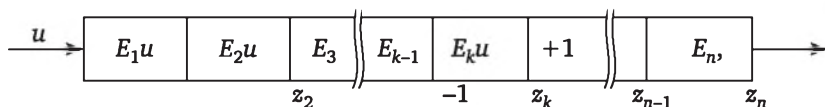


Рис. 1.8. Схема модели продольного перемешивания в ограниченном канале с n зонами смешения

Введя в систему уравнений безразмерные переменные и отразив условия импульсного ввода трассера в первую зону [введением функции Дирака $\delta(t)$], получаем

$$\frac{1}{Pe_1} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} + \delta(t) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad 0 \leq Z \leq Z_1,$$

.....

$$\frac{1}{Pe_2} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad Z_{k-1} \leq Z \leq Z_k,$$

.....

$$\frac{1}{Pe_n} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - u \frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad Z_{n-1} \leq Z \leq Z_n.$$

Граничные условия:

$$\frac{1}{Pe_1} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z=0} - c_0 = 0,$$

$$\frac{1}{Pe_1} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,1}^- - c_{Z,1}^- = \frac{1}{Pe_2} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,1}^+ - c_{Z,1}^+,$$

$$c_{Z,1}^- = c_{Z,1}^+,$$

.....

$$\frac{1}{Pe_k} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,k}^- - c_{Z,k}^- = \frac{1}{Pe_{k+1}} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,k}^+ - c_{Z,k}^+,$$

$$c_{Z,k}^- = c_{Z,k}^+,$$

.....

$$\frac{1}{Pe_{(n-1)}} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,(n-1)}^- - c_{Z,(n-1)}^- = \frac{1}{Pe_n} \left(\frac{\partial c}{\partial Z} \right)_{Z,(n-1)}^+ - c_{Z,(n-1)}^+,$$

$$c_{Z,(n-1)}^- = c_{Z,(n-1)}^+,$$

$$(\partial c / \partial z)_{Z=1} = 0,$$



где $Pe = uL/E$, $Z = z/L$ — безразмерная координата длины потока.

Для импульсной подачи трассера в начальное сечение аппарата $Z = 0$ уравнения первого M_1 и второго M_2 начальных моментов кривой отклика в любой k -й зоне имеют вид

$$M_1 = A_k \exp Pe_k Z + \frac{1}{Pe_k} + Z, \quad Z_{k-1} \leq Z_k, \quad (1.50)$$

где при $k = 1, 2, \dots, n-1$

$$A_k = \left[\frac{1}{Pe_{k+1}} - \frac{1}{Pe_k} + A_{k+1} \exp(Pe_{k+1} Z_k) \right] \exp(-Pe_k Z_k),$$

при $k = n$

$$A_n = \exp(-Pe_n) / Pe_n;$$

$$M_2 = \sum_1^k B_k + \frac{4Z}{Pe_k} + \frac{4}{Pe_k^2} + Z^2 - (2A_k Z - C_k) \exp(Pe_k Z), \quad Z_{k-1} \leq Z \leq Z_k, \quad (1.51)$$

где при $k = 1$

$$B_1 = -2A_1 / Pe_1,$$

при $k = 2, 3, \dots, n$

$$B_k = \frac{2Z_{k-1}}{Pe_{k-1}} - \frac{2Z_{k-1}}{Pe_k} + \frac{2A_{k-1}}{Pe_{k-1}} \exp(Pe_{k-1} Z_{k-1}) - \frac{2A_k}{Pe_k} \exp(Pe_k Z_{k-1}),$$

при $k = 1, 2, \dots, n-1$

$$C_k = 2A_k Z_k - (2A_{k+1} Z_k - C_{k+1}) \exp Z_k (Pe_{k+1} - Pe_k) + \left(B_{k+1} - \frac{4Z_k}{Pe_k} - \frac{4}{Pe_k^2} + \frac{4Z_k}{Pe_{k+1}} + \frac{4}{Pe_{k+1}^2} \right) \exp(-Pe_k Z_k),$$

при $k = n$

$$C_n = - \left(\frac{4}{Pe_n} + \frac{6}{Pe_n^2} \right) \exp(-Pe_n).$$

Уравнения (1.50) и (1.51) позволяют по экспериментальным кривым отклика, зафиксированным на отдельных участках аппарата, определять интенсивность продольного перемешивания. Так, фиксируя кривые отклика в сечениях $Z_1, Z_2, \dots, Z_k, \dots, Z_n = 1$, можно по величине приращения безразмерной дисперсии на каждом участке $\Delta\sigma_0^2 = \sigma_{Z_k}^2 - \sigma_{Z_{k-1}}^2$ последовательно, начиная с конечного участка, рассчитывать все значения Pe_k и E_k . Необходимая для расчета зависимость $\Delta\sigma^2$ от параметров модели вытекает из уравнений (1.50), (1.51). Общее выражение $\Delta\sigma_0^2$ для любого k -го участка аппарата имеет вид



$$\Delta\sigma_0^2 = \sigma_{Z,k}^2 - \sigma_{Z,(k-1)}^2 = \frac{2(Z_k - Z_{k-1})}{Pe_k} + \left(4A_k Z_{k-1} + \frac{2A_k}{Pe_k} - C_k\right) \exp(Pe_k Z_{k-1}) - \left(4A_k Z_k + \frac{2A_k}{Pe_k} - C_k\right) \exp(Pe_k Z_k) + A_k^2 (\exp(2Pe_k Z_{k-1}) - \exp(2Pe_k Z_k)). \quad (1.52)$$

В этом уравнении кроме Pe изучаемого участка входят Pe последующих участков, поэтому можно найти все значения Pe_k . Для аппаратов большой высоты (большие Pe_k) уравнение (1.52) упрощается, и Pe_k определяется в явном виде. При исследовании аппаратов малой высоты (небольшие Pe_k) приходится решать уравнение (1.52) графическим способом. В результате определяют средние значения коэффициентов продольного перемешивания для отдельных участков аппарата. Для последнего (по ходу потока) участка уравнение (1.52) приводится к виду

$$\Delta\sigma_0^2 = \sigma_{Z=1}^2 - \sigma_{n-1}^2 = \frac{2(1 - Z_{n-1})}{Pe_n} - \frac{5}{Pe_n^2} + \left[\frac{4(1 - Z_{n-1})}{Pe_n} + \frac{4}{Pe_n^2} \right] \times \exp[-Pe_n(1 - Z_{n-1})] + \exp[-2Pe_n(1 - Z_{n-1})] / Pe_n^2. \quad (1.53)$$

Часто два последних члена уравнения (1.53) бывают весьма малы. Тогда

$$Pe_n = \frac{1 - Z_{n-1}}{\Delta\sigma_0^2} + \sqrt{\left(\frac{1 - Z_{n-1}}{\Delta\sigma_0^2} \right)^2 - \frac{5}{\Delta\sigma_0^2}}.$$

Для аппаратов, состоящих из двух участков с разной интенсивностью продольного перемешивания, на основе уравнений (1.50), (1.51) получаем

$$\sigma_{\theta_1}^2 = \frac{2(1 - Z_1)}{Pe_2} - \frac{2}{Pe_2^2} + \frac{2}{Pe_2} \left(Z_1 + \frac{1}{Pe_2} \right) - \frac{2}{Pe_1^2} + \left(\frac{1}{Pe_1} - \frac{1}{Pe_2} \right) \times \frac{2 \exp(-Pe_1 Z_1)}{Pe_1} + \left(\frac{1}{Pe_2} - \frac{1}{Pe_1} + \frac{\exp(-Pe_1 Z_1)}{Pe_1} \right) \times \frac{2 \exp(-Pe_2(1 - Z_1))}{Pe_2}. \quad (1.54)$$

При больших значениях Pe два последних члена уравнения (1.54) пренебрежимо малы. Тогда

$$Pe_1 = \frac{Z_1 + 1/Pe_2}{C_1} + \sqrt{\left(\frac{Z_1 + 1/Pe_2}{C_1} \right)^2 - \frac{2}{C_1}}, \quad (1.55)$$

$$\text{где } C_1 = \sigma_{\theta_1}^2 + \frac{2}{Pe_2^2} - \frac{2(1 - Z_1)}{Pe_2}.$$

Зная Pe_2 , можно по дисперсии функции отклика, зафиксированной в потоке на выходе из аппарата, с помощью уравнения (1.55) найти Pe_1 .



1.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики на ситчатой тарелке

Цель работы. Получить навыки экспериментального исследования гидродинамики в аппарате, а также научиться определять параметры математических моделей и оценивать адекватность модели.

Описание установки

Исследование гидродинамики проводится на системе воздух — вода в аппарате диаметром 1050 мм (рис. 1.9).

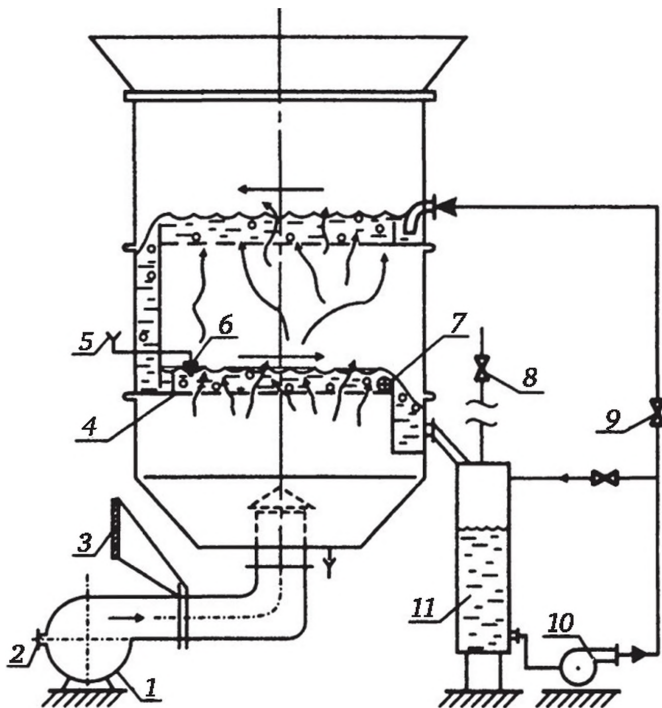


Рис. 1.9. Схема барботажного аппарата для исследования структуры потока жидкости в системе воздух — вода:

- 1 — вентилятор высокого давления; 2 — заслонка на входе в вентилятор;
3 — дифманометр диафрагмы воздуховода; 4 — рабочая тарелка; 5 — воронка для заливки раствора соли; 6 — импульсная трубка; 7 — кондуктометрический датчик; 8 — вентиль подачи воды в бак; 9 — кран подачи воды в колонну; 10 — водяной насос; 11 — бак с водой

Воздух нагнетается в колонну вентилятором 1 высокого давления ВВД-4. Расход воздуха регулируется заслонкой 2 на входе вентилятора и контролируется дифманометром 3.

Подача воды на орошение осуществляется с помощью центробежного насоса 10 производительностью $7 \text{ м}^3/\text{ч}$ с дистанционным измерением расхода воды с помощью ротаметра типа РЭ-16.

Методика исследования

Приведенный выше (см. параграф 1.3) метод моментов функции распределения времени пребывания (ФРВП) позволяет определить сложную гидродинамику на тарелке и предусматривает импульсную подачу индикатора на входе потока жидкости на тарелку с последующим снятием С-кривых в различных точках по длине пути жидкости на тарелке (см. рис. 1.4). Так, для исследования структуры потока по этому методу необходимо в центральном и боковых сечениях тарелки установить от 10 до 15 кондуктометрических датчиков, а также систему автоматизированного эксперимента (САЭ). Подробное описание САЭ и комплекса программ для ее обеспечения приведено в учебном пособии: Комиссаров Ю. А. и др. Основы конструирования и проектирования промышленных аппаратов (М. : Химия, 1997. С. 161).

С учетом трудоемкости реализации метода моментов ФРВП в настоящей работе был использован метод импульсного возмущения по составу потока (см. параграф 1.3).

Суть метода заключается в том, что обеспечивается необходимый режим по газу (воздух) и жидкости на тарелке и, по мере установления стационарной гидродинамической обстановки на тарелке, на входе потока с помощью устройства 6 осуществляется импульсное возмущение (δ — функция Дирака), а на выходе потока жидкости с рабочей тарелки 4 непрерывно записывается концентрация индикатора во времени (С-кривая) с помощью кондуктометрического датчика 7, установленного у сливной планки и включенного в одно из плеч электронного автоматического моста.

Порядок выполнения эксперимента

1. Открыть вентиль 8 и подать воду в бак 11, заполнив его наполовину.
2. Наполовину открыть заслонку 2 на входе в вентилятор 1.
3. Уменьшить подачу воды в бак 11 вентилем 8.
4. Включить вентилятор 1 тумблером на общем щите электроснабжения.
5. Включить в сеть вторичный прибор электрического ротаметра расхода воды.
6. Включить центробежный водяной насос 10 и установить крапом 9 расход воды $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$, что соответствует 30 % показания ротаметра — табл. 1.1 (на схеме не показан).

Таблица 1.1

Градуировка ротаметра по расходу воды

Показания ротаметра, %	Расход воды, $\text{м}^3/\text{ч}$	Показания ротаметра, %	Расход воды, $\text{м}^3/\text{ч}$
20,0	0,2	55,0	6,36
30,0	1,8	56,0	5,62



Показания ротаметра, %	Расход воды, м ³ /ч	Показания ротаметра, %	Расход воды, м ³ /ч
44,5	4,5	58,0	7,0
47,0	5,0	61,0	7,5
48,5	5,2	63,0	8,0
50,0	5,5	64,5	8,2
52,5	6,0		

7. Установить скорость воздуха в колонну по дифманометру 3 0,9 м/с (что соответствует показанию дифманометра 86 мм вод. ст., табл. 1.2) с помощью заслонки 2 на входе воздухоудвки 1.

Таблица 1.2

Градуировки диафрагмы по воздуху

Показания дифманометра, мм вод. ст.	Скорость воздуха на полное сечение аппарата ω , м/с	Показания дифманометра, мм вод. ст.	Скорость воздуха на полное сечение аппарата ω , м/с
21	0,457	86	0,900
28	0,522	98	0,978
37	0,586	115	1,042
46	0,652	130	1,120
54	0,720	220	1,7
62	0,784	280	2,06
73	0,866		

8. Включить электронный мост КСМ-4 в сеть и переключить тумблеры на нем «Прибор» и «Диаграмма».

9. Подготовить 50 мл водного раствора соли NaCl концентрацией 40 г/л, залить его через воронку 5 в импульсную трубку 6, расположенную над приемной планкой тарелки у входа потока жидкости.

10. Подать раствор соли на вход потока рабочей тарелки 4 резким поворотом трубки импульса 6 на 90° против часовой стрелки.

11. Снять С-кривые: 9 режимов (три по воздуху при трех по воде) и два режима на воспроизводимость эксперимента.

Выключение установки

Закреть вентиль 8 подачи воды в бак 11, выключить водяной насос 10, через минуту выключить вентилятор 1, затем самописец и вторичный прибор РЭ. Такой порядок выключения установки исключает затопление колонны и воздуховода.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Среднее время пребывания в аппарате определяется по формуле



$$\bar{t}_{\text{вых}} = \frac{M_1}{M_0} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt}, \quad (1.56)$$

$$M_0 = \int_0^{\infty} c(t)dt, \quad M_1 = \int_0^{\infty} tc(t)dt,$$

где M_0 и M_1 — начальные моменты нулевого и первого порядков.

Безразмерную дисперсию определяют по формуле

$$\sigma_{\theta}^2 = \left\{ \frac{\int_0^{\infty} t^2 c(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} - \bar{t}^2 \right\} / \bar{t}^2 = \frac{M_2 M_0}{M_1^2} - 1, \quad (1.57)$$

$$M_2 = \int_0^{\infty} t^2 c(t)dt,$$

где M_2 — начальный момент второго порядка.

Обработка С-кривых, получаемых на выходе потока, может быть произведена по формулам (1.56) и (1.57) любым численным методом (трапеций, прямоугольников, Симпсона).

1. Оценить вид кривой и установить ориентировочную модель структуры потока жидкости (см. параграф 1.7).

2. Определить наличие неоднородностей (застойных зон, байпаса, рецикла) в структуре потока сравнением общей длительности эксперимента t_3 (1.62) и $t_{\text{вых}}$ (1.56).

3. Рассчитать по С-кривым величины M_0 , M_1 , M_2 , среднее время пребывания жидкости на тарелке $\bar{t}_{\text{вых}}$ (1.56), безразмерную дисперсию σ_{θ}^2 (1.57), величину $Re_{\text{вых}}$, число ячеек $N_{\text{вых}}$ (1.58).

4. Установить вид модели и определить ее параметры.

5. Построить графики зависимости коэффициента продольного перемешивания E от нагрузок по газу и жидкости (см. табл. 1.1 и 1.2), оценить характер зависимостей.

6. Провести сравнение теоретической (1.62) и экспериментальной функций отклика.

7. По диффузионной и ячейочной моделям определить КПД тарелки (1.59), (1.61).

8. Условия эксперимента занести в таблицу.

Номер С-кривой	Расход		КПД тарелки $\eta_{\text{г}}$
	воды L , кг/ч	воздуха v , кг/ч	
1			
2			
3			



Номер С-кривой	Расход		КПД тарелки $\eta_{\text{тy}}$
	воды L , кг/ч	воздуха v , кг/ч	
4			
5			
6			

Формулы для определения числа Пекле (Pe) и числа ячеек N :

$$\sigma_0^2 = \frac{2}{\text{Pe}^2} [(\text{Pe} - 1 + \exp(-\text{Pe}))], \quad (1.58)$$

или

$$\text{Pe} = (1 - \sigma_0^2) / \sigma_0^2, \quad \sigma_0^2 = 1 / N;$$

КПД тарелки (см. п. 1.4.3):

$$\eta_{\text{тy}} = \eta_{0y} \left[\frac{1 - \exp[-(\alpha + \text{Pe})]}{(\alpha + \text{Pe}) \left(1 + \frac{\alpha + \text{Pe}}{\alpha} \right)} + \frac{\exp(\alpha) - 1}{\alpha \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha + \text{Pe}} \right)} \right], \quad (1.59)$$

где

$$\alpha = \frac{\text{Pe}}{2} (\sqrt{1 + 4\lambda\eta_{0y} / \text{Pe}} - 1), \quad \lambda = mv / L, \quad m = dy^* / dx = 1.$$

В работе следует определить $\eta_{\text{тy}}$ при $\eta_{0y} = 0,4; 0,8; 1,0$.

9. По методу наименьших квадратов следует определить зависимость КПД от расхода по жидкости и пару L и v (кг/ч):

$$\eta_{\text{тy}} = A_0 + A_1 v + A_2 v^2 + A_3 L + A_4 L^2. \quad (1.60)$$

КПД по ячейечной модели имеет вид

$$\eta_{\text{тy}} = \frac{1}{\lambda} [(1 + \lambda\eta_{0y} / N)^N - 1], \quad (1.61)$$

где N — число ячеек полного перемешивания.

1.7. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в аэротенке при пневматической аэрации

Цель работы. Исследовать структуру потока жидкости в четырехкоридорном аэротенке (используются для биологической очистки сточных вод), рассчитать параметры ячейечной и диффузионной математических моделей, для этого снять экспериментальные функции отклика на импульсное возмущение в жидкой фазе в нескольких точках аэротенка; провести сравнение точности моделей.



Описание установки

Установка (рис. 1.10) состоит из аэротенка 6, в который поступает вода через вентиль 1 и ротаметр 3. Постоянство уровня воды в аэротенке поддерживается с помощью уравнительного сосуда 12. Аэрация осуществляется воздухом, подаваемым из воздуходувки 11 через вентиль 10, ротаметр 9 и пневмотрубки, расположенные снаружи аэротенка.

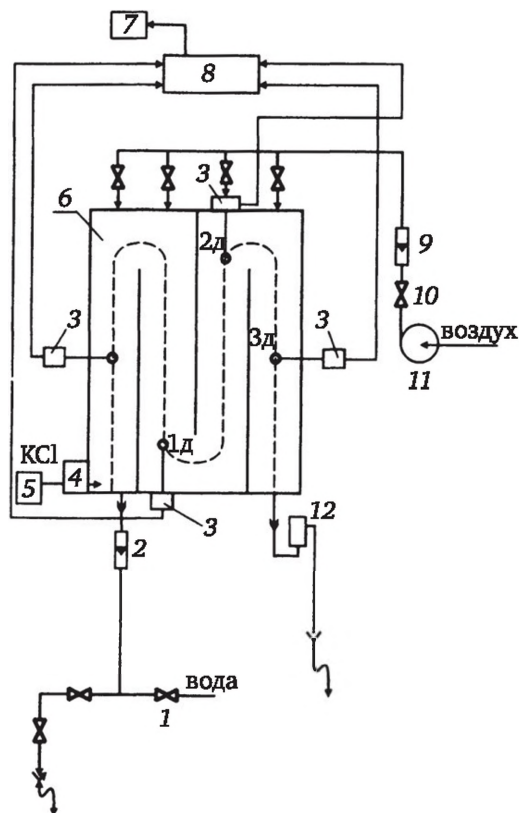


Рис. 1.10. Установка по исследованию структуры потока жидкости в аэротенке:

- 1 — вентиль для подачи воды; 2, 9 — ротаметры; 3 — кондуктометрические датчики; 4 — пневматическое устройство; 5 — сосуд для индикатора;
6 — аэротенк; 7 — электронный потенциометр; 8 — измеритель электропроводности; 10 — вентиль для подачи воздуха; 11 — воздуходувка; 12 — уравнительный сосуд

Исследование гидродинамического режима осуществляется введением на входе потока жидкости в аэротенк раствора KCl посредством пневматического устройства 4. Изменение концентрации соли KCl в коридорах аэротенка фиксируется на диаграммной ленте с помощью электронного потенциометра 7, который связан с кондуктометрическими датчиками 3 и измерителем электропроводности 8.

Методика исследования

Такая же, как в работе 1.6. Используется метод импульсного возмущения (δ -функции Дирака) и в трех точках по длине аэротенка (в точках 1д, 2д, 3д на рис. 1.10) снимаются С-кривые.

Порядок выполнения эксперимента

1. Открыть вентиль 3 и по ротаметру 2 установить требуемый расход воды.
2. Заполнить аэротенк 6 до требуемого уровня.
3. Уровень воды в аппарате поддерживать с помощью уравнильного сосуда 12.
4. Включить воздуходувку 11.
5. Включить блок питания измерителя электропроводности 8 и электронного потенциометра 7.
6. Приготовить индикатор — водный раствор KCl концентрации 0,2 г/л.
7. Залить приготовленный раствор в сосуд 5 и включить подачу сжатого воздуха.
8. Ввести индикатор на вход потока жидкости, засечь время подачи трассера (давление в сосуде 5 должно быть 0,2 МПа).
9. Произвести запись кривых отклика на импульсное возмущение в трех точках.

Для уменьшения погрешности в определении параметров моделей необходимо, чтобы длительность эксперимента t_3 составляла

$$t_3 = 3\bar{t} = 3V_{\text{ан}} / \nu, \quad (1.62)$$

где $V_{\text{ан}}$ — объем жидкости в аэротенке, ν — расход воды (градуировочный график см. на рис. 1.11)

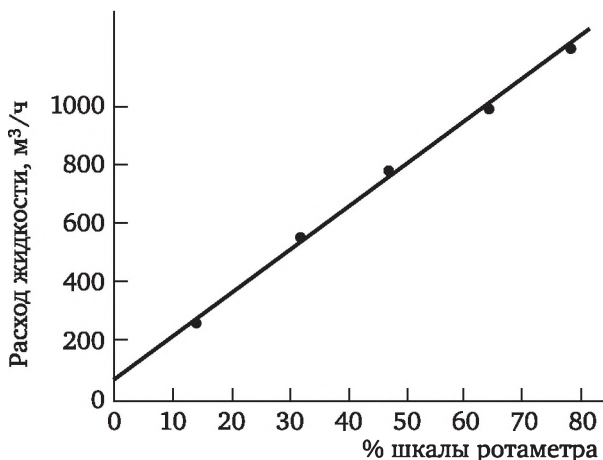


Рис. 1.11. Градуировочный график ротаметра жидкости

10. Измерить скорость диаграммной ленты потенциометра 7.

Выключение установки

1. Закрыть вентиль 1, подающий воду в аэротенк.
2. Выключить воздуходувку 11, потенциометр 7 и блок питания 8.
3. Слить воду из аппарата через сосуд 12.

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. С помощью ЭВМ для полученных трех С-кривых найти среднее время пребывания и безразмерные дисперсии в трех точках (1д, 2д, 3д на рис. 1.10) по формулам

$$\bar{t}_{1,2,3} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} = \frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i}, \quad (1.63)$$

$$\sigma_{\theta 1,2,3}^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 c(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} - \bar{t}^2. \quad (1.64)$$

2. По С-кривой датчика (3д) рассчитать количество введенного индикатора g :

$$g = v \int_0^{\infty} c(t)dt \approx v \sum_{i=1}^n c_i \Delta t. \quad (1.65)$$

При обработке С-кривых следует учесть, что отсечение «хвоста» кривой дает большую погрешность — приводит к завышению числа Pe или N : при $c_k/c_m = 0,1$ погрешность 60 %, при $c_k/c_m = 0,01$ погрешность 9 %, при $c_k/c_m = 0,001$ погрешность 2 %. Так как $c_m \approx 0,2$ г/л, c_k должна составить 0,002 г/л (c_k — концентрация «хвоста», c_m — максимальная концентрация).

3. Рассчитать среднее время пребывания \bar{t} и количество индикатора g по формулам

$$\bar{t} = V_{\text{ап}} / v, \quad (1.66)$$

$$g = c_{\text{и}} v_{\text{и}} t_{\text{и}}, \quad (1.67)$$

где $v_{\text{и}}$, $c_{\text{и}}$ и $t_{\text{и}}$ — соответственно расход, концентрация и время подачи трассера — индикатора — через пневмоустройство 12.

4. Сравнить значения среднего времени пребывания \bar{t} и количество введенного индикатора g , полученные по экспериментальным С-кривым (1.63) и (1.65), с рассчитанными по формулам (1.66) и (1.67) и оценить наличие в аэротенке застойных зон, байпаса, рецикла с учетом погрешности экспериментальных данных.

5. Рассчитать число ячеек по С-кривой датчика 3д для ячейечной модели структуры потоков по формуле



$$N = 1 / \sigma_{\theta 3}^2.$$

6. Сравнить C -кривую датчика 3д (см. рис. 1.10), построив график теоретической C -кривой в соответствии с выражением

$$c = \frac{c_n N t^{N-1}}{(\bar{t})^{N-1} (N-1)!} \exp\left(-\frac{Nt}{\bar{t}}\right), \quad (1.68)$$

где $c_n = g/V_{\text{ап}}$.

7. Рассчитать параметры диффузионной модели. Для исключения ошибок, связанных с трудностью подачи точного (идеального) импульса, найти функцию распределения как разность дисперсий для двух точек по длине аэротенка (датчики 1д и 2д):

$$\Delta \sigma_{\theta}^2 = \sigma_{\theta 2}^2 - \sigma_{\theta 1}^2.$$

Для аппарата конечной длины (открытый сосуд) [см. параграф 1.5, уравнение (1.53) при условии $Z_{n-1} = 0$], которым является аэротенк, связь числа Pe , характеризующего продольное перемешивание, с приращением безразмерной дисперсии σ_{θ}^2 имеет вид

$$\Delta \sigma_{\theta}^2 = \frac{\Delta \sigma_t^2}{t_2^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{1}{Pe^2} (e^{-2Pe} + 4e^{-Pe} + 4Pe e^{-Pe} - 5). \quad (1.69)$$

Формула (1.69) является точным уравнением связи числа Pe и σ_{θ}^2 ; для больших значений числа Pe вторым членом можно пренебречь. Погрешность расчета числа Pe при отбрасывании второго члена составляет при $Pe = 100$ — 2,5 %, при $Pe = 10$ — 25 %. Поскольку в лабораторной установке число Pe меньше 10, расчет следует проводить по точной формуле (1.69).

8. Рассчитать коэффициент продольного перемешивания E , $\text{м}^2/\text{с}$:

$$E = ul / Pe,$$

где u — средняя скорость жидкости в аэротенке, $\text{м}/\text{с}$, l — расстояние между датчиками 2д и 1д, м .

9. Сравнить параметры математических моделей по точному уравнению связи, подставив в него значение числа Pe :

$$\frac{1}{N} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} + \frac{2 \exp(-Pe)}{Pe^2}.$$

Данные, необходимые для расчета, следующие: $u = 0,0074 \text{ м}/\text{с}$, $l = 0,9 \text{ м}$, $v = 0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$, $V_{\text{ап}} = 0,1 \text{ м}^3$, скорость диаграммной ленты — $600 \text{ мм}/\text{ч}$, $v_{\text{и}} = 18,6 \text{ мл}/\text{с}$, $t_{\text{и}} = 15 \text{ с}$, $c_{\text{и}} = 30 \text{ г}/\text{л}$.



1.8. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в насадочной ректификационной колонне

Цель работы. Используя импульсный метод ввода индикатора, определить структуру математической модели гидродинамики и ее параметры. Оценить влияние режимных нагрузок на степень перемешивания в колонне.

Описание установки

Используется насадочная ректификационная установка, схема которой приведена на рис. 1.12.

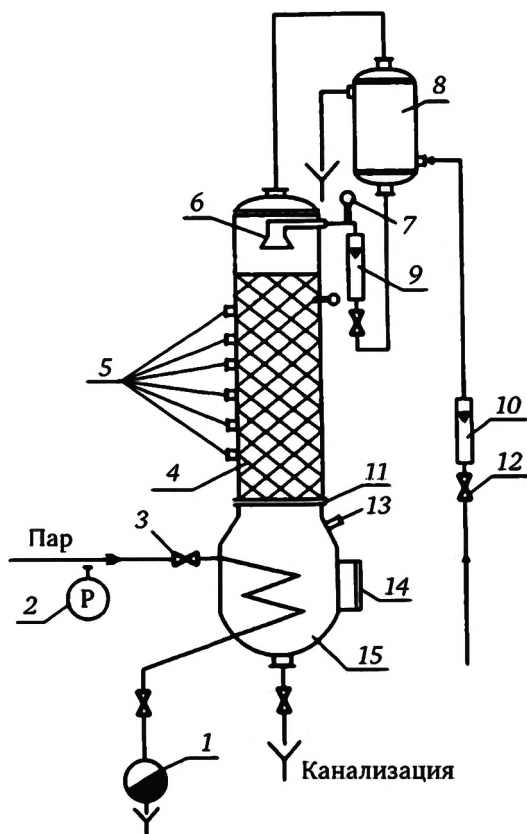


Рис. 1.12. Схема насадочной ректификационной колонны:

- 1 — конденсационный горшок; 2 — манометр; 3, 12 — вентили; 4 — колонна;
5 — пробоотборники; 6 — распределительное устройство; 7 — термопара;
8 — дефлегматор; 9, 10 — ротаметры; 11 — опорная решетка; 13 — штуцер ввода пара; 14 — водомерное стекло; 15 — куб

Насадочная колонна выполнена из нержавеющей стали, состоит из двух царг, имеющих внутренний диаметр 134 мм и высоту 1 м. Колонна заполнена керамическими кольцами Рашига размером 15 ×



× 15 × 2 мм. Нижняя царга имеет опорную решетку 11 и крепится с помощью фланцев к кубу, объем которого 50 л. Обогрев куба осуществляется с помощью рубашки и змеевика, в которые подается греющий пар. Конденсат из куба отводится через конденсационный горшок 1 в канализацию. В верхнюю царгу вмонтировано распределительное устройство 6 для флегмы, представляющее собой лейку диаметром 100 мм с отверстиями 3 мм. Для поддержания изотермических условий при работе колонна 4, куб 15 и паровая линия покрыты теплоизоляционным слоем. По высоте колонны установлено 13 пробоотборников 5 с холодильниками. Для контроля уровня жидкости в кубе имеется водомерное стекло 14. Давление греющего пара устанавливается с помощью вентиля 3 и измеряется манометром 2. Количество флегмы определяется по ротаметру 9. Расход охлаждающей воды в дефлегматор контролируется по ротаметру 10.

Пуск и выключение установки

1. Открыть вентиль подачи охлаждающей воды в дефлегматор 12 и вентиль подачи греющего пара 3, с помощью которых задается режим работы колонны.
2. По достижении заданного режима работы колонны приступить к выполнению экспериментальной части работы.
3. В случае аварийных ситуаций необходимо закрыть вентиль 3 на подаче греющего пара, затем закрыть вентиль 12 на подаче охлаждающей воды. При возникновении пожара использовать для его тушения огнетушитель и песок.

Методика исследования

Индикатор — раствор соли KCl — вводится сверху колонны через штуцер, а измерение концентраций осуществляется на выходе колонны. Концентрация индикатора замеряется кондуктометрическим датчиком. Ввод индикатора из емкости в поток флегмы осуществляется с помощью пневматического клапана, расположенного на флегмовой линии. Достижение стационарного состояния работы колонны фиксируется по постоянству расхода флегмы в колонне. Переход из одного режима работы в другой производится изменением расхода греющего пара, подаваемого в змеевик куба с помощью вентиля.

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Установить область функционирования колонны путем сравнения скорости инверсии $W_{\text{инв}}$ и реальной скорости парового потока в аппарате.
2. Провести анализ С-кривой с целью выбора структуры модели.
3. Для полученной С-кривой с учетом выбранной структуры модели рассчитать значение нулевого, первого и второго моментов см. работу 1.6).



4. Используя моментные характеристики функции распределения времени пребывания, рассчитать общее количество g индикатора, вышедшего из колонны, и сравнить его со значением реально введенного количества индикатора:

$$g = L \int_0^{\infty} c(t) dt,$$

где L — расход флегмы, $c(t)$ — концентрация индикатора на выходе потока.

5. Определить параметры выбранной гидродинамической модели.
6. Рассчитать теоретическую функцию отклика [уравнение (1.68)].
7. Проверить адекватность модели реальному объекту путем сравнения теоретической и экспериментальной функций отклика.
8. Оценить влияние нагрузок на степень продольного перемешивания в колонне.

На этапе выбора гидродинамической модели (п. 5) в ректификационной колонне предпочтение при прочих равных условиях отдается более простой, но достоверно описывающей поведение объекта.

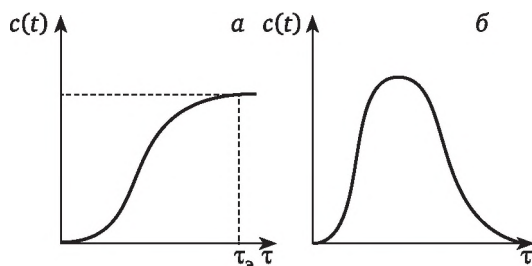
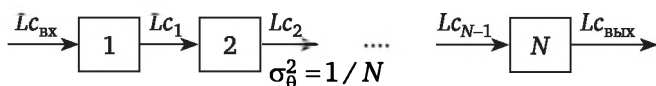


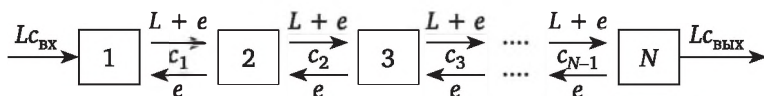
Рис. 1.13. Функции отклика на ступенчатое (а) и импульсное (б) возмущения по составу потока:
а — $g \cdot 1(t)$; б — $g\delta(t)$

Например, функция отклика, представленная на рис. 1.13, может быть описана разными математическими моделями. В первом приближении это:

I. Ячеечная модель



II. Ячеечная модель с обратными потоками (е)

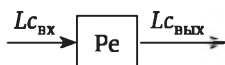


$$\sigma_0^2 = \frac{1+x}{N(1-x)} - \frac{2x(1-x^N)}{N^2(1-x)^2},$$

где $x = f/(1+f)$, $f = e/L$.



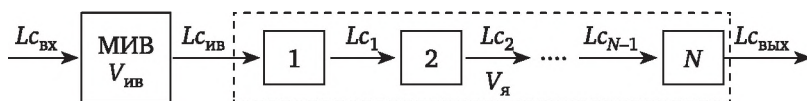
III. Диффузионная модель



$$\sigma_0^2 = \frac{2}{Pe^2} [(Pe - 1 + \exp(-Pe))],$$

$$Pe = (1 - \sigma_0^2) / \sigma_0^2.$$

IV. Модель идеального вытеснения (МИВ) + ячеечная модель



$$\xi_{ив} = 0,1 \div 0,9 (V_{ив} / V_{ап}), \xi_{я} = V_{я} / V_{ап} = 0,9 \div 0,1.$$

V. Модель идеального вытеснения (МИВ) + модель идеального смешения (МИС)



$$\xi_{ив} = 0,1 \div 0,9, \xi_{ис} = 0,9 \div 0,1.$$

Из первых трех моделей с вычислительных позиций предпочтение следует отдать ячейочной I, так как расчет аппарата по этой модели значительно проще других.

Из комбинированных моделей предпочтительнее использовать модель IV, поскольку в этом случае реальная картина будет ближе к теоретической.

Перед тем как приступить к определению параметров выбранной модели, следует проверить систему на наличие неоднородностей потоков жидкости (газа) в аппарате: застойная зона (ЗЗ), байпас и рецикл (Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных химических производств. М. : Высшая школа, 1991).

Возможное наличие ЗЗ определяют сравнением среднего времени пребывания потока в аппарате $\bar{\tau}$ и общей длительности эксперимента $\tau_э$. Если $\tau_э > 3\bar{\tau}$, то в исследуемом потоке возможно наличие ЗЗ. Тогда необходимо оценить объем этой зоны, причем метод его определения не зависит от вида ЗЗ (мертвая или с обменом) и заключается в сравнении значений среднего времени пребывания потока в аппарате $\bar{\tau}$ и действительного τ_d , где

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t c(t) dt / \int_0^{\infty} c(t) dt \text{ и } \tau_d = V_{ап} / L.$$

По величине расхождения этих значений находят объем застойной зоны:



$$V_{33} = L(\tau_d - \bar{\tau}),$$

где $V_{\text{ап}}$ — удерживающая способность аппарата, м³.

Оценку прочих неоднородностей (байпас, рецикл) проводят аналогично, если наблюдается неоднородность только одного вида. Если имеют место обе одновременно, необходимо использовать еще какие-либо методы — в частности, метод расчета дисперсии сложной системы через дисперсии составляющих ее элементов. Причем варьируя размеры этих зон, можно добиться наилучшего совпадения расчетной и экспериментально найденных величин безразмерной дисперсии σ_θ^2 .

Оценка адекватности модели

Адекватность модели обычно оценивают путем сравнения экспериментальной S -кривой и рассчитанной по модели. Чаще всего проверку осуществляют с использованием методов математической статистики, т. е. критериев соответствия принятой гипотезы реальному эксперименту (по t -критерию Стьюдента или χ^2 -критерию Пирсона).



Глава 2

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕДАЧИ И РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ

2.1. Общая характеристика и математическое описание процесса ректификации

Ректификация — процесс разделения смесей жидкостей, полностью или частично растворимых друг в друге, путем тепломассообмена между противоточно движущимися потоками пара и жидкости, в результате чего легколетучие компоненты поднимаются вверх (в дефлегматор), а тяжелолетучие компоненты опускаются вниз (в куб колонны). В основе процесса лежит различная упругость паров жидкостей, составляющих смесь.

Ректификационная установка состоит из куба 1, колонны 2, содержащей N тарелок, и дефлегматора 3 (рис. 2.1).

Математическая модель ректификации должна учитывать балансовые соотношения, парожидкостное равновесие, кинетику массопередачи, гидродинамику потоков.

Основу модели составляют материальный и тепловой балансы колонны. Парожидкостное равновесие, кинетика массопередачи и гидродинамика потоков представляют собой самостоятельные сложные задачи. Использование различных методов учета фазового равновесия, кинетики и гидродинамики приводит к изменению отдельных коэффициентов или зависимостей в балансовых соотношениях, однако не изменяет общего алгоритма решения.

В связи с большой размерностью задачи и ее нелинейностью разработка универсальных алгоритмов, которые гарантировали бы сходимость при различных способах описания отдельных явлений, представляет значительные трудности.

Для ректификационной колонны с произвольным числом вводов питания и боковых отборов, имеющей N тарелок и снабженной кипятильником и дефлегматором, можно записать следующую систему уравнений.



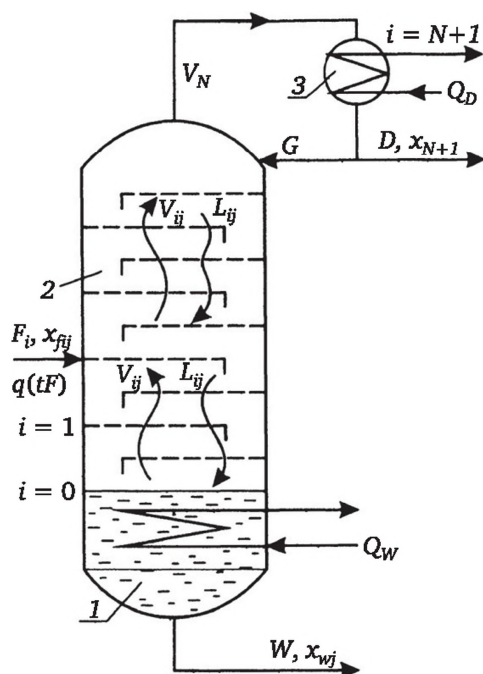


Рис. 2.1. Схема тарельчатой ректификационной установки:

1 — куб; 2 — колонна; 3 — дефлегматор

1. Уравнение общего материального баланса установки:

$$\sum_{i=1}^p F_i - D - W - \sum_{i=1}^m sL_i - \sum_{i=1}^k sV_i = 0,$$

где F_i , D , W — потоки питания, дистиллята и кубового остатка соответственно; sL — жидкостной поток бокового отбора; sV — паровой поток бокового отбора; индексы p , m , k соответствуют числу потоков F_i , sL_i и sV_i .

2. Уравнение общего материального баланса тарелки (рис. 2.2):

$$F_i + L_{i+1} + V_{i-1} - (L_i + sL_i) - (V_i + sV_i) = 0.$$

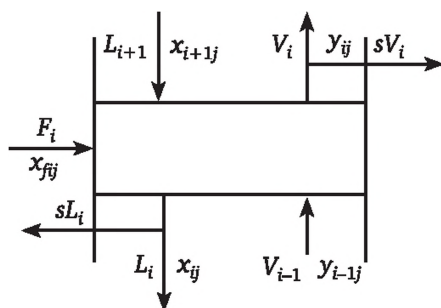


Рис. 2.2. Схема потоков на тарелке колонны



3. Уравнение покомпонентного материального баланса тарелки i :

$$F_i x_{fij} + L_{i+1} x_{i+1,j} + V_{i-1} y_{i-1,j} - (L_i + sL_i) x_{ij} - (V_i + sV_i) y_{ij} = 0,$$

где x, y — составы жидкости и пара соответственно; L_i — поток жидкости, стекающей с i -й тарелки; V_i — поток пара, покидающий тарелку i .

4. Уравнение теплового баланса колонны:

$$\sum_{i=1}^p L_{Fi} h_{Fi} + \sum_{i=1}^p V_{Fi} H_{Fi} - DH_D - Wh_W + Q_W - Q_D - \sum_{i=1}^m sL_i h_i - \sum_{i=1}^k sV_i H_i = 0,$$

где H — энтальпия пара; h — энтальпия жидкости; Q_W, Q_D — тепловые нагрузки на кипятильник и дефлегматор соответственно.

5. Уравнение теплового баланса тарелки i :

$$F_i H_{Fi} + L_{i+1} h_{i+1} + V_{i-1} H_{i-1} - L_i h_i - V_i H_i - sL_i h_i - sV_i H_i = 0.$$

6. Уравнения покомпонентных материальных балансов для куба и дефлегматора (рис. 2.3) записываются в виде

$$\begin{aligned} L_1 x_{1,j} - V_0 y_{0,j} - W x_{w,j} &= 0, \\ V_N y_{N,j} - L_{N+1} x_{N+1,j} - D x_{D,j} &= 0. \end{aligned}$$

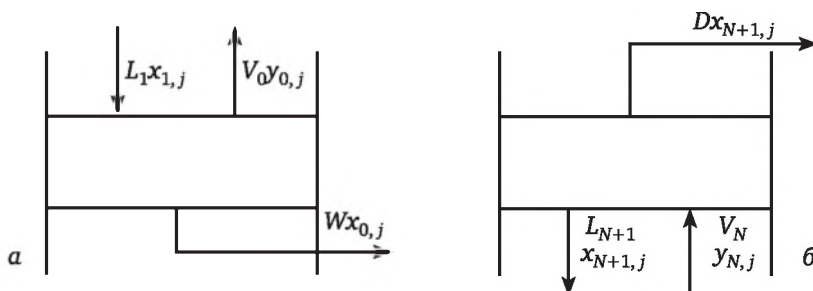


Рис. 2.3. Схема потоков для куба колонны (а) и дефлегматора (б)

7. Уравнения тепловых балансов для куба и дефлегматора:

$$L_1 h_1 - V_0 H_0 - Wh_W + Q_W = 0, V_N H_N - L_{N+1} h_{N+1} - Dh_D + Q_D = 0.$$

8. Уравнения для расчета энтальпии жидкости и пара:

$$\begin{aligned} h_i &= T_i \sum_{j=1}^k c_{ij}^{(L)} x_{ij}, \\ H_{ij} &= T_{ij}^{(V)} \sum_{j=1}^k c_{ij}^{(V)} y_{ij} + \sum_{j=1}^k r_{ij} y_{ij}, \end{aligned}$$

где $c_{ij}^{(L)}, c_{ij}^{(V)}$ — теплоемкости жидкости и пара соответственно; r_{ij} — теплота испарения в i -й точке для j -го компонента.

9. Уравнение для расчета температуры конденсации пара (точки росы):

$$T_{ij}^{(V)} = \sum_{j=1}^k A_n y_{ij},$$

где A_n — константа аппроксимирующего полинома.

10. Концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах на каждой тарелке связаны соотношением

$$\varphi_i y_{ij} P = \gamma_i P_i^0 x_{ij}$$

и стехиометрическим соотношением

$$\sum_i y_{ij} = \sum_i x_{ij} = 1.$$

11. Если принять, что степень достижения равновесия характеризуется КПД тарелки, то для состава пара, покидающего тарелку, можно записать

$$y_{ij} = (1 - \eta_{yij}) y_{i-1,j} + \eta_{yij} y_{ij}^*,$$

где η_{yij} — КПД i -й тарелки j -го компонента.

На рис. 2.4 приведена диаграмма равновесной и рабочей линии в процессе ректификации.

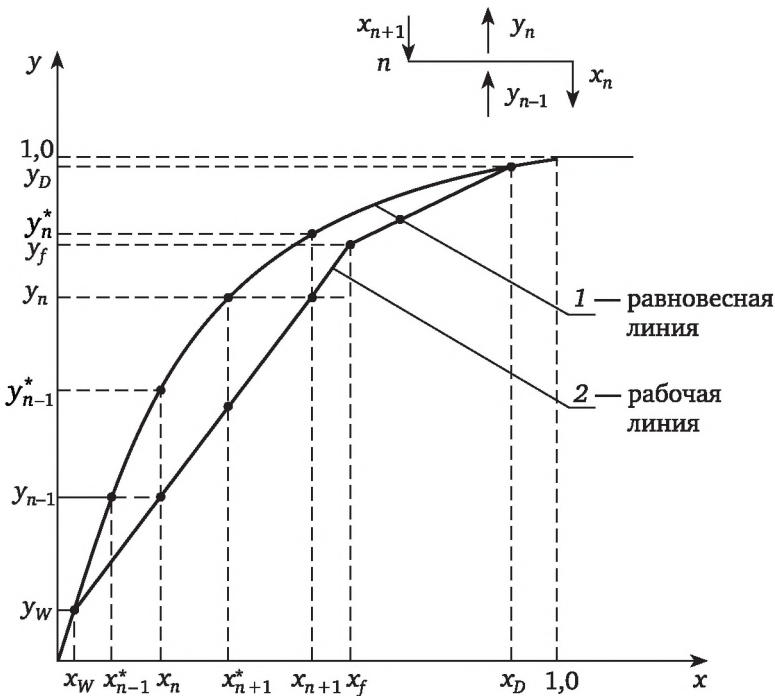


Рис. 2.4. К определению локального КПД (η_{0y} , η_{0x}) и КПД тарелки при ректификации:

$$\eta_{0y} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}}, \quad \eta_{0x} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - y_n^*}$$



12. Для полного описания ректификации в колонне необходимо записать уравнение, связывающее концентрации пара и жидкости: для дефлегматора

$$x_{N+1,j} = y_{N+1,j} = y_{N,j} + \eta_D (y_{N+1,j}^* - y_{N,j}),$$

где η_D — эффективность конденсатора (для полного конденсатора $\eta_D = 0$, для парциального $\eta_D = 1$),
для куба колонны

$$x_W = y_{вх}$$

или

$$y_{0,j} = \eta_W (y^* - y_{вх}) + y_{вх},$$

$$y_{0,j} = \eta_W (y^* - y_W) + x_W,$$

где η_W — эффективность испарителя (для полного испарителя $\eta_W = 0$, для парциального $\eta_W = 1$); индексы $вх$, W , $*$ соответствуют входной величине, кипятивильнику и равновесным условиям.

Приведенная выше система уравнений является полным описанием процесса ректификации в колонне.

2.2. Термодинамика азеотропных и химически взаимодействующих смесей

В подавляющем большинстве случаев разделяемые методом ректификации смеси являются неидеальными, в результате чего в двухфазных смесях жидкость — пар возникают явления азеотропии, а также расслаивания жидкости. Появление гомогенных либо гетерогенных азеотропов кардинально меняет характер ее разделения вплоть до невозможности выделения целевых продуктов. Таким образом, протекание процесса ректификации очень тесно связано с равновесными составами парожидкостной системы как предельно достижимыми на ступенях разделения. Поэтому при математическом моделировании предсказание равновесных составов в ходе ректификации смесей представляет особо важную задачу.

Расчет равновесных составов при ректификации смесей с одновременно протекающими обратимыми химическими реакциями — еще более сложная задача, так как химические превращения участвующих в равновесии веществ существенно меняют предельно достижимые равновесные составы фаз. В связи с этим ниже подробно рассмотрены равновесия в неидеальных и химически взаимодействующих смесях.

2.2.1. Термодинамико-топологический анализ разделения многокомпонентных азеотропных и химически взаимодействующих смесей

Основы термодинамико-топологического анализа многокомпонентных смесей заложены в работах Н. С. Курнакова, Л. А. Серафимова,



Ю. В. Гурикова, В. Т. Жарова и др. Проведение термодинамико-топологического анализа позволяет определить составы продуктов разделения или отдельных фракций.

Для большей наглядности изложения остановимся вначале на анализе парожидкостного равновесия в тройных смесях. В основе исследования лежат результаты, полученные Пуанкаре на основании качественной теории дифференциальных уравнений первого порядка. Поскольку анализ дифференциальных уравнений Пуанкаре выполнен на сфере, то строится взаимно однозначное отображение евклидовой плоскости на сферу (рис. 2.5). При таком построении каждой точке плоскости соответствуют две симметрично расположенные точки, и картина распределения интегральных кривых открытого испарения на верхней полусфере будет повторять симметрично относительно центра сферы общую картину распределения интегральных кривых на нижней полусфере. Для трехкомпонентных смесей согласно качественной теории дифференциальных уравнений возможны четыре типа особых точек: узел, седло, фокус и центр. Ход траекторий в окрестности этих точек изображен на рис. 2.6. Если N — число узлов, F — число фокусов и C — число седел в нижней полусфере, а $2N'$ — число узлов и $2C'$ — число седел на экваторе, то связь между введенными величинами, полученная Пуанкаре, выражается следующим уравнением:

$$N + N' + F = C + C' + 1. \quad (2.1)$$

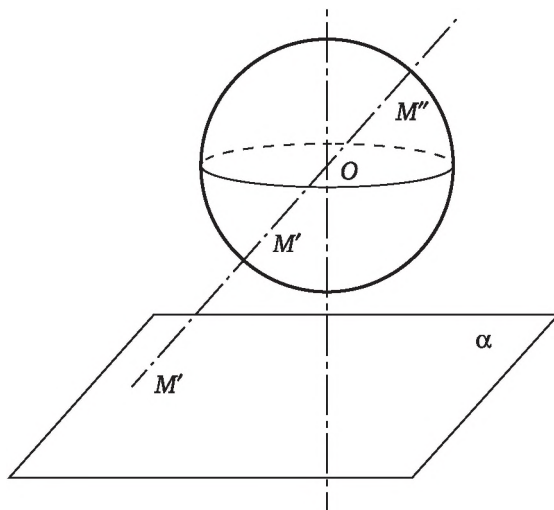


Рис. 2.5. Схема отображения евклидовой плоскости α на сферу (M — отображаемая точка на плоскости; M' , M'' — отображения точки M на нижней и верхней полусферах соответственно)

Применение формулы (2.1) к семейству линий открытого испарения становится возможным в силу особого свойства дистилляционных



линий, которое можно назвать *свойством замкнутости*. Из дифференциального уравнения дистилляционных линий

$$dx_2 / dx_1 = (y_2 - x_2) / (y_1 - x_1)$$

очевидно, что они обязательно должны вблизи любой неособой точки на стороне треугольника *составов* идти параллельно этой стороне. Таким образом, из какой бы точки треугольника *составов* ни выходить, двигаясь вдоль соответствующей дистилляционной линии, нигде нельзя выйти за пределы треугольника, за исключением конечного числа *особых (узловых) точек*. Свойством замкнутости не обладают, например, изотермоизобары. Следует подчеркнуть, что свойство замкнутости справедливо только в том случае, если все компоненты содержатся в каждой фазе.

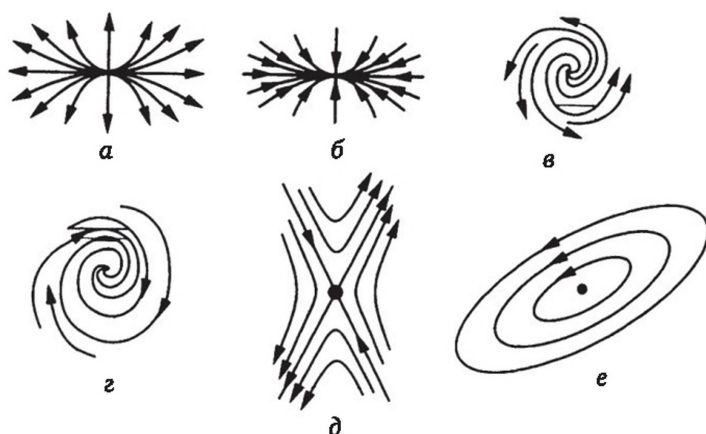


Рис. 2.6. Типы особых точек на плоскости:

а — неустойчивый узел; *б* — устойчивый узел, *в* — неустойчивый фокус;
г — устойчивый фокус; *д* — седло; *е* — центр

Сфера является замкнутым многообразием, на котором каждая особая точка имеет полную окрестность. Концентрационный треугольник является многообразием с краем. Особые точки, лежащие на границе треугольника, в связи с этим имеют полуокрестность. Для того чтобы перевести результаты, полученные для сферы, на концентрационный треугольник, необходимо каждую граничную точку дополнить полуокрестностью. Это можно сделать, представив дополняемую полуокрестность в виде зеркального отображения полуокрестности, свойственной треугольнику *составов*. Для этого вначале концентрационный треугольник с помощью операций симметрии относительно своих элементов (вершин, ребер) преобразуют в некоторую связную совокупность треугольников. Объединение полученной совокупности дает некоторое выпуклое многообразие, гомеоморфное (подобное) сфере. На рис. 2.7 показано многообразие, полученное с помощью опе-



раций симметрии с треугольником составов относительно его вершин и ребер. При таком подходе любая граничная особая точка получает полную окрестность и при отображении построенного многообразия на сферу сохраняет свой топологический образ.

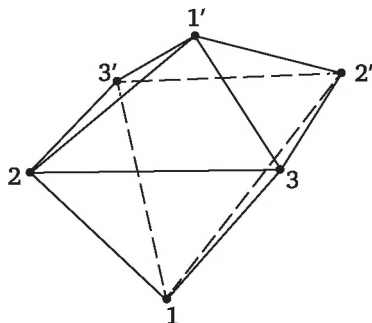


Рис. 2.7. Многообразие (октаэдр), гомеоморфное сфере, полученное отображением треугольника составов 123

Если теперь на основе треугольника составов построить замкнутую поверхность, гомеоморфную сфере (т. е. между точками построенной поверхности и точками сферы существует взаимно однозначное соответствие), в форме двух склеенных по периметру квадратов, то становится удобным вывод уравнения связи между особыми точками.

Общая качественная теория дифференциальных уравнений первого порядка показывает, что через каждую особую точку проходят две сингулярные линии, делящие окрестность особой точки на четыре сектора, внутри которых качественное поведение интегральных кривых одно и то же. Таким образом, видно, что при расширении исходного треугольника и образовании поверхности, гомеоморфной сфере, нигде не нарушается требование теории. Отсюда следует, что полученную систему кривых на сфере можно рассматривать как систему интегральных кривых некоторого дифференциального уравнения первого порядка — вообще говоря, отличного от исходного уравнения дистилляционных линий, и применить к ней формулу Пуанкаре (2.1). Остается только подсчитать число узлов, фокусов и седел на квадрате с учетом того, что некоторые стороны отождествлены.

Такой подсчет с учетом того, что фокусы на семействе дистилляционных линий отсутствуют ($F = 0$), позволил вывести следующее уравнение связи между особыми точками в треугольнике составов (правило азеотропии):

$$2C_3 + C_2 + 2 = 2N_3 + N_2 + N_1, \quad (2.2)$$

где N_1 — число вершин треугольника составов, являющихся узлами; N_2, C_2 — число бинарных азеотропов, являющихся узлами и седлами; N_3, C_3 — число тройных азеотропов, являющихся узлами и седлами соответственно.



Обобщение правила азеотропии на многокомпонентные смеси выполнено в ряде работ. Для этого на векторном поле нод (под нодой понимается отрезок, соединяющий составы равновесных фаз) диаграмм фазового равновесия вводится *индекс особой точки*.

Индекс особой точки векторного поля нод определяется числом вращений равновесной ноды при обходе особой точки вдоль замкнутого контура. Для обыкновенных особых точек, какими являются азеотропы и точки, соответствующие чистым компонентам, индекс равен $+1$, если нода поворачивается на 360° в направлении обхода особой точки, и -1 , если она поворачивается на 360° в направлении, противоположном направлению обхода. Для многомерных пространств индекс особых точек определяется степенью отображения сферы обхода на сферу направлений вектора ноды. Отметим, что все простые (неособые) точки векторного поля нод имеют индекс, равный нулю, что означает равенство нулю суммарного угла вращения ноды при обходе этой точки. Учитывая этот факт, далее можно использовать теорему Кронекера, согласно которой индекс многообразия равен сумме индексов, вложенных в это многообразие особых точек:

$$J = \sum i. \quad (2.3)$$

В то же время индекс замкнутого многообразия, например сферы, не зависит от конкретного векторного поля, расположенного на нем, а определяется числом, равным характеристике Эйлера, т. е. является инвариантом. Характеристика Эйлера определяется в топологии уравнением

$$\mathcal{E} = 1 + (-1)^m, \quad (2.4)$$

где m — размерность сферы.

Учитывая равенство индекса сферы характеристике Эйлера, суммарный индекс J будет, согласно (2.4), равен нулю для всех сфер нечетной размерности и двум для всех сфер четной размерности. Таким образом, задача об алгебраической сумме особых точек диаграмм состав — свойство с учетом индекса этих точек сводится к задаче построения сферы из концентрационных симплексов путем их многократного отображения. Затем необходимо подсчитать числа повторяющихся особых точек, расположенных на различных элементах симплекса на сфере, и поставить соответствующие коэффициенты в (2.3).

Обозначим через N^+ экстремумы с положительным индексом, соответствующие, например, азеотропам с максимумом температуры кипения, N^- — экстремумы с отрицательным индексом, соответствующие, например, азеотропам с минимумом температуры кипения, а C^+ и C^- — положительные и отрицательные минимаксы, соответствующие различным седловинным азеотропам. Тогда можно предлагаемым выше путем получить для M -компонентной азеотропной смеси уравнение



$$\sum_{k=1}^M 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = 1 + (-1)^{M-1}, \quad (2.5)$$

где M — число компонентов; k — число k -х составляющих M -компонентной смеси, изменяющихся от 1 до M ; коэффициент 2^k отражает повторяемость данной особой точки на сфере.

Уравнение (2.5) представляет собой алгебраическую сумму индексов особых точек, соответствующих в M -компонентной смеси M точкам чистых компонентов и всем имеющимся бинарным, тройным, четверным и т. д. азеотропам любого типа. Это уравнение охватывает все особые точки диаграмм фазового равновесия для любого поля равновесных нод жидкость — пар. Оно получено для общего случая многократным отображением одного и того же симплекса определенной размерности на сферу той же размерности. Для четырехкомпонентных смесей получено другое уравнение, основанное на двукратном отображении на сферу симплекса той же размерности, т. е. методом построения сферы из минимально возможного числа симплексов. Этот метод был обобщен на M -компонентные смеси. Метод легко уяснить из следующих простых построений. Допустим, мы «склеили» два треугольника их сторонами. Тогда, «раздув» полученную фигуру, придем к сфере второй размерности. В этом случае все особые точки, расположенные на сторонах и в вершинах треугольника, будут лежать на экваторе сферы, в то время как особые точки внутри треугольника будут расположены на двух полушариях, т. е. повторятся дважды.

Уравнение, полученное таким отображением, имеет вид

$$2(N_M^+ + C_M^+ - N_M^- - C_M^-) + (N_{\Gamma}^+ + C_{\Gamma}^+ - N_{\Gamma}^- - C_{\Gamma}^-) = 1 + (-1)^{M-1}, \quad (2.6)$$

где индекс «г» относится к любому азеотропу, содержащему от $(M - 1)$ до двух компонентов, и к точкам чистых компонентов диаграммы.

Все особые точки, имеющие нижний индекс «г», расположены, как легко установить, на границе концентрационного симплекса. Учитывая, что ряд особых точек при «склеивании» сферы приобретает нулевой индекс (это точки перегиба поверхности), уравнение (2.6) дополняется соотношением

$$N_{\Gamma}^+ + C_{\Gamma}^+ + C_{\Gamma}^- + N_{\Gamma}^- - G_{\Gamma} - G_{\Gamma}^0,$$

где G_{Γ} — общее число граничных точек; G_{Γ}^0 — число граничных точек, имеющих нулевой индекс на сфере.

К точкам с нулевым индексом относятся различные «седло» — «узел» $[C^+N^-]$, $[C^-N^+]$, положительно-отрицательные «узлы» $[N^+N^-]$ положительно-отрицательные «седла» $[C^+C^-]$. Последние характерны для пятикомпонентных смесей.

Уравнения (2.5), (2.6) независимы и в общем случае непереводимы друг в друга. Они выражают общий закон соотношения между азеотропами различного типа с любым числом компонентов. В частном случае трехкомпонентных смесей оба уравнения приводятся к уравнению (2.2).



Решение любого из этих уравнений позволяет выявить все структуры диаграмм состав — свойство и термодинамически обосновать все допустимые типы диаграмм фазового равновесия жидкость — пар. Уравнения являются общими и применимы для полиазеотропных систем с любым числом компонентов и любой степенью неидеальности в обеих фазах. Уравнения (2.5) и (2.6) распространены и на случай многофазных систем, включая гетероазеотропные, а также на смеси, в которых протекают химические реакции.

2.2.2. Определение коэффициентов активности в многокомпонентных смесях

Учет неидеальности многокомпонентных смесей

Предсказание равновесных составов фаз в бинарных и многокомпонентных реальных смесях основывается на учете их отклонения от идеального поведения с помощью коэффициентов активности компонентов в фазах γ . Это в особенности относится к азеотропным смесям, специфика поведения которых полностью отражается коэффициентами активности присутствующих компонентов.

Для жидкой фазы коэффициент активности i -го компонента имеет вид

$$\gamma_i = f_i^* / P_i^0(T) x_i. \quad (2.7)$$

Соответственно для паровой (газовой) фазы коэффициент активности (летучести) α_i составляет

$$\alpha_i = f_i^p / P_{y_i}, \quad (2.8)$$

где f_i — фугитивность i -го компонента; $P_i^0(T)$ — давление чистого i -го компонента при температуре T ; P — общее давление; x_i, y_i — мольные доли i -го компонента в жидкости и в паре соответственно.

В настоящее время теория растворов и реальных газовых смесей не позволяет получить строгие выражения для коэффициентов активности компонентов в фазах. Для описания зависимости коэффициентов активности компонентов от состава фазы предложен ряд полуэмпирических уравнений.

Большинство моделей растворов основывается на предположении об одинаковых или близких по размеру и форме молекул в растворе. Такое предположение позволяет значительно упростить расчет, однако приводит к заведомо неверным результатам, если молекулы реального раствора сильно различаются по размерам, как, например, молекулы в растворах полимеров.

Флори предложил теорию растворов, содержащих линейные полимерные молекулы, в которой отклонения поведения молекул от идеального объяснялось способностью отдельных сегментов длинных полимерных молекул взаимодействовать независимо одна от другой как



идеальные кинетические единицы. Постулировалась жесткая решетчатая модель жидкости и предполагалось, что молекулы растворителя и сегменты полимерных молекул могут взаимозаменять друг друга, а свойства решетки не зависят от состава. Выражения, полученные на основе этой теории для энтропии смешения ΔS и других термодинамических функций, зависели уже не от мольных долей молекул полимера и растворителя, как в случае идеальных растворов, а от их объемных долей:

$$\Delta S = -k \left(\frac{n}{\beta} \ln v_1 + N \ln v_2 \right),$$

где k — константа Больцмана; n — число молекул растворителя; N — число молекул полимера; β — число молекул растворителя, заменяемых свободно ориентированным сегментом полимерной цепи; v_1 и v_2 — объемные доли молекул растворителя и полимера соответственно.

Выражения, полученные Флори для термодинамических функций в растворах полимеров, были использованы Вильсоном для обычных растворов, однако вместо средних объемных долей он ввел «локальные» объемные доли компонентов:

$$G^E / RT = \sum x_i \ln \xi_i, \quad (2.9)$$

где G^E — энергия смешения Гиббса; x_i — средняя мольная доля i -го компонента; ξ_i — локальная объемная доля компонента i относительно центральной молекулы того же типа.

Таким образом, при микроскопическом рассмотрении жидкая смесь не является однородной, т. е. состав в одной точке смеси отличается от состава в другой. Хотя в инженерных приложениях используется только средняя концентрация компонентов в смесях, для построения адекватной модели жидкой смеси необходимо оперировать локальными составами. Согласно концепции локальных составов, введенной Вильсоном, распределение молекул относительно центральной молекулы имеет вид

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp -(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT,$$

где x_{ij} — локальный состав, определенный как число молекул типа i - j в окрестности центральной молекулы, деленное на общее число молекул x_{ij} ; $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ — параметр, характеризующий энергию взаимодействия между парами i - i и i - j .

С учетом введенных локальных концентраций локальные объемные доли ξ_i компонента i в уравнении могут быть определены как

$$\xi_i = x_i V_i \exp(-g_{ii}/RT) / \sum_j x_j V_j \exp(-g_{ij}/RT), \quad (2.10)$$

где V_i , V_j — мольные объемы чистых компонентов i и j .

Подстановка уравнения (2.10) в (2.9) дает зависимость избыточной энергии смешения Гиббса от состава и температуры смеси. Диффе-



ренцирование полученного выражения по составу смеси дает широко известное уравнение Вильсона, связывающее коэффициент активности компонента в смеси γ_i с ее составом и температурой:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}}. \quad (2.11)$$

В уравнении (2.11)

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right), \quad (2.12)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right). \quad (2.13)$$

В модели Вильсона для описания многокомпонентных смесей (МКС) требуется только задать параметры $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, определяемые по экспериментальным данным для бинарных смесей, входящих в данную МКС, и физико-химические свойства чистых компонентов.

Алгоритм расчета равновесия в многокомпонентных смесях по уравнению Вильсона

Равновесная концентрация i -го компонента в M -компонентной смеси выражается следующим образом:

$$y_i^* = \gamma_i (P_i^0 / P_{\text{общ}}) x_i, \quad (2.14)$$

где γ_i — коэффициент активности; P_i^0 — упругость паров чистого компонента; $P_{\text{общ}}$ — давление в системе, МПа.

Коэффициент активности любого компонента γ_i определяется из уравнения (2.11). Коэффициенты активности в бинарной смеси рассчитывают по уравнениям:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right), \quad (2.15)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right). \quad (2.16)$$

Упругость паров P_i^0 определяется по следующему эмпирическому уравнению:

$$P_i^0 = \exp \left(C_1^i + \frac{C_2^i}{T} + C_3^i T + C_4^i \ln T \right), \quad (2.17)$$

где C_1^i, \dots, C_4^i — эмпирические константы.

Алгоритм определения равновесной концентрации $y^* = f(x_i)$ следующий: 1) определяют параметры $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ и $\lambda_{ji} - \lambda_{jj}$ из уравнений (2.12) и (2.13) для всех пар компонентов, составляющих МКС, по экспериментальным данным бинарного равновесия методом последовательных приближений. Степень приближения контролируют по суммам

квадратов отклонений равновесных составов паровой фазы в контрольных точках, рассчитанных и снятых экспериментально. Направление поиска неизвестных параметров указывает минимизируемая функция R :

$$R = \sum_{k=1}^n \left[y_k^{\text{эксп}} - \frac{\exp\{x_{2k}[\Lambda_{12}/(x_{1k} + \Lambda_{12}x_{2k}) - \Lambda_{21}/(\Lambda_{21}x_{1k} + x_{2k})]\} x_k P_i^0}{P_{\text{общ}}(x_{1k} + \Lambda_{12}x_{2k})} \right]^2, \quad (2.18)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$ — число контрольных точек; $y_k^{\text{эксп}}$ — состав паровой фазы в контрольной точке.

Алгоритм поиска должен быть составлен таким образом, чтобы определить значения неизвестных параметров $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ и $\lambda_{21} - \lambda_{22}$, которые удовлетворяют условию минимизации $R = R_{\min}$ с заданной точностью.

На первом этапе расчета определяют оптимальные значения $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ и $\lambda_{21} - \lambda_{22}$, функцию R в оптимальной точке, коэффициенты активности γ_k бинарных систем в контрольных точках, состав паровой фазы y_k для бинарных пар и относительную погрешность расчета состава паровой фазы.

На втором этапе при $t = t_{\text{нач}}$ смеси рассчитывают коэффициенты активности γ_i , МКС по уравнению (2.11), а затем состав ее паровой фазы. Далее определяют температуру $T_{\text{кип}}$ МКС, при которой справедливо соотношение $\left| \sum_{i=1}^n y_i^* - 1 \right| \leq \varepsilon$ (где ε — точность расчета равновесия),

что соответствует условию термодинамического равновесия.

Такая методика расчета равновесия дает хорошие результаты как для бинарных, так и для многокомпонентных систем. Однако уравнение Вильсона (2.11) применимо только для гомогенных жидких систем. К настоящему времени оно модифицировано применительно к частично расслаивающимся смесям (уравнение Цубоки — Катаямы).

Модель НРТЛ (неоднородная двухжидкостная модель)

Наряду с моделью Вильсона большое распространение получили уравнения НРТЛ и ЮНИКВАК. Уравнение НРТЛ хорошо описывает равновесие жидкость — жидкость — пар. Зависимость коэффициентов активности γ компонентов от состава выражается соотношением

$$\ln \gamma_j = \frac{\sum_{i=1}^M \tau_{ij} G_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^M G_{kj} x_k} + \sum_{i=1}^M \frac{x_i G_{ji}}{\sum_{i=1}^M G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^M x_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_{i=1}^M G_{ki} x_k} \right). \quad (2.19)$$

Здесь

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (2.20)$$

$$\tau_{ij} = \Delta g_{ij} / RT, \quad (2.21)$$



$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}, \quad (2.22)$$

где g_{ij} — энергетический параметр, характеризующий взаимодействие молекулы i с молекулой j (α_{ij} и Δg_{ij} являются параметрами уравнения НРТЛ).

Для определения параметров бинарного взаимодействия в уравнениях НРТЛ и ЮНИКВАК используют данные о равновесиях жидкость — пар и жидкость — жидкость. Параметры бинарных взаимодействий, рассчитанные по данным бинарного равновесия жидкость — пар, как выяснилось, некорректно описывают равновесие жидкость — жидкость в многокомпонентных системах. Поэтому лучше использовать данные о равновесии жидкость — жидкость. При определении параметров бинарных взаимодействий тройных систем можно применять три следующих метода.

Метод I. Параметры взаимодействия частично смешивающихся пар компонентов определяют по данным о взаимной растворимости. Для бинарных смесей с полным смешиванием параметры взаимодействия должны не только хорошо описывать данные по бинарному равновесию жидкость — пар, но и точно воспроизводить предельный коэффициент распределения для третьего компонента K_k^∞ :

$$K_k^\infty = \lim[x_k^{(2)} / x_k^{(1)}]$$

$$x_k^{(1)} \rightarrow 0,$$

$$x_k^{(2)} \rightarrow 0.$$

Метод II. Параметры бинарных взаимодействий определяют на основе данных о равновесии жидкость — жидкость в тройных системах.

Метод III. Параметры взаимодействия определяют путем одновременного использования данных о бинарном равновесии жидкость — пар и о равновесии жидкость — жидкость в тройных системах.

Лучший результат дает метод II, а расчет по методу III более корректен, чем по методу I.

В некоторых случаях для получения необходимых значений параметров пытаются использовать данные только о тройных системах. Однако параметры взаимодействия, полученные из данных о тройных или многокомпонентных системах, могут не воспроизводить данные о бинарном равновесии. По-видимому, лучше для определения параметров бинарного взаимодействия использовать бинарные данные. Однако если параметры бинарного взаимодействия нельзя определить однозначно, можно использовать данные о тройных или еще более многокомпонентных системах.

Быстрый метод расчета равновесия жидкость — жидкость

При итерационном расчете ректификации расслаивающихся смесей необходимость многократных расчетов равновесия жидкость — жидкость на каждой тарелке колонны приводит к тому, что необходимое время расчета данного процесса много больше, чем время расчета обыч-



ного вида ректификации. Поэтому очень важно разработать быстрый и эффективный метод расчета равновесия жидкость — жидкость для расслаивающихся смесей.

Рассмотрим следующие функции:
функцию равновесных соотношений

$$f_j = K_{Lj} - \frac{\gamma_j^{(1)}}{\gamma_j^{(2)}}, j = 1, \dots, M; \quad (2.23)$$

функцию рассогласования стехиометрического соотношения

$$Q = \sum_{j=1}^M \frac{(K_{Lj} - 1)x_j}{1 + \beta(K_{Lj} - 1)}, \quad (2.24)$$

где f_j , Q — функции рассогласования; K_{Lj} — константа равновесия жидкость — жидкость для j -го компонента; β — фактор расслаивания (мольная доля одной из жидких фаз).

Система нелинейных уравнений (2.23), (2.24) может быть решена методом Ньютона — Рафсона. В качестве независимых переменных выбирают константы равновесия жидкость — жидкость и фактор расслаивания β :

$$\bar{x} = [K_{L1}, K_{L2}, \dots, K_{LM}, \beta]^T. \quad (2.25)$$

Вектор функций невязок

$$\bar{F} = [f_1, f_2, \dots, f_M, Q]^T. \quad (2.26)$$

Вектор искомых переменных на итерации $(m + 1)$ определяют по формуле

$$\bar{x}^{(m+1)} = \bar{x}^m + \alpha \Delta \bar{x}^{(m+1)}, \quad (2.27)$$

где α — корректирующий фактор; $\Delta \bar{x}^{(m+1)}$ — вектор приращений.

Якобиан, необходимый для определения вектора приращений $\Delta \bar{x}$, имеет вид

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial K_{L1}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial K_{LM}} & \frac{\partial f_1}{\partial \beta} \\ \frac{\partial Q}{\partial K_{L1}} & \dots & \frac{\partial Q}{\partial K_{LM}} & \frac{\partial Q}{\partial \beta} \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Процедура итерационного расчета равновесия жидкость — жидкость по предлагаемому методу заключается в следующем.

1. Задают начальные значения констант равновесия жидкость — жидкость K_{Lj} и значение фактора расслаивания β .

2. Вычисляют составы фаз.

3. По вычисленным значениям концентраций $x_j^{(1)}$, $x_j^{(2)}$ рассчитывают коэффициенты активности компонентов $\gamma_j^{(1)}$ и $\gamma_j^{(2)}$.



4. Рассчитывают значения функций невязок f_j , Q и проверяют условия сходимости:

$$|f_j|/|K_{Lj}| \leq \varepsilon_1, |Q| \leq \varepsilon_2. \quad (2.29)$$

Если условия сходимости выполняются, то расчет заканчивается. В противном случае переходят к следующему этапу расчета.

5. Определяют новые значения коэффициентов активности компонентов и фактора расщепления. Далее расчет повторяется с п. 2.

Производные функции рассогласований, необходимые для решения системы уравнений равновесия и стехиометрического соотношения по методу Ньютона — Рафсона, находятся следующим образом.

Производные функций равновесных соотношений по коэффициентам активности определяют дифференцированием соотношения (2.23):

$$\frac{df_i}{dK_{Lj}} = \delta_{ij} - \frac{\frac{d\gamma_i^{(1)}}{dK_{Lj}} \gamma_i^{(2)} - \frac{d\gamma_i^{(2)}}{dK_{Lj}} \gamma_i^{(1)}}{(\gamma_i^{(2)})^2}, \quad (2.30)$$

$$i = 1, \dots, M; \quad j = 1, \dots, M,$$

где

$$\frac{d\gamma_i^{(1)}}{dK_{Lj}} = \frac{d\gamma_i^{(1)}}{dx_j^{(1)}} \frac{dx_j^{(1)}}{dK_{Lj}}, \quad (2.31)$$

$$\frac{d\gamma_i^{(2)}}{dK_{Lj}} = \frac{d\gamma_i^{(2)}}{dx_j^{(2)}} \frac{dx_j^{(2)}}{dK_{Lj}}. \quad (2.32)$$

Здесь δ_{ij} — символ Кронекера:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } j = i, \\ 0 & \text{при } j \neq i. \end{cases} \quad (2.33)$$

Производные от концентраций компонентов в фазах по константам равновесия жидкость — жидкость, входящие в правые части соотношений (2.31), (2.32), находят дифференцированием соотношений (2.62) и (2.63):

$$\frac{dx_j^{(1)}}{dK_{Lj}} = - \frac{x_j \beta}{[1 + \beta(K_{Lj} - 1)]^2}, \quad (2.34)$$

$$\frac{dx_j^{(2)}}{dK_{Lj}} = \frac{x_j [1 + \beta(K_{Lj} - 1)] - K_{Lj} x_j \beta}{[1 + \beta(K_{Lj} - 1)]^2}. \quad (2.35)$$

Производные от коэффициентов активности γ_j по концентрациям x_j определяют исходя из конкретной корреляционной зависимости коэффициентов активности компонентов от состава и температуры. Если принять в качестве такой зависимости уравнение НРТЛ, то, диф-



дифференцируя соотношение (2.19), получаем следующее выражение для расчета производных коэффициентов активности по концентрациям:

$$\frac{d\gamma_i}{dx_i} = \frac{G_{li}}{V_i}(\tau_{li} - B_i) + \frac{G_{il}}{V_l}(\tau_{il} - Z_l) + \sum_{j=1}^M \frac{x_j G_{ij} G_{lj}}{V_j^2} (2B_j - \tau_{lj} - \tau_{ij}), \quad (2.36)$$

где

$$B_i = W_i / V_i; \quad (2.37)$$

$$V_i = \sum_{j=1}^M x_j G_{ji}; \quad (2.38)$$

$$W_i = \sum_{j=1}^M x_j G_{ji} \tau_{ji}; \quad (2.39)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{jl} \tau_{ji}). \quad (2.40)$$

Производные функций равновесных соотношений по фактору расслаивания определяют в виде

$$\frac{df_i}{d\beta} = - \frac{(d\gamma_i^{(1)} / d\beta) \gamma_i^{(2)} - (d\gamma_i^{(2)} / d\beta) \gamma_i^{(1)}}{(\gamma_i^{(2)})^2}, \quad (2.41)$$

где

$$i = 1, \dots, M; \quad i = 1, \dots, M,$$

$$\frac{d\gamma_i^{(1)}}{d\beta} = \frac{d\gamma_i^{(1)}}{dx_i^{(1)}} \frac{dx_i^{(1)}}{d\beta}; \quad (2.42)$$

$$\frac{d\gamma_i^{(2)}}{d\beta} = \frac{d\gamma_i^{(2)}}{dx_i^{(2)}} \frac{dx_i^{(2)}}{d\beta}. \quad (2.43)$$

Производные от концентраций компонентов по фактору расслаивания, входящие в правые части соотношений (2.42) и (2.43), находят дифференцированием соотношений (2.31) и (2.32):

$$dx_i^{(1)} / d\beta = -x_i K_{Li} / [1 + \beta(K_{Li} - 1)]^2, \quad (2.44)$$

$$dx_i^{(2)} / d\beta = -x_i K_{Li}^2 / [1 + \beta(K_{Li} - 1)]^2. \quad (2.45)$$

Производные функции стехиометрического соотношения

$$\frac{dQ}{dK_{Li}} = \frac{x_i}{[1 + \beta(K_{Li} - 1)]^2}, \quad (2.46)$$

$$\frac{dQ}{d\beta} = \sum_{i=1}^M \frac{(1 - K_{Li})^2 x_i}{[1 + \beta(K_{Li} - 1)]^2}. \quad (2.47)$$

Сравним предлагаемый метод расчета равновесия жидкость — жидкость с методом последовательных итераций. В последнем фактор расслаивания β и константы равновесия K_{Li} и определяют последова-



тельно. При данных значениях констант равновесия жидкость — жидкость фактор расслаивания определяют из стехиометрического соотношения. Получив фактор расслаивания жидкости и решая уравнения равновесия, определяют новые составы равновесных жидких фаз и значения констант равновесия. Исходя из полученных значений констант равновесия, находят новое значение фактора расслаивания жидкости, и т. д.

В предлагаемом методе одновременно решаются уравнения равновесия и стехиометрического соотношения. Поэтому итерационный процесс значительно ускоряется. Для конкретной системы нетрудно подобрать начальные значения констант равновесия жидкость — жидкость, которые обеспечивают сходимость итераций при решении системы уравнений равновесия и уравнения рассогласования стехиометрического соотношения по методу Ньютона — Рафсона.

Для сравнения предлагаемого метода с методом последовательных итераций был проведен расчет равновесия жидкость — жидкость в системе вода — *n*-бутанол — толуол при 30 °С. Для выражения зависимости коэффициентов активности от состава использовали уравнение НРТЛ. Параметры уравнения НРТЛ, необходимые для расчета равновесия жидкость — жидкость в указанной системе, приведены в табл. 2.1. Расчет равновесия жидкость — жидкость проведен по предлагаемому и методу последовательных итераций.

Таблица 2.1

Параметры уравнения НРТЛ для расчета равновесия жидкость — жидкость в системе вода (1) — *n*-бутанол (2) — толуол (3)

<i>i</i>	<i>j</i>	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
1	2	3,59883	0,9001	0,46
1	3	5,99598	2,5780	0,20
2	3	−0,006776	1,33902	0,30

Сравнение результатов расчета равновесия жидкость — жидкость показано в табл. 2.2, 2.3.

Таблица 2.2

Результаты расчета равновесия жидкость — жидкость

Компонент	x_j	Ускоренный метод			Обычный метод		
		$x_i^{(1)}$	$x_j^{(2)}$	β	$x_i^{(1)}$	$x_j^{(2)}$	β
Вода	0,3000	0,2010	0,9853	0,8738	0,2008	0,9849	0,8729
Бутанол	0,5000	0,5702	0,0142		0,5710	0,0145	
Толуол	0,2000	0,2288	0,0005		0,2282	0,0006	
Вода	0,4000	0,0806	0,9872	0,6477	0,0801	0,9875	0,6469
Бутанол	0,3000	0,4566	0,0122		0,4570	0,0118	
Толуол	0,3000	0,4628	0,0006		0,4629	0,0007	



Компонент	x_j	Ускоренный метод			Обычный метод		
		$x_i^{(1)}$	$x_j^{(2)}$	β	$x_i^{(1)}$	$x_j^{(2)}$	β
Вода	0,5433	0,0221	0,9939	0,4636	0,0224	0,9932	0,4632
Бутанол	0,0629	0,1291	0,0056		0,1290	0,0062	
Толуол	0,3938	0,8488	0,0006		0,8486	0,0006	

Таблица 2.3

Продолжительность расчета равновесия жидкость — жидкость по ускоренному и методу последовательных итераций

Компо- нент	x_j	$K_{Lj}^{нач}$	Ускоренный метод		Обычный метод	
			число итераций	время рас- чета, с	число итераций	время рас- чета, с
Вода	0,5433	0,06	4	6	11	14
Бутанол	0,0628	18,0				
Толуол	0,3938	1200,0				
Вода	0,3000	0,05	6	8	12	17
Бутанол	0,5000	31,0				
Толуол	0,2000	900,0				
Вода	0,1892	0,20	8	12	13	21
Бутанол	0,2734	26,0				
Толуол	0,5374	800,0				

Как видно, полученные равновесные составы фаз в обоих методах одинаковы, но продолжительность расчета в предлагаемом методе значительно меньше.

Проверка устойчивости жидкой фазы

В расчетах многофазных равновесий (в том числе и двухфазных) необходимо определять число фаз, образующихся в равновесной системе. Это делается на основе проверки устойчивости фаз. При этом фаза называется *устойчивой*, если после снятия возмущения она возвращается к своему первоначальному состоянию.

Так как уравнения равновесия жидкость — жидкость могут иметь несколько решений, и в том числе всегда тривиальное, соответствующее одинаковым составам фаз, то ряд исследователей предложили предварительно проверять устойчивость жидкой фазы. Такая проверка оказывается значительно проще, чем поиск всех решений системы уравнений равновесия жидкость — жидкость. Если жидкая фаза в результате проверки оказывается устойчивой, то расчет равновесных составов жидких фаз не проводится. В противном случае осуществля-



ется поиск составов равновесных жидких фаз, отличных от тривиального решения.

Сущность проверки устойчивости жидкой фазы заключается в проверке выпуклости поверхности энергии Гиббса. Для этого в точке исходного состава жидкой фазы z к поверхности энергии Гиббса проводится касательная гиперплоскость и во всех точках минимума энергии Гиббса проверяется условие выпуклости (поверхность энергии Гиббса должна располагаться выше касательной плоскости). Если при заданных температуре и давлении системы для любых допустимых составов x_i

$$\sum_{i=1}^M x_i [\mu_i(x) - \mu_i(z)] \geq 0, \quad (2.48)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента, то исходная жидкая смесь состава z устойчива.

Процедура проверки устойчивости жидкой фазы заключается в следующем.

1. Рассчитывают активности всех компонентов исходной смеси.
2. Выбирают два компонента с наибольшими активностями.
3. Задают начальное приближение пробных составов фаз пропорциональным активностям выбранных в п. 2 компонентов.
4. По методу Ньютона проводят процедуру уточнения корней Y_i уравнения

$$\ln Y_i + \ln \gamma_i - h_i = 0, i = \overline{1, M}, \quad (2.49)$$

где $Y_i = x_i \exp(-K)$; $h_i = \ln[z_i \gamma_i(z)]$; K — постоянная величина, не зависящая от природы компонента смеси и отражающая расстояние между касательной гиперплоскостью и поверхностью энергии Гиббса в точке x .

Устойчивой жидкой фазе соответствует $K \geq 0$ во всех стационарных точках.

5. Если все решения Y_i уравнения (2.49) удовлетворяют условию $\sum_{i=1}^M Y_i \leq 1$, то исходная жидкая смесь устойчива.

6. Если для некоторого решения Y_i уравнения (2.49) $\sum_{i=1}^M Y_i > 1$, исходная жидкая смесь неустойчива.

2.2.3. Расчет равновесия в системе жидкость — жидкость — пар

Одной из важных задач, возникающих при моделировании процесса ректификации расслаивающихся смесей, является расчет равновесия жидкость — жидкость — пар.

При расчете равновесия жидкость — жидкость — пар, как правило, решается следующая задача: задан брутто-состав жидкости; определяют число и составы равновесных фаз, а также температуру кипения жидкости при заданном давлении. Для расчета равновесия записывают систему следующих уравнений:



1) уравнение материального баланса

$$x_j = (1 - \beta)x_j^{(1)} + \beta x_j^{(2)}, j = 1, 2, \dots, M; \quad (2.50)$$

2) уравнения фазового равновесия

$$x_j^{(1)} \gamma_j^{(1)} f_j^0 = x_j^{(2)} \gamma_j^{(2)} f_j^0 = \Phi_j y_j P, \quad (2.51)$$

$$K_{31} = \frac{y_j}{x_j^{(1)}} = \frac{\gamma_j^{(1)} f_j^0}{\Phi_j P}, \quad (2.52)$$

$$K_{32} = \frac{y_j}{x_j^{(2)}} = \frac{\gamma_j^{(2)} f_j^0}{\Phi_j P}, \quad (2.53)$$

$$K_{Lj} = \frac{x_j^{(2)}}{x_j^{(1)}} = \frac{\gamma_j^{(1)}}{\gamma_j^{(2)}}, \quad (2.54)$$

где f_j^0 — фугитивность чистого компонента; Φ_j — коэффициент фугитивности (летучести);

3) стехиометрические соотношения

$$\sum_{j=1}^M x_j^{(1)} = 1, \quad (2.55)$$

$$\sum_{j=1}^M x_j^{(2)} = 1, \quad (2.56)$$

$$\sum_{j=1}^M y_j = 1; \quad (2.57)$$

4) корреляционные соотношения, описывающие зависимость коэффициентов активности от концентраций и температуры,

$$\gamma_j^{(1)} = \varphi_1(x_1^{(1)}, x_2^{(2)}, \dots, x_M^{(1)}, T), \quad (2.58)$$

$$\gamma_j^{(2)} = \varphi_2(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_M^{(2)}, T). \quad (2.59)$$

При невысоких давлениях считают, что паровая фаза является идеальным газом:

$$\Phi_j = 1, \quad (2.60)$$

$$f_j^0 = P_j^0, \quad (2.61)$$

где P_j^0 — давление насыщенных паров чистого компонента.

Решая совместно (2.50) и (2.54), получают выражения, определяющие составы жидких фаз:

$$x_j^{(1)} = \frac{x_j}{1 + \beta(K_{Lj} - 1)}, \quad (2.62)$$



$$x_j^{(2)} = \frac{K_{Lj} x_j}{1 + \beta(K_{Lj} - 1)}. \quad (2.63)$$

Объединяя (2.55) и (2.56), получают соотношение

$$\sum_{j=1}^M (x_j^{(2)} - x_j^{(1)}) = 0. \quad (2.64)$$

С учетом соотношений (2.62) и (2.63) из соотношения (2.64) получается уравнение, необходимое для определения фактора расслаивания:

$$\sum_{j=1}^M \frac{x_j (K_{Lj} - 1)}{1 + \beta(K_{Lj} - 1)} = 0. \quad (2.65)$$

Из выражений (2.51) и (2.61) получают соотношения, выражающие состав паровой фазы через составы жидких фаз:

$$y_j = \gamma_j^{(1)} P_j^0(T) x_j^{(1)} / P, \quad (2.66)$$

$$y_j = \gamma_j^{(2)} P_j^0(T) x_j^{(2)} / P. \quad (2.67)$$

С учетом (2.66) и (2.67) из (2.57) получают уравнения, необходимые для расчета температуры кипения:

$$\sum_{j=1}^M \frac{\gamma_j^{(1)} P_j^0(T) x_j^{(1)}}{P} - 1 = 0, \quad (2.68)$$

$$\sum_{j=1}^M \frac{\gamma_j^{(2)} P_j^0(T) x_j^{(2)}}{P} - 1 = 0. \quad (2.69)$$

Для выражения зависимости давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры широко используют уравнение Антуана:

$$\ln P^0 = A - B / (T + C). \quad (2.70)$$

Для определения составов равновесных жидких фаз последовательно решают уравнения равновесия (2.54) и уравнение стехиометрического соотношения (2.65). При заданных значениях констант равновесия жидкость — жидкость, решая уравнение (2.65), определяют фактор расслаивания β . По уравнениям находят составы жидких фаз. Далее систему уравнений (2.54) решают методом простой итерации или методом Ньютона — Рафсона. Найденные значения констант равновесия жидкость — жидкость служат исходными данными для последующего цикла итераций. После расчета равновесия жидкость — жидкость проводят расчет равновесия жидкость — пар. Решая уравнения (2.52), (2.53), (2.57), определяют температуру кипения жидкости. Если эти уравнения дают разные значения температуры кипения, выбирают наибольшее из них. Для устранения неоднозначности определения температуры кипения расслаивающихся смесей предложено следующее соотношение для определения температуры кипения:



$$\sum_{j=1}^M x_j^{(1)} + \sum_{j=1}^M x_j^{(2)} - 2 \sum_{j=1}^M y_j = 0. \quad (2.71)$$

В рассматриваемых выше методах расчета равновесия жидкость — жидкость — пар критерием равновесия является равенство фугитивности каждого компонента во всех фазах (условие изофугитивности). В случае равновесия жидкость — жидкость условие изофугитивности приводит к равенству активностей каждого компонента в равновесных фазах. При расчете равновесия жидкость — жидкость существует тривиальное решение системы уравнений изоактивностей. Поэтому возрастает интерес к расчету равновесия по критерию минимума энергии Гиббса, который отражает необходимое и достаточное условия равновесия.

Существует и метод расчета равновесия многофазной системы, основанный на минимизации энергии Гиббса $G_{T,P}$ системы:

$$G_{T,P} = \sum_{j=1}^M a_j \mu_j^0 + RT \sum_{i=1}^{\Phi} \sum_{j=1}^M a_{ij} \ln f_{ij}, \quad (2.72)$$

где a_j — общее число молей j -го компонента в смеси; μ_j^0 — химический потенциал компонента в стандартном состоянии; R — газовая постоянная; Φ — число фаз; a_{ij} и f_{ij} — соответственно число молей и фугитивность j -го компонента в i -й фазе.

Минимизацию удобнее проводить со следующей целевой функцией:

$$G = \frac{G_{T,P} - \sum_{j=1}^M a_j \mu_j^0}{RT} = \sum_{i=1}^{\Phi} \sum_{j=1}^M a_{ij} \ln f_{ij}. \quad (2.73)$$

Фугитивности компонентов в жидкой и паровой фазах определяются выражениями

$$f_j^L = x_{ij} \gamma_{ij} P_j^0, \quad (2.74)$$

$$f_j^G = y_i P, \quad (2.75)$$

где

$$x_{ij} = n_{ij} / \sum_{l=1}^M n_{il}; \quad (2.76)$$

$$y_j = n_j / \sum_{l=1}^M n_l; \quad (2.77)$$

n_{il} — число молей вещества l в фазе i .

Ограничения, налагаемые на переменные при минимизации целевой функции, следующие:

$$a_j \geq \sum_{i=1}^{\Phi-1} a_{ij}, \quad j=1, \dots, M, \quad (2.78)$$



$$a_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, \Phi; j = 1, \dots, M. \quad (2.79)$$

Путем минимизации целевой функции (2.73) с учетом ограничений (2.78) и (2.79) определяют матрицу $[a] = a_{ij}, i = 1, \dots, \Phi - 1; j = 1, \dots, M$. Задачу минимизации решают градиентным методом. Учитывается то обстоятельство, что при равновесии все компоненты должны находиться во всех фазах. Поэтому если нарушаются ограничения (2.78) и (2.79), т. е. количества одного или нескольких компонентов в одной из фаз становятся отрицательными при уменьшении значения целевой функции, соответствующая фаза исключается и минимизация продолжается в $(\Phi - 1)$ -фазной системе. Таким образом поступают до нахождения минимума целевой функции или до достижения однофазной системы. Рассматриваемый метод позволяет предсказывать равновесие в областях жидкость — жидкость, жидкость — жидкость — пар, жидкость — пар, а также получать информацию об однофазной области.

2.2.4. Многофазное равновесие с химическими реакциями

Система жидкость — жидкость — пар

При протекании химических реакций в многофазных (две и более фаз) системах записывают химическое равновесие в одной из фаз и соотносят составы с другими равновесными фазами. Исходя из такого подхода, выведем систему уравнений описания химического и фазовых равновесий в трехфазной M -компонентной системе жидкость — жидкость — пар. Отметим, что частными случаями сформулированного описания будут химические и фазовые равновесия в системах жидкость — жидкость и жидкость — пар.

Итак, пусть в системе протекает обратимая реакция вида



где \sum_R — сумма всех реагентов; \sum_P — сумма всех продуктов

Разность стехиометрических коэффициентов правой и левой частей уравнения реакции

$$\Delta \nu = \sum_P \nu_i - \sum_R \nu_i. \quad (2.81)$$

Введем величину глубины протекания реакции ε :

$$\varepsilon = \frac{n_i - n_{i0}}{\pm \nu_i} \begin{cases} + \text{ для продуктов,} \\ - \text{ для реагентов,} \end{cases} \quad (2.82)$$

где n_i — число молей вещества i в системе в рассматриваемый момент времени; n_{i0} — первоначальное число молей вещества i в многофазной системе.

Таким образом, для каждого компонента будем иметь

$$n_i = n_{i0} \pm \nu_i \varepsilon \begin{cases} + \text{ для продуктов,} \\ - \text{ для реагентов.} \end{cases} \quad (2.83)$$



Если x_i — концентрации веществ в фазе, относительно которой формулируется химическое равновесие, то условие химического равновесия может быть записано через константу химического равновесия K_{ce} (от англ. *chemical equilibria*) в виде

$$K_{ce} = \prod_P (x_i)^{v_i} / \prod_R (x_i)^{v_i}. \quad (2.84)$$

Для реакции, протекающей в неидеальной жидкой смеси, вместо концентраций компонентов смеси следует использовать активности a_i . Тогда условие химического равновесия будет иметь вид

$$K_{ce} = \frac{\prod_P (a_i)^{v_i}}{\prod_R (a_i)^{v_i}} = \frac{\prod_P (x_i)^{v_i}}{\prod_R (x_i)^{v_i}} \frac{\prod_P (\gamma_i)^{v_i}}{\prod_R (\gamma_i)^{v_i}}. \quad (2.85)$$

В рассматриваемой трехфазной смеси общее число молей веществ n_t распределяется между паровой V и двумя жидкими фазами $L^{(1)}$ и $L^{(2)}$:

$$n_t = n_{t0} + \varepsilon \Delta v = V + L^{(1)} + L^{(2)}.$$

Соответственно для каждого компонента будем иметь

$$n_i = L^{(1)} x_i^{(1)} + L^{(2)} x_i^{(2)} + V y_i, \quad (2.86)$$

где $V, L^{(1)}, L^{(2)}$ — числа молей вещества в паровой и двух жидких фазах соответственно; $x_i^{(1)}, x_i^{(2)}$ — мольные доли i -го вещества в первой и второй жидких фазах; y_i — мольная доля i -го вещества в паровой фазе.

Введем мольную долю β первой жидкой фазы в жидкой смеси:

$$\beta = L^{(1)} / (L^{(1)} + L^{(2)}). \quad (2.87)$$

Равновесие между двумя жидкими фазами определим с помощью условия равенства активностей компонентов в фазах:

$$\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}, \quad i = \overline{1, M}, \quad (2.88)$$

или

$$x_i^{(2)} = K_{Li} x_i^{(1)}, \quad i = \overline{1, M}, \quad (2.89)$$

где K_{Li} — константа фазового равновесия жидкость — жидкость.

Равновесие между жидкими и паровой фазой определим с помощью условия равенства фугитивностей компонентов в фазах:

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i^{(1)} P_i^0 x_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)} P_i^0 x_i^{(2)}, \quad i = \overline{1, M}, \quad (2.90)$$

или

$$y_i = \frac{\gamma_i^{(1)} P_i^0}{\Phi_i^V P} x_i^{(1)} - K_{Vi} x_i^{(1)}, \quad i = \overline{1, M}, \quad (2.91)$$

где K_{Vi} — константа фазового равновесия жидкость — пар.



Вводя величины β , K_{Li} , K_{Vi} в уравнение материального баланса в системе (2.86), получаем

$$\begin{aligned} n_i &= L^{(1)}x_i^{(1)} + L^{(2)}K_{Li}x_i^{(1)} + VK_{Vi}x_i^{(1)} = \\ &= L^{(1)}x_i^{(1)} + \frac{1-\beta}{\beta}L^{(1)}K_{Li}x_i^{(1)} + \left(n_t - \frac{L^{(1)}}{\beta}\right)K_{Li}x_i^{(1)}, i = \overline{1, M}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Выразим из уравнения (2.92) $x_i^{(1)}$, учитывая, что

$$V = n_t - L^{(1)} - \frac{1-\beta}{\beta}L^{(1)} = n_t - \frac{L^{(1)}}{\beta}. \quad (2.93)$$

Получаем

$$x_i^{(1)} = n_i / \left[L^{(1)} + \frac{1-\beta}{\beta}L^{(1)}K_{Li} + \left(n_t - \frac{L^{(1)}}{\beta}\right)K_{Vi} \right], i = \overline{1, M}. \quad (2.94)$$

Так как суммы концентраций в первой и во второй жидких фазах равны единице, имеем

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^M x_i^{(1)} - \sum_{i=1}^M x_i^{(2)} = \\ &= \sum_{i=1}^M \frac{\beta(n_{i0} \pm \varepsilon v_i)(1 - K_{Li})}{\beta L^{(1)} + (1 - \beta)L^{(1)}K_{Li} + (n_{t0}\beta + \beta \varepsilon \Delta v - L^{(1)})K_{Vi}} = 0. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Система уравнений (2.84)—(2.95) образует замкнутое описание состояния равновесия в системе жидкость — жидкость — пар с обратной химической реакцией. На рис. 2.8 приведена блок-схема алгоритма расчета равновесия в системе жидкость — жидкость — пар.

Рассмотрим теперь частные случаи двухфазных систем.

Система с двумя жидкими фазами

Для данной системы уравнения материального баланса выразятся следующим образом:

$$n_t = n_{t0} + \varepsilon \Delta v = L^{(1)} + L^{(2)}, \quad (2.96)$$

$$n_i = L^{(1)}x_i^{(1)} + L^{(2)}x_i^{(2)}, i = \overline{1, M}, \quad (2.97)$$

или, используя ранее введенные константу фазового равновесия K_{Li} и мольную долю первой жидкой фазы β , получаем

$$n_i = L^{(1)}x_i^{(1)} + \frac{1-\beta}{\beta}L^{(1)}K_{Li}x_i^{(1)}, i = \overline{1, M}. \quad (2.98)$$

Выражая из уравнения (2.98) $x_i^{(1)}$ и учитывая (2.83), после суммирования получаем

$$\varphi(\varepsilon, \beta) = \sum_{i=1}^M \frac{n_{i0} \pm \varepsilon v_i}{(L^{(1)} + L^{(2)})[\beta + (1 - \beta)K_{Li}]} - 1 = 0. \quad (2.99)$$



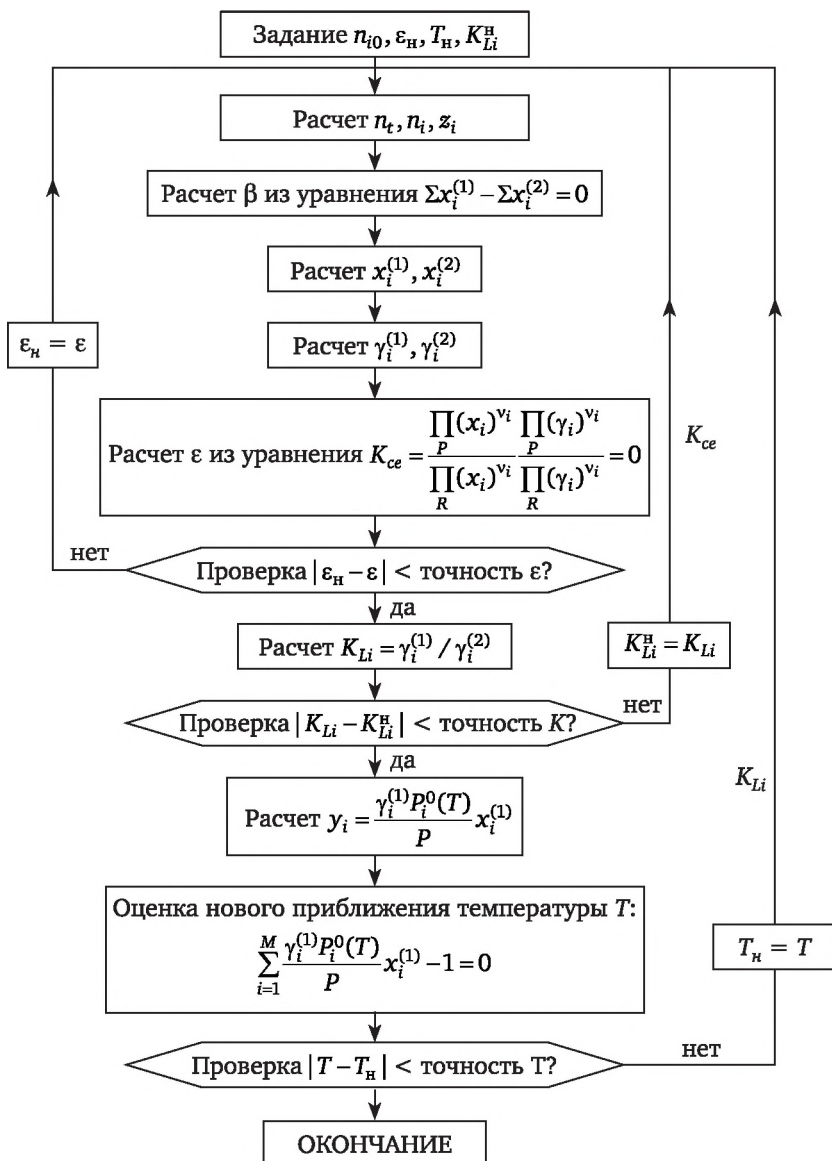


Рис. 2.8. Блок-схема алгоритма расчета равновесия в системе жидкость — жидкость — пар с обратимой химической реакцией (индекс «н» соответствует начальному приближению)

Уравнение (2.99) дает возможность рассчитывать при заданном значении координаты реакции ε мольную долю первой жидкой фазы β .

Таким образом, описание равновесия в двухфазной системе жидкость — жидкость с обратимой химической реакцией включает: условие химического равновесия в одной из жидких фаз (2.84); уравнения материального баланса (2.96), (2.98); условие фазового равновесия жидкость — жидкость (2.89); стехиометрическое условие (2.99) (рис. 2.9).



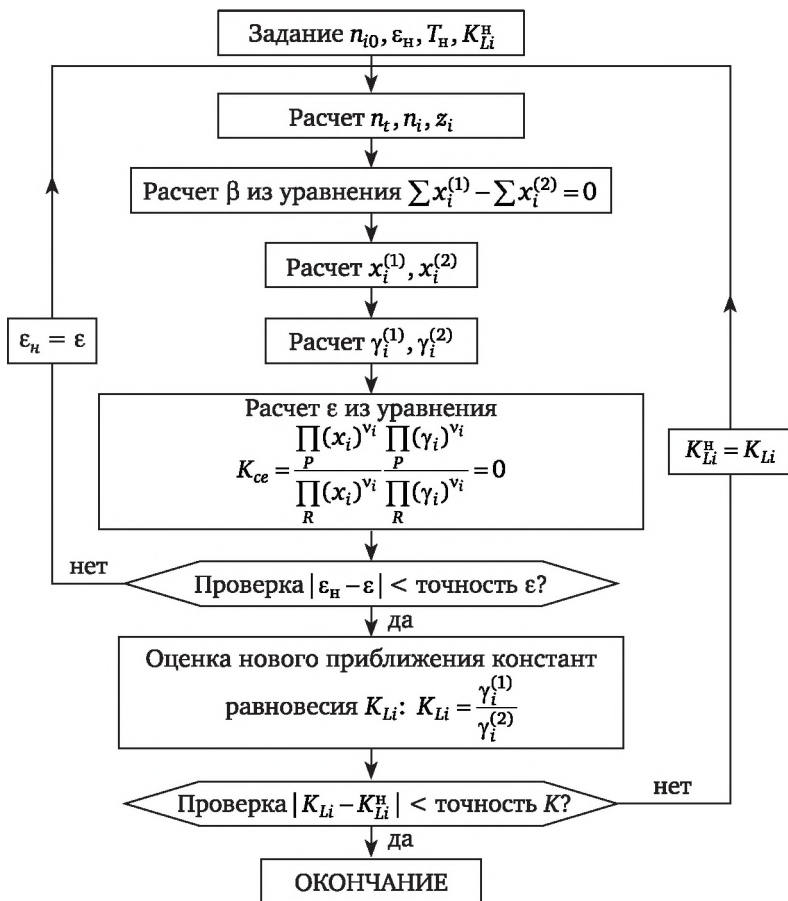


Рис. 2.9. Блок-схема алгоритма расчета равновесия в системе жидкость — жидкость с обратимой химической реакцией

Система жидкость — пар

Уравнения материального баланса для рассматриваемой системы имеют вид

$$n_t = n_{t0} + \varepsilon \Delta v = L + V, \quad (2.100)$$

$$n_i = Lx_i + Vy_i, i = \overline{1, M}. \quad (2.101)$$

Вводя константу фазового равновесия жидкость — пар K_{Vi} , получаем

$$n_i = Lx_i + (n_t - L)K_{Vi}x_i, i = \overline{1, M}. \quad (2.102)$$

Выразим из уравнения (2.102) x_i и просуммируем по всем компонентам системы:

$$\Phi(\varepsilon, L) = \sum_{i=1}^M x_i - 1 = \sum_{i=1}^M \frac{n_{t0} \pm \varepsilon v_i}{L + (n_{t0} + \varepsilon \Delta v - L)K_{Vi}}. \quad (2.103)$$

Получаем соотношение для оценки количества жидкости в двухфазной системе L . Итак, описание равновесия в двухфазной системе жидкость — пар с химической реакцией включает: условие химического равновесия в жидкой либо паровой фазе (2.84); уравнения материального баланса (2.100), (2.102); условие фазового равновесия жидкость — пар (2.91); стехиометрическое условие (2.103) (рис. 2.10).

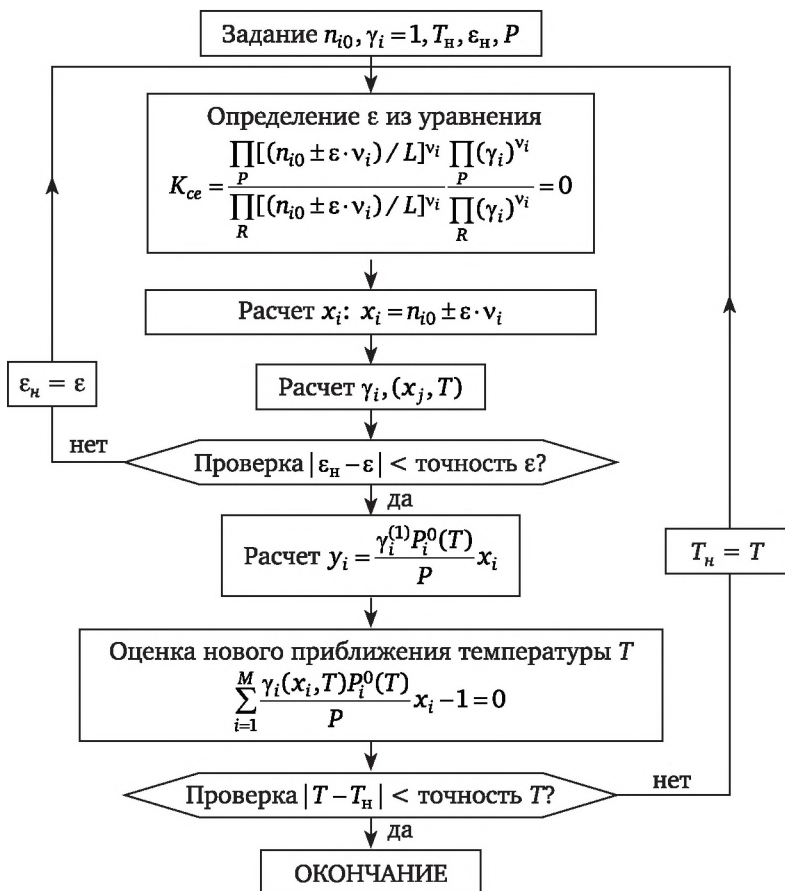


Рис. 2.10. Блок-схема алгоритма расчета равновесия в системе жидкость — пар с обратимой химической реакцией

2.3. Массопередача в многокомпонентных смесях

Перенос вещества в многокомпонентных смесях (трехкомпонентных и более) имеет ряд существенных особенностей по сравнению с массопереносом в двухкомпонентных. Если в бинарных смесях массоперенос можно охарактеризовать с помощью бинарного коэффициента массопередачи $K_{Oy(Ox)}$, то в трех- и более компонентных системах проявляется взаимовлияние движущих сил присутствующих компонентов



(так называемые *перекрестные эффекты*), и перенос каждого из них уже определяется не только собственной движущей силой, но и движущими силами других веществ. Примером могут служить явления реверсивной диффузии и диффузионный барьер. При реверсивной диффузии компонент переносится противоположно направлению переноса под действием собственной движущей силы, а в случае диффузионного барьера поток компонента равен нулю несмотря на существование собственной движущей силы, отличной от нуля.

Очевидно, что охарактеризовать взаимовлияния движущих сил невозможно в рамках скалярных коэффициентов массопередачи, и необходимо вводить матрицу коэффициентов массопередачи, диагональные элементы которой определяют перенос компонента под действием собственной движущей силы, а внедиагональные элементы — перенос компонента под действием движущих сил других компонентов:

$$\hat{K}_{0y(0x)} = \begin{bmatrix} \hat{K}_{11} & \hat{K}_{12} & \cdots & \hat{K}_{1M} \\ \hat{K}_{21} & \hat{K}_{22} & \cdots & \hat{K}_{2M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \hat{K}_{M1} & \hat{K}_{M1} & \cdots & \hat{K}_{MM} \end{bmatrix}. \quad (2.104)$$

Для оценки матрицы $[\hat{K}_{0y}]$ рассмотрим идеальную газовую смесь из M компонентов. Для нее справедлива система уравнений Стефана — Максвелла:

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{\substack{k \neq i \\ k=1}}^M \frac{y_i J_k - y_k J_i}{CD_{ik}}, \quad (2.105)$$

где y_i — мольная доля i -го вещества; z — координата, перпендикулярная к поверхности раздела фаз; J_i — поток i -го вещества; D_{ik} — коэффициент молекулярной диффузии i -го вещества.

Согласно пленочной модели

$$K_{ik} = CD_{ik} / \delta, \quad (2.106)$$

где δ — толщина газовой пленки у поверхности раздела фаз.

Введем новую координату $\eta = z/\delta$. Тогда

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \sum_{\substack{k \neq i \\ k=1}}^M \frac{y_i J_k - y_k J_i}{K_{ik}}. \quad (2.107)$$

В матричной форме

$$d\bar{y} / d\eta = -[A]\bar{J}. \quad (2.108)$$

Элементы матрицы $[A]$:

$$a_{ii} = \frac{y_i}{K_{iM}} + \sum_{k \neq i}^M \frac{y_k}{K_{ik}}, \quad a_{ij} = -y_i \left(\frac{1}{K_{ij}} - \frac{1}{K_{iM}} \right). \quad (2.109)$$



Уравнение массопередачи в многокомпонентной смеси

$$\bar{J} = -[K_{0y}]d\bar{y} / d\eta. \quad (2.110)$$

Сравнивая (2.108) и (2.110), получим

$$[\hat{K}_{0y}] = [A]^{-1}. \quad (2.111)$$

Для определения матрицы коэффициентов массопередачи $[\hat{K}_{0y}]$ используют метод, позволяющий рассчитать $[\hat{K}_{0y}]$ как функцию коэффициентов массопередачи K_{ij} в бинарных смесях.

Сущность этого метода состоит в том, что проводят эксперименты по разделению всех возможных бинарных смесей, образованных компонентами изучаемой многокомпонентной смеси. Данные — профили концентраций по высоте колонны — обрабатывают и определяют зависимости бинарных коэффициентов массопередачи от концентрации легколетучего компонента $K_{ij} = f(y_i)$, $i \neq j$, $i, j = 1, 2, \dots, n$. Например, для трехкомпонентной смеси коэффициентов массопередачи будет три — K_{12} , K_{23} , K_{13} . Затем находят $[\hat{K}_{0y}]$ из соотношения (2.111).

Элементы матрицы $[A]$ a_{ii} , a_{ij} вычисляют по формулам (2.109), в которых K_{ij} , K_{in} , K_{ik} являются функциями содержания легколетучего компонента y_i .

Для трехкомпонентной системы элементы матрицы $[\hat{K}_{0y}]$

$$\begin{aligned} \hat{K}_{11} &= K_{13}[y_1 K_{23} + (1 - y_1) K_{12}] / S, \\ \hat{K}_{12} &= y_1 K_{23} (K_{13} - K_{12}) / S, \\ \hat{K}_{21} &= y_2 K_{13} (K_{23} - K_{12}) / S, \\ \hat{K}_{22} &= K_{23}[y_2 K_{13} + (1 - y_2) K_{12}] / S, \end{aligned} \quad (2.112)$$

где $S = y_1 K_{23} + y_2 K_{13} + y_3 K_{12}$.

Здесь K_{ij} есть $K_{ij}(y_i)$, причем y_i — содержание i -го компонента в трехкомпонентной смеси.

2.4. Лабораторная работа по изучению кинетики ректификации бинарных смесей в насадочной колонне

Цель работы. Освоение экспериментальных методов определения коэффициентов массопередачи в бинарных смесях ацетон — вода, этанол — вода, ацетон — этанол и нахождение зависимости бинарного коэффициента массопередачи от состава смеси.

Описание установки

См. параграф 1.8.

Пуск и выключение установки

См. параграф 1.8.



Методика исследования

Первоначально запускают ректификационную колонну по разделению заданной бинарной смеси. По достижении установившегося состояния отбираются пробы пара по высоте колонны. Проводится анализ состава проб на хроматографе либо рефрактометре. По основному уравнению массопередачи при измеренных расходах фаз рассчитываются значения бинарного коэффициента массопередачи для участков колонны, где производился отбор проб. Строятся зависимости коэффициента массопередачи от высоты колонны и состава.

Порядок проведения эксперимента и хроматографического анализа

1. Включить установку. Вывести на заданный режим.
2. Произвести отбор проб по высоте колонны. Для этого открыть зажим на холодильниках, слить первые 2—3 мл конденсата, чтобы конденсат предыдущего опыта не искажал результатов данного эксперимента.
3. Отобрать в пробирку по 5—6 мл пробы на хроматографический анализ. Следить за постоянством расхода флегмы по ротаметру 9. В случае необходимости регулировать расход греющего пара по манометру 2 (см. рис. 1.12).
4. Проанализировать пробы на хроматографе.
5. Обработать хроматограммы и получить профили концентраций по высоте колонны. При расчете концентрации этилового спирта в смеси этанол — вода можно пользоваться табл. 2.4.

Таблица 2.4

Зависимость коэффициента преломления n_D от содержания этилового спирта в смеси спирт — вода при различных температурах

Спирт, % (мас.)	15 °С	17,5 °С	20 °С	$\Delta n/\Delta t$
0	1,33345	1,33320	1,33297	0,9
5	1,3675	1,3642	1,3616	1,1
10	1,4020	1,3992	1,3962	1,2
15	1,4395	1,4363	1,4326	1,5
20	1,4779	1,4739	1,4695	1,7
25	1,5145	1,5100	1,5044	2,2
30	1,5470	1,5415	1,5349	2,6
35	1,5730	1,5668	1,5594	2,9
40	1,5949	1,5877	1,5800	3,1
45	1,6135	1,6056	1,5973	3,3
50	1,6290	1,6204	1,6117	3,5
55	1,6408	1,6323	1,6233	3,6
60	1,6505	1,6420	1,6328	3,7



Спирт, % (мас.)	15 °С	17,5 °С	20 °С	$\Delta n/\Delta t$
65	1,6586	1,6496	1,6402	3,7
70	1,6645	1,6553	1,6455	3,9
75	1,6678	1,6584	1,6482	3,9
80	1,6690	1,6588	1,6489	4,0
85	1,6678	1,6572	1,6471	4,0
90	1,6626	1,6521	1,6419	4,1
95	1,6518	1,6411	1,6310	4,0
100	1,6330	1,6230	1,6130	4,0

6. Рассчитать коэффициенты массопередачи в бинарных смесях и получить зависимости $K_{0y} = f(h)$.

Хроматографический анализ состава проб

Анализ состава проб производится на лабораторном хроматографе ЛХМ-72 методом газoadсорбционной хроматографии. В качестве детектора используется датчик теплопроводности. Адсорбционная колонка длиной 2 м заполнена адсорбентом «Полисорб-1». Газ-носитель — гелий. Пробы вводятся с помощью шприца. На вторичном приборе КСП-4 регистрируется хроматограмма.

Хроматограмма обрабатывается следующим способом. Определяются площади пиков всех компонентов S_i ($i = 1, 2$ для бинарных смесей, $i = 1, 2, 3$ для трехкомпонентных). Концентрация компонента

$$C_1 = S_i K_i / \sum_{i=1}^M S_i K_i,$$

где k_i — поправочный коэффициент, учитывающий теплопроводность компонента ($k_{\text{ацетон}} = 0,680$; $k_{\text{вода}} = 0,550$; $k_{\text{этанол}} = 0,640$).

Работа с хроматографом

1. Открыть вентиль на баллоне с гелием.
2. Вращая ручку редуктора по часовой стрелке, установить давление 5 ата.
3. Включить тумблеры на внешней панели хроматографа:
 - а) термостат колонок ($t_k = 110$ °С);
 - б) термостат детектора ($t_d = 110$ °С);
 - в) испаритель в положение I ($t_{\text{и}} = 145$ °С);
 - г) тумблер «Род работы» поставить в положение ДТП, установить ток 90 мА.

4. Включить тумблер на вторичном приборе «Прибор» (КСП-4).

После часового прогрева начать работу.

Давление на верхнем манометре должно быть 1,8—2 атм, на нижнем 0,6—0,8 атм. Анализируемые пробы из бюкса вводят с помощью шприца в левое отверстие под дверцей термостата.



Работа со шприцем

1. Совместить «0» на внешнем и «0» на внутреннем барабанах шприца.
2. Набрать пробу в шприц. Постучав пальцем по шприцу, добиться, чтобы пузырек воздуха поднялся вверх.
3. Вращением барабана совместить «0» на внешнем барабане со вторым делением на внутреннем (деления смотреть слева от вертикальной черты).
4. Движением поршня сбросить излишек пробы в шприце.
5. Вернуть внешний барабан в первоначальное положение «0».
6. Осторожно ввести иглу в отверстие для ввода проб, быстро нажать на поршень и вынуть иглу.

Перед каждым очередным анализом тщательно промывать шприц анализируемой смесью.

Расчет коэффициентов массопередачи бинарной смеси

В результате анализа проб получаем профиль изменения концентрации легколетучего компонента по высоте колонны. По профилю рассчитывают коэффициент массопередачи в бинарной смеси как функцию концентрации.

Уравнение массопередачи по высоте зоны контакта dh имеет вид

$$dG = K_{0y} F (y^* - y) dh, \quad (2.113)$$

где dG — количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую, кмоль/ч; K_{0y} — коэффициент массопередачи; F — площадь сечения колонны, м²; y, y^* — содержание пара, текущее и равновесное.

Учитывая, что $dG = G dy$, и полагая K_{0y} постоянным на участке h , после интегрирования уравнения (2.113) получаем

$$K_{0y} = \frac{G}{Fh} \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y^* - y}.$$

Если равновесная кривая в пределах концентраций $(y_k - y_n)$ — прямая линия, то движущая сила процесса выражается как средняя логарифмическая между начальной и конечной разностями концентраций:

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{\Delta y_k - \Delta y_n}{\ln(\Delta y_k / \Delta y_n)},$$

где

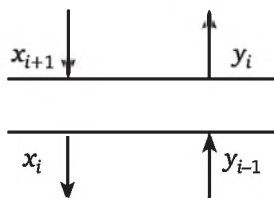
$$\Delta y_k = y_k^* - y_k = y^*(x_k) - y_k, \Delta y_n = y_n^* - y_n = y^*(x_n) - y_n.$$

Тогда получаем, что

$$K_{0y} = G / Fh \Delta y_{\text{ср}}.$$

По уравнению (2.114) рассчитывают K_{0y} для всех участков колонны. Причем для i -го участка структура потоков пара и жидкости имеет вид





где x_{i+1} , x_i — мольные доли легкого компонента в жидкости, поступающей и покидающей i -й участок соответственно; y_{i-1} , y_i — содержание пара, поступающего и покидающего соответственно i -й участок.

Количество вещества G , передаваемого из фазы в фазу, на i -м участке колонны равно:

$$G = V(y_{i-1} - y_i),$$

где V — поток вещества в колонне, кмоль/ч.

Получив зависимости $K_{Oy} = f(h)$ и зная профиль содержаний по высоте $y = f(h)$, рассчитывают зависимость коэффициента массопередачи от содержания (табл. 2.4).

2.5. Лабораторная работа по определению коэффициентов массопередачи в тройной смеси

Цель работы. Освоение методики расчета коэффициентов массопередачи в многокомпонентной смеси.

Описание, пуск и выключение установки см. параграф 2.4.

Методика исследования

Проводится эксперимент по ректификации тройной смеси ацетон — этанол — вода, а также соответствующих бинарных смесей: ацетон — вода, этанол — вода, ацетон — этанол. Получают профили изменения концентраций компонентов по высоте колонны; на основе данных по разделению бинарных смесей определяют коэффициенты массопередачи в бинарных смесях $K_{ав}$, $K_{эв}$, $K_{эа}$.

По уравнению (2.57) вычисляют матрицу $[K_{Oy}]$ и решают систему уравнений, описывающую процесс ректификации в насадочной колонне. Получают профили изменения концентраций компонентов тройной смеси ацетон — этанол — вода по высоте колонны; сравнивают их с экспериментальными и делают выводы.

Порядок выполнения эксперимента

1. В соответствии с методикой работы 2.4 провести эксперимент по ректификации трех бинарных смесей: ацетон — вода, этанол — вода и ацетон — этанол, а также тройной смеси ацетон — этанол — вода.

2. Получить три зависимости бинарных коэффициентов массопередачи от состава $K_{ij}(y)$.



3. Используя описание процесса ректификации тройной смеси в насадочной колонне по модели идеального вытеснения:

$$Vd\bar{y} / dh = F[\hat{K}_{0y}](\bar{y}^* - \bar{y}),$$

$$Vd\bar{x} / dh = F[\hat{K}_{0y}](\bar{y}^* - \bar{y}),$$

$$\bar{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_M \end{pmatrix}, \bar{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_M \end{pmatrix},$$

рассчитать профили изменения концентраций компонентов по колонне для установившегося режима работы. Здесь M — число компонентов в смеси; h — текущая высота колонны, м; \bar{y}, \bar{x} — векторы концентраций в паре и жидкости соответственно, мол. доли; V, L — потоки пара и жидкости, кмоль/час; F — площадь сечения аппарата, м².

На каждом шаге интегрирования рассчитать матрицу коэффициентов массопередачи $[\hat{K}_{0y}]$, соответствующую составу смеси в данном сечении колонны, по методу, изложенному в разд. 2.3.

4. Сравнить рассчитанные и экспериментально полученные профили концентраций по высоте насадочной колонны.

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать профили концентраций в насадочной колонне при ректификации тройной смеси на основе численного интегрирования дифференциальных уравнений по методу Рунге — Кутта.

2. Построить расчетные и экспериментальные профили концентраций и сравнить результаты. В качестве примера в табл. 2.5 приведены экспериментально полученные распределения концентраций при ректификации двух бинарных смесей.

Таблица 2.5

Экспериментальные данные распределения содержания (в масс. долях) количеств бинарных смесей по высоте колонны при ректификации

Смесь ацетон — вода				Смесь ацетон — этанол			
Режим 1 Ротаметр 31 дел.		Режим 2 Ротаметр 53 дел.		Режим 1 Ротаметр 41 дел.		Режим 2 Ротаметр 27 дел.	
Ацетон	Вода	Ацетон	Вода	Ацетон	Этанол	Ацетон	Этанол
0,1000	0,9000	0,0000	1,0000	0,0350	0,9650	0,0580	0,9420
0,2200	0,7800	0,0200	0,9800	0,0510	0,9490	0,0680	0,9320
0,5500	0,4500	0,1750	0,8250	0,0470	0,9530	0,0850	0,9150
0,5900	0,4100	0,1900	0,8100	0,0530	0,9470	0,1050	0,8950
0,7500	0,2500	0,7500	0,2500	0,0680	0,9320	0,1380	0,8620
0,7900	0,2100	0,8300	0,1700	0,0850	0,9150	0,1930	0,8070
0,8500	0,1500	0,8600	0,1400	0,1540	0,8460	0,2590	0,7410



Смесь ацетон — вода				Смесь ацетон — этанол			
Режим 1 Ротаметр 31 дел.		Режим 2 Ротаметр 53 дел.		Режим 1 Ротаметр 41 дел.		Режим 2 Ротаметр 27 дел.	
0,9000	0,1000	0,9100	0,0900	0,2060	0,7940	0,3610	0,6390
0,9250	0,0750	0,9400	0,0600	0,2040	0,7960	0,3800	0,6200
0,9400	0,0600	0,9600	0,0400	0,2030	0,7950	0,5380	0,4620
0,9500	0,0500	0,9700	0,0300	0,2370	0,7630	0,5370	0,4630
0,9700	0,0300	0,9700	0,0300	0,3900	0,6100	0,5760	0,4240
0,9750	0,0250	0,9750	0,0250	0,4520	0,5430	0,7010	0,2990

2.6. Лабораторная работа по экспериментальному исследованию фазового равновесия в системе пар — жидкость

Цель работы. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в многокомпонентных смесях.

Описание установки

Установка изображена на рис. 2.11.

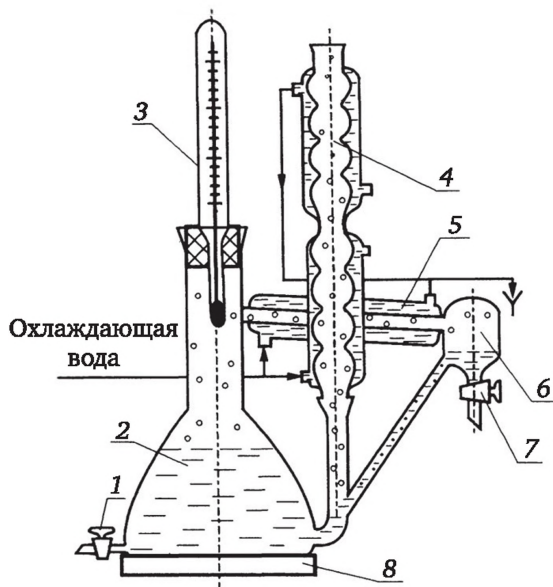


Рис. 2.11. Установка для исследования фазового равновесия в системе пар — жидкость:

- 1 — кран для отбора жидкой фазы; 2 — колба с исходной смесью; 3 — термометр;
 4 — обратный холодильник; 5 — конденсатор паров; 6 — сборник конденсата;
 7 — кран для отбора конденсата; 8 — плитка



Методика исследования

После включения установки добиваются установления равновесия в парожидкостной системе. Затем отбирают пробы фаз и анализируют их состав. Для оценки точности эксперимента пробы жидкости и пара отбирают несколько раз. Одновременно фиксируют температуру равновесной системы. Полученные составы сравнивают с литературными данными и делают выводы.

Порядок выполнения эксперимента

1. Залить исходную смесь в установку (50—150 мл).
2. Включить подачу охлаждающей воды в холодильники.
3. Включить подогрев исходной смеси.
4. После закипания смеси (около 20 мин) дать время для установления равновесия в системе (около 15 мин).
5. Отобрать в бюксы пробы жидкости и пара (конденсата). Повторить отбор проб 2—3 раза с интервалом 2—5 мин для оценки точности эксперимента.
6. Изменить состав исходной загрузки. Для этого: а) выключить подогрев установки; б) дождаться конца кипения; в) добавить порцию одного из компонентов смеси.
7. Включить подогрев установки, дождаться начала кипения и установления равновесия.
8. Отобрать в бюксы пробу жидкости и пара (конденсата).
9. Отключить установку, выключив подогрев смеси и подачу воды.
10. Провести анализ состава проб на хроматографе (см. параграф 2.4).

Анализ и обработка результатов эксперимента

См. параграф 2.4.

2.7. Лабораторная работа по расчету на ЭВМ равновесия в тройной смеси по модели Вильсона

Цель работы. Научиться использовать термодинамические модели для предсказания равновесий в многокомпонентных смесях.

Описание установки

См. параграф 2.6.

Методика исследования

Выполняют эксперимент по определению равновесных составов в тройной смеси.

Далее на основе модели Вильсона рассчитывают составы равновесного пара и температуры кипения в тройной смеси ацетон — этанол — вода. Сравнивают рассчитанные значения с соответствующими экспериментальными величинами, полученными для тройной смеси в соответствии с методикой параграфа 2.6, и делают выводы.



Порядок выполнения эксперимента

1. На экспериментальной установке, описанной в параграфе 2.6, измерить равновесные составы паровой и жидкой фаз, а также температуры кипения для трех-четырех различных составов исходной смеси.
2. По алгоритму расчета равновесия жидкость — пар с использованием модели Вильсона (см. п. 2.2.2) составить программу и провести расчет равновесных составов пара и температур кипения в тройной смеси ацетон — этанол — вода.
3. Сравнить экспериментальные и расчетные данные и сделать выводы.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Определение составов равновесных паровой и жидкой фаз проводить на хроматографе в соответствии с методикой параграфа 2.4.

При расчете равновесных составов по модели Вильсона принять следующие значения параметров модели $\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ (кал/моль) для изучаемой тройной смеси ацетон (а) — этанол (э) — вода (в):

$$\Delta\lambda_{аз} = -226,89; \Delta\lambda_{эа} = 704,87; \Delta\lambda_{ва} = 1722,10;$$

$$\Delta\lambda_{ав} = 180,31; \Delta\lambda_{эв} = 99,76; \Delta\lambda_{вэ} = 1074,66.$$

Коэффициенты в эмпирическом уравнении для давления паров $P_i^{(0)}(T)$ чистых компонентов следующие:

ацетон

$$C_1 = +0,3461207 \cdot 10^2, C_2 = -0,4873446 \cdot 10^4, C_3 = -0,3249502 \cdot 10^{-8}, \\ C_4 = -3,42200;$$

этанол

$$C_1 = 0,5070924 \cdot 10^2, C_2 = -0,6784604 \cdot 10^4, C_3 = -0,1042392 \cdot 10^{-8}, \\ C_4 = -5,360000;$$

вода

$$C_1 = +0,3079802 \cdot 10^2, C_2 = -0,5966069 \cdot 10^4, C_3 = +0,1030134 \cdot 10^{-8}, \\ C_4 = -2,500000.$$

Мольные объемы компонентов: $v_э = 49,6 \text{ см}^3/\text{г}$, $v_в = 18,7 \text{ см}^3/\text{г}$, $v_а = 104,0 \text{ см}^3/\text{г}$.



Глава 3

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ

3.1. Общая характеристика и основные уравнения процесса абсорбции

Абсорбция — процесс поглощения газов жидкостями (абсорбент), использующийся для разделения газовых смесей или получения растворов.

Процесс абсорбции в промышленности проводят в аппаратах колонного типа. Принципиальная схема противоточного процесса с указанием основных потоков газа и жидкости приведена на рис. 3.1.

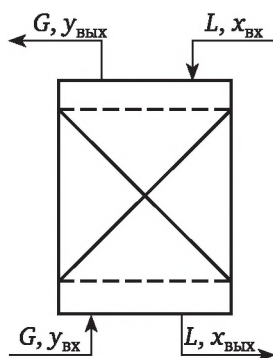


Рис. 3.1. Схема процесса абсорбции (G и L — соответственно потоки газовой и жидкой фаз)

Основными уравнениями процесса абсорбции являются уравнения материальных балансов, уравнения фазового равновесия и кинетики массопередачи.

Уравнения материального баланса имеют вид

$$Ldx = -Gdy,$$

где L, G — потоки жидкой и газовой фаз, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; x, y — концентрации жидкой и газовой фаз, $\text{кг}/\text{кг}$.



Равновесная зависимость, помеченная звездочкой, лежащая в основе процесса, определяется термодинамическими свойствами системы, составом, давлением и температурой фаз и в идеальном случае подчиняется закону Генри: растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению, т. е.

$$P^* = K(T)x,$$

где K — константа Генри; x — мольная доля газа в растворе.

Уравнения для скорости процесса при идеальном вытеснении фаз:

$$Ldx / dz = K_{0x}(x^* - x), -Gdy / dz = K_{0y}(y^* - y),$$

где K_{0x} , K_{0y} — коэффициенты массопередачи, отнесенные к движущей силе жидкой и газовой фаз, кг/[$(\text{м}^3 \cdot \text{ч})\text{кг}/\text{кг}$]; x , y , x^* , y^* — концентрации компонента в жидкой и газовой фазах и равновесные концентрации, кг/кг.

Гидродинамический режим в насадочной колонне определяется скоростью движения взаимодействующих фаз:

пленочный режим

$$\omega_r / \omega_{\text{инв}} < 0,45,$$

промежуточный режим

$$0,45 < \omega_r / \omega_{\text{инв}} < 0,85,$$

турбулентный режим

$$0,85 < \omega_r / \omega_{\text{инв}} < 1,0,$$

режим эмульгирования

$$1,0 < \omega_r / \omega_{\text{инв}} < 1,2.$$

Переход от одного режима в другой вызывает изменение количества жидкости, удерживаемой в аппарате (удерживающей способности), степени продольного перемешивания, скорости массопередачи. При этом изменяются статические и динамические характеристики насадочного абсорбера.

Скорость газа в точке инверсии (изменение режима) определяют из уравнения

$$\lg \left(\omega_{\text{инв}}^2 \frac{a}{g F_c^3} \frac{\gamma_r}{\gamma_{\text{ж}}} \mu_{\text{ж}}^{0,16} \right) = 0,022 - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_{\text{ж}}} \right)^{1/8},$$

где $\omega_{\text{инв}}$ — линейная скорость газа в точке инверсии, м/с; a — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; F_c — свободное сечение (свободный объем насадки), $\text{м}^2/\text{м}^2$ ($\text{м}^3/\text{м}^3$); g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$; γ_r , $\gamma_{\text{ж}}$ — удельные веса газа и жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$.



Экспериментально переход из одного режима в другой можно оценить по изменению перепада давления в колонне при увеличении нагрузки по газу. Изменению режима соответствует излом на линиях зависимости перепада давления от скорости газа, отнесенной к полному сечению аппарата.

Перепад давления является технологическим параметром, однозначно характеризующим гидродинамический режим процесса, и определяется выражением

$$\left(\frac{\Delta P}{l}\right)_{\text{г-ж}} = \left(\frac{\Delta P}{l}\right)_{\text{г}} \left[1 + \beta \left(\frac{L}{G}\right)^{0,405} \left(\frac{\gamma_{\text{г}}}{\gamma_{\text{ж}}}\right)^{0,225} \left(\frac{\mu_{\text{ж}}}{\mu_{\text{г}}}\right)^{0,045} \right],$$

где $(\Delta P/l)_{\text{г-ж}}$ — перепад давления на единицу длины насадки газожидкостной системы, мм вод. ст/м; $(\Delta P/l)_{\text{г}}$ — перепад давления на единицу длины насадки однофазной газовой системы, мм вод. ст/м.

При этом

$$\left(\frac{\Delta P}{l}\right)_{\text{г}} = 0,245 \frac{\omega_{\text{г}}^{1,8} \gamma_{\text{г}}^{0,8} a^{1,2} \mu_{\text{г}}^{0,2}}{F_{\text{с}}^3} 9,81 \cdot 10^{-3},$$

$$\beta = \exp \left(3 \frac{\omega_{\text{г}}}{\omega_{\text{г, инв}}} - 0,853 \right) - 0,175.$$

В зависимости от гидродинамики и наличия продольного перемешивания для описания процесса абсорбции используют несколько типовых идеализированных моделей — модель идеального вытеснения, модель полного перемешивания (идеального смешения), диффузионную модель, ячеечную модель и комбинированную модель.

Для моделирования процесса абсорбции в насадочной колонне для целей управления наиболее приемлемой представляется ячеечная модель, которая позволяет учесть изменение степени продольного перемешивания по высоте насадки. При этом дискретная структура модели позволяет легко ввести дополнительные перекрестные и обратные связи между ячейками, а блочная структура модели — использовать при решении аппарат блок-алгебры.

Продольное перемешивание является одним из основных факторов, определяющих динамические свойства насадочных аппаратов. Степень его влияния зависит от гидродинамического режима, и в ячеечной модели оценивается числом ячеек полного перемешивания.

3.2. Математическое описание адсорбции в статике

3.2.1. Модель идеального вытеснения по жидкости и газу

Расчетная схема модели приведена на рис. 3.2.



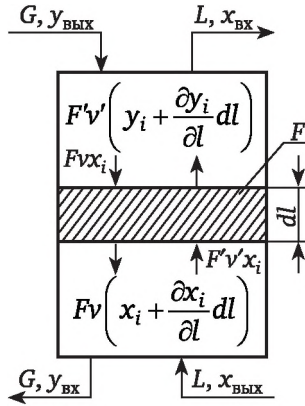


Рис. 3.2. Схема модели идеального вытеснения (F, F' — площадь сечения потока жидкости, газа, м^2 ; v, v' — линейная скорость жидкости, газа, м/ч ; x_i, y_i — текущие содержания i -го компонента в жидкости, газе, мол. доли; L, G — объемный расход жидкости, газа, $\text{м}^3/\text{ч}$)

Математическое описание модели получено на основе уравнений материальных балансов с учетом гидродинамической структуры потоков в насадке.

Основные допущения следующие.

1. Принимается одна из следующих идеализированных моделей гидродинамики: идеального вытеснения или ячеечная.

2. Коэффициент массопередачи постоянен по высоте колонны.

Уравнения процесса, составленные для элемента колонны в соответствии с рис. 3.2, имеют вид

$$\begin{aligned} \left(x_{\text{вых}} - \frac{y_{\text{вых}}}{m} \right) - \left(x_{\text{вх}} - \frac{y_{\text{вх}}}{m} \right) \exp(-K_{0y} \tau' \lambda) &= 0, \\ (m x_{\text{вых}} - y_{\text{вх}}) - (m x_{\text{вх}} - y_{\text{вых}}) \exp(K_{0y} \tau') &= 0, \\ \lambda &= mG / L; \tau' = V / G, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где V — объем элемента Fdl , м^3 .

Граничные условия:

$$z = 1, y_i = y_{\text{вых}}, z = 0, x_i = x_{\text{вх}}. \quad (3.2)$$

Аналитическое решение этой системы уравнений с граничными условиями дает следующие выражения для расчета профилей концентраций газа и жидкости по высоте колонны:

$$\begin{aligned} y_{\text{вых}} &= \frac{y_{\text{вх}} - m x_{\text{вх}} \{ \exp(-K_{0y} \tau' \lambda) - \exp[K_{0y} \tau' (1 - \lambda)] \}}{1 - \exp(-K_{0y} \tau' \lambda) + \exp[K_{0y} \tau' (1 - \lambda)]}, \\ x_{\text{вых}} &= \frac{y_{\text{вх}} [1 - \exp(-K_{0y} \tau')] + m x_{\text{вх}} \exp K_{0y} \tau' (1 - \lambda)}{m [1 - \exp(-K_{0y} \tau' \lambda) + \exp K_{0y} \tau' (1 - \lambda)]}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

На рис. 3.3 приведена диаграмма равновесной и рабочей линий для определения кинетики — локального КПД массопередачи — (η_{0y} , η_{0x}) при абсорбции.

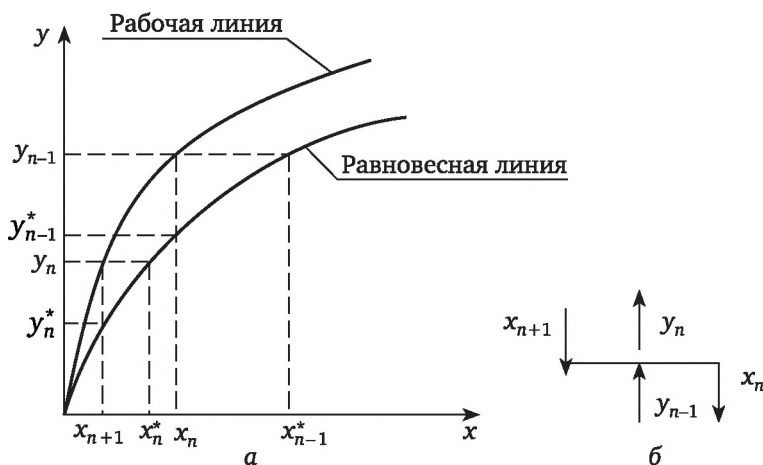


Рис. 3.3. К определению локального КПД (η_{0y} , η_{0x}) при абсорбции:

$$\eta_{0y} = \frac{y_{n-1} - y_n}{y_{n-1} - y_n^*}, \quad \eta_{0x} = \frac{x_n - x_{n+1}}{x_n^* - x_{n+1}}; \quad a — \text{зависимость } y^* = f(x);$$

б — направления потоков фаз на n -м элементе

3.2.2. Различное сочетание типовых моделей по газу и жидкости

Схема для расчета по ячейечной модели приведена на рис. 3.4.

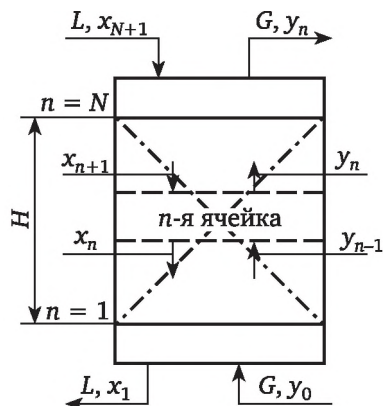


Рис. 3.4. Схема ячейечной модели

Уравнения процесса, составленные для n -й ячейки абсорбционной колонны, имеют вид

$$\begin{aligned} Lx_{n+1} - Lx_n + K_{0y}H(y_n - y_n^*) &= 0, \\ Gy_{n+1} - Gy_n - K_{0y}H(y_n - y_n^*) &= 0, \quad y_n^* = f(x_{n+1}), \end{aligned} \quad (3.4)$$

где H — высота ячейки полного перемешивания, м.

Граничные условия:

$$z = 0, y = y_0, z = 1, x = x_{N+1},$$

Для линейной равновесной зависимости ($y_n^* = mx_n + 1$) профиль концентраций определяют из решения системы алгебраических уравнений вида

$$\begin{vmatrix} -A_{y_1} & 0 & 0 & K & \cdots & -B_{y_N} \\ C_{y_1} & -A_{y_2} & 0 & K & \cdots & -B_{y_N} \\ 0 & C_{y_2} & -A_{y_3} & K & \cdots & -B_{y_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & C_{y_{n-1}} & -(A+B)_{y_N} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -C \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix}, \quad (3.5)$$

где $A = G + K_{0y}H$, $B = K_{0y}H_m G/L$; $C = G + B$.

В табл. 3.1 приведены уравнения связи для разных типовых математических моделей по жидкости и газу, а также зависимости между локальными КПД по газу η_{0y} , жидкости η_{0y} и объемными коэффициентами массопередачи K_{0x} , K_{0y} .

В зависимости от степени продольного перемешивания в аппарате объемный коэффициент массопередачи изменяет свое значение. Определение коэффициента массопередачи по среднелогарифмической движущей силе справедливо только в том случае, если имеет место режим идеального вытеснения, т. е. число ячеек $n \rightarrow \infty$. В этом случае объемный коэффициент массопередачи определяют из следующего выражения:

$$G(y_{\text{вх}} - y_{\text{вых}}) = K_{0y} \frac{(y_{\text{вх}} - y^*) - (y_{\text{вых}} - y^*)}{2,3 \lg \frac{y_{\text{вх}} - y^*}{y_{\text{вых}} - y^*}} l,$$

где l — длина аппарата.

Другим предельным случаем является режим полного перемешивания, когда $n = 1$. Здесь коэффициент массопередачи находят из соотношения

$$K_{0y} = \frac{LG(1-\alpha)}{\alpha LH - H G m (1-\alpha)},$$

где H — высота ячейки полного перемешивания; α — тангенс угла наклона статической характеристики $y_{\text{вых}} = f(y_{\text{вх}})$.

Если $1 < n < \infty$, то K_{0y} можно определить из статической характеристики ячейечной модели, которая получается при подстановке оператора Лапласа $p = 0$ в выражение передаточной функции ячейечной модели (табл. 3.2). Тогда статическая характеристика выражается полиномом n -й степени относительно коэффициента массопередачи:

$$A(n)K_{0y}^n + B(n)K_{0y}^{n-1} + \dots + E(n)K_{0y} + F(n) = 0. \quad (3.6)$$



Таблица 3.1

№ п/п		Уравнения связи			
Тип модели					
жид- кость	газ	$x_{\text{вых}}$	$y_{\text{вых}}$	$\eta_{\text{жж}}$	$\eta_{\text{жг}}$
1	Пол- ное пере- мешива- ние	$\frac{(1 + K_{0x} \tau / \lambda) x_{\text{вх}} + (K_{0x} \tau / m) y_{\text{вх}}}{1 + K_{0x} \tau + K_{0x} \tau / \lambda}$ $\frac{x_{\text{вх}} + (G / L) K_{0x} \tau y_{\text{вх}}}{1 + K_{0x} \tau \lambda}$	$\frac{(L / G) K_{0x} \tau x_{\text{вх}} + (1 + K_{0x} \tau) y_{\text{вх}}}{1 + K_{0x} \tau + K_{0x} \tau / \lambda}$ $\frac{K_{0x} \tau' m x_{\text{вх}} + (1 - K_{0x} \tau' + K_{0x} \tau' \lambda)}{1 + K_{0x} \tau \lambda}$	$\frac{K_{0x} \tau}{\lambda + K_{0x} \tau}$ $\frac{K_{0x} \tau'}{K_{0x} \tau'}$	$\frac{K_{0x} \tau}{1 + K_{0x} \tau}$ $\frac{\lambda K_{0x} \tau'}{1 + K_{0x} \tau' \lambda - K_{0x} \tau'}$
2	Иде- альное вытес- нение	$\frac{m(1 + K_{0x} \tau / \lambda) x_{\text{вх}} - [1 - \exp(K_{0x} \tau)] y_{\text{вх}}}{(L / G) K_{0x} \tau + m \exp(K_{0x} \tau)}$ $\frac{x_{\text{вх}} - [1 - \exp(K_{0x} \tau \lambda)] (y_{\text{вх}} / m)}{\exp(K_{0x} \tau \lambda)}$	$\frac{m[(L / G) K_{0x} \tau x_{\text{вх}} + \exp(K_{0x} \tau) y_{\text{вх}}]}{(L / G) K_{0x} \tau + m \exp(K_{0x} \tau)}$ $\frac{K_{0x} \tau' m x_{\text{вх}} + [\exp(K_{0x} \tau \lambda) - K_{0x} \tau'] y_{\text{вх}}}{\exp(K_{0x} \tau \lambda)}$	$\frac{K_{0x} \tau}{\lambda + K_{0x} \tau}$ $\frac{K_{0x} \tau'}{K_{0x} \tau'}$	$\frac{\exp(K_{0x} \tau) - 1}{\exp(K_{0x} \tau)}$ $\frac{\exp(K_{0x} \tau \lambda) - 1}{\exp(K_{0x} \tau \lambda) - K_{0x} \tau'}$
3	Диф- фузи- онная мо- дель	$\frac{m(1 + K_{0x} \tau / \lambda) x_{\text{вх}} - [1 - T_1] y_{\text{вх}}}{(L / G) K_{0x} \tau + m T_1}$ $\frac{x_{\text{вх}} - (1 - T_2) (y_{\text{вх}} / m)}{T_2}$	$\frac{m[(L / G) K_{0x} \tau x_{\text{вх}} + T_1 y_{\text{вх}}]}{(L / G) K_{0x} \tau + m T_1}$ $\frac{K_{0x} \tau' m x_{\text{вх}} + (T_2 - K_{0x} \tau') y_{\text{вх}}}{T_2'}$	$\frac{K_{0x} \tau}{\lambda + K_{0x} \tau}$ $\frac{K_{0x} \tau'}{K_{0x} \tau'}$	$\frac{T_1 - 1}{T_2 - 1}$ $\frac{T_2 - 1}{T_2 - K_{0y} \tau'}$
4	Иде- альное вытес- нение	$\frac{x_{\text{вх}} + (G / L) K_{0x} \tau y_{\text{вх}}}{1 + K_{0x} \tau \lambda}$	$\frac{[1 + K_{0x} \tau \lambda \exp(K_{0x} \tau') y_{\text{вх}} - m x_{\text{вх}} [1 - \exp(K_{0x} \tau')]]}{(1 + K_{0x} \tau \lambda) \exp(K_{0x} \tau')}$	$1 - \frac{K_{0x} \tau \lambda \exp(K_{0x} \tau')}{1 + K_{0x} \tau \lambda - \exp(K_{0x} \tau')}$	$\frac{K_{0x} \tau \lambda \exp(K_{0x} \tau')}{1 + K_{0x} \tau \lambda - \exp(K_{0x} \tau')}$

где $T_i = \frac{(\alpha_i + \text{Pe}) e^{\alpha_i} + \alpha_i \exp[-(\alpha_i + \text{Pe})]}{2\alpha_i + \text{Pe}}, i = 1, 2; \alpha_1 = \frac{\text{Pe}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{K_{0x} \tau}{\text{Pe}}} - 1 \right), \alpha_2 = \frac{\text{Pe}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{K_{0x} \tau \lambda}{\text{Pe}}} - 1 \right), \tau = V / L, \tau' = V / G.$



Решение алгебраического уравнения n -го порядка дает нам n корней, из которых n_1 — число вещественных корней, n_2 — число мнимых корней. Мнимые корни не имеют физического смысла и поэтому не рассматриваются. Значения вещественных корней лежат в пределах

$$K_{0y \min} < K_{0y} < K_{0y \max},$$

где $K_{0y \min}$ соответствует режиму идеального вытеснения, а $K_{0y \max}$ — режиму полного перемешивания.

Определенному числу ячеек соответствует единственное значение коэффициента массопередачи.

Решение уравнения (3.6) на ЭВМ позволяет получить зависимость объемного коэффициента массопередачи от числа ячеек при заданной степени разделения.

3.3. Математическое описание абсорбции в динамике

Основные допущения

При математическом описании динамики процесса абсорбции, дополнительно к допущениям параграфа 3.2, принимают следующие:

рассматриваются малые отклонения параметров от установившегося состояния системы;

коэффициенты математических моделей не изменяются в переходном режиме.

Динамическая модель процесса абсорбции включает в себя восемь передаточных функций (рис. 3.5).

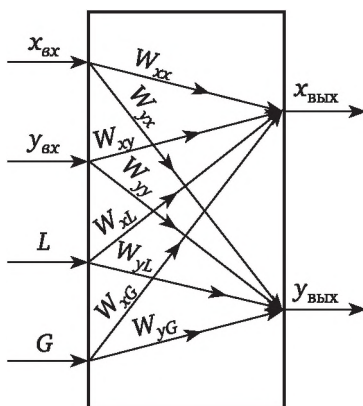


Рис. 3.5. Схема динамических связей в процессе абсорбции

3.3.1. Модель идеального вытеснения фаз

Уравнения материального баланса, составленные для элемента dz колонны, имеют вид



$$\begin{cases} L \frac{\partial x}{\partial z} + K_{0y}(y - y^*) = h_{ж} \frac{\partial x}{\partial \tau}, \\ G \frac{\partial y}{\partial z} - K_{0y}(y - y^*) = h_{г} \frac{\partial y}{\partial \tau}, \\ y^* = f(x), \end{cases} \quad (3.7)$$

где h — удерживающая способность насадки, кг/м³; τ — время, ч.

Начальные и граничные условия:

$$\begin{cases} \tau = 0, y = y_0(z), x = x_0(z), \\ \tau = 0, y = y_0(0, \tau), \\ \tau = Z, x = x_0(Z, \tau), \end{cases} \quad (3.8)$$

где z, Z — текущее значение высоты насадочного слоя и общая высота; x_0, y_0 — начальные содержания жидкости, газа.

Преобразованная по Лапласу (p — оператор Лапласа) система уравнений (3.7) с граничными условиями (3.8) и линейной равновесной зависимостью имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial x(p)}{\partial z} + N \exp(-A) \beta_{ж} + \alpha_y(p) - (t_1 p + \alpha_1) x(p) = 0, \\ \frac{\partial y(p)}{\partial z} + N \exp(-A) \beta_{г} + \alpha_2 x(p) - (t_2 p + \alpha_2) y(p) = 0, \end{cases} \quad (3.9)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{K_{0y}Z}{L}, \alpha_2 = \frac{K_{0y}mZ}{G}, t_1 = \frac{h_{ж}Z}{L}, t_2 = \frac{h_{г}Z}{G}, \\ N &= \frac{(1 - A/\alpha_2)A}{m[\exp(-A)(1 - A/\alpha_2) - 1]} y_0, A = \alpha_1 - \alpha_2, z = z/Z, \\ M &= \frac{A}{\exp(-A)(1 - A/\alpha_2) - 1} y_0, \beta_{ж} = \frac{\Delta L}{L}, \beta_{г} = \frac{\Delta G}{G}. \end{aligned}$$

Передаточные функции W и коэффициенты усиления K модели идеального вытеснения для насадочного абсорбера при воздействиях по составам и потокам фаз на входе в колонну приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Передаточные функции насадочного абсорбера в модели идеального вытеснения

$W_{xx}(p) = \frac{A}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \times$ $\times \frac{\sqrt{f(p)} e^{\bar{g}(p)}}{g(p) - \bar{g}(p) e^{-\sqrt{f(p)}}} \exp[-T_1(p)]$	$W_{yy}(p) = \frac{A e^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \times$ $\times \frac{\sqrt{f(p)} e^{\bar{g}(p)}}{g(p) - \bar{g}(p) e^{-\sqrt{f(p)}}} \exp[-T_2(p)]$
$W_{yx}(p) = K_2 \alpha_2 \frac{1 - e^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \frac{1 - e^{-\sqrt{f(p)}}}{g(p) - \bar{g}(p) e^{-\sqrt{f(p)}}}$	$W_{xy}(p) = K_1 \alpha_1 \frac{1 - e^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \frac{1 - e^{-\sqrt{f(p)}}}{g(p) - \bar{g}(p) e^{-\sqrt{f(p)}}}$



$W_{xG}(p) = -\frac{M^2}{A} \left[\frac{1 - e^{-A}(1-A)}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \right] \times$ $\times \alpha_1 \frac{\{[T_1(p) + A]W_{xy}(p) - K_1[1 - e^{-A}W_{xx}(p)]\}}{[g(p) - T_2(p) + A][g(p) - T_1(p) - A]}$	$W_{xL}(p) = -\frac{N^2}{A} \left[\frac{1 - e^{-A}(\alpha_2 + \alpha_1)}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \right] \times$ $\times \frac{\{K_2W_{xy}(p) - [T_2(p) - A][1 - e^{-A}W_{xx}(p)]\}}{[g(p) - T_2(p) + A][g(p) - T_1(p) - A]}$
$W_{yG}(p) = -\frac{M^2}{A} \left[\frac{\alpha_2 A - \alpha_1(1 - e^{-A})}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \right] \times$ $\times \frac{\{K_1W_{yx}(p) - [T_1(p) + A][1 - e^{-A}W_{yy}(p)]\}}{[g(p) - T_2(p) + A][g(p) - T_1(p) - A]} \times$ $\times e^{-2A}$	$W_{yL}(p) = -\frac{N^2}{A} \left[\frac{\alpha_2(A - 1 + e^{-A})}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}} \right] \times$ $\times \frac{\{[T_2(p) - A]W_{yx}(p) - K_2[1 - e^{-A}W_{yy}(p)]\}}{[g(p) - T_2(p) + A][g(p) - T_1(p) - A]} \times$ $\times e^{-2A}$
<p>где $f(p) = [T_1(p) + T_2(p)]^2 - 4K_1K_2$; $T_1(p) = t_1p + \alpha_1$; $T_2(p) = t_2p + \alpha_2$; $K_1 = \frac{K_{0y}Z}{L} = \alpha_1$;</p> <p>$K_2 = \frac{K_{0y}mZ}{G} = \alpha_2$; $g(p) = \frac{1}{2}[T_2(p) + T_1(p) + \sqrt{f(p)}]$; $\bar{g}(p) = \frac{1}{2}[T_2(p) + T_1(p) + \sqrt{f(p)}]$</p>	

3.3.2. Ячеечная модель по жидкости и газу

В данной модели динамических режимов процесса абсорбции наряду с неравномерностью скоростей движения потоков по высоте аппарата учитывается дополнительно наличие застойных зон в насадке и влияние их на характеристики процесса.

При этом предполагается, что скорость обмена газа с основным потоком жидкости и застойными зонами одинакова, а объем застойных зон равен статической удерживающей способности насадки $h_{ст}$.

Уравнения материального баланса, составленные для n -й ячейки с учетом застойных зон в насадке и преобразованные по Лапласу, имеют вид

$$\begin{cases} L[x_{n+1}(p) - x_n(p)] + [x_{n+1} - x_n]\Delta L + K_{0y}H[y_n(p) - y_n^*(p)] = h_{ж}Hpx_n(p), \\ G[y_{n-1}(p) - y_n(p)] + [y_{n-1} - y_n]\Delta G - K_{0y}H[y_n(p) - y_n^*(p)] - \\ - K_{0y}^1H[y_n(p) - y_{n3}^*] = h_rHpy_n(p), \\ K_{0y}^1H[y_n(p) - y_{n3}^*] = h_{ст}Hpx_{n3}(p) y_n = f(x_{n+1}), \end{cases} \quad (3.10)$$

где индекс n з — застойная зона n -й ячейки.

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad y = y_0(z), \quad x = x_0(z), \\ z = 0, \quad y = y_0(\tau), \\ z = Z, \quad x = x_{n+1}(\tau). \end{aligned}$$

Передаточные функции ячеечной модели получены из системы уравнений (3.10) в виде рекуррентных соотношений:



$$W_{yy}(p) = \frac{y_N(p)}{y_0(p)} = \left\{ \sum_{m=0}^{N/2} (-1)^m \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + t_1 p + 1} \right)^m \times \right. \\ \times \left(1 + 2\alpha_2 + t_2 p - \frac{\alpha_2}{t_3 p + 1} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + t_1 p + 1} \right)^{N-2m} \frac{(N-m)!}{m!(N-2m)!} + \\ \left. + \sum_{l=K+1}^{N-1/2} \left(\frac{1}{\alpha_1 + t_1 p + 1} \right)^l \left(1 + 2\alpha_2 + t_2 p - \frac{\alpha_2}{t_3 p + 1} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + t_1 p + 1} \right)^{N-K-1} \times \right. \\ \left. \times \frac{(N-1)!(l-1)!}{K!(N-K-l)!(K-1)!(l-K)!} \right\}^{-1},$$

$$W_{xx}(p) = \frac{x_1(p)}{x_{n=1}(p)} = \left\{ \sum_{m=0}^{N/2} (-1)^m \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + t_2 p + 1} \right)^m \times \right. \\ \times \left(1 + 2\alpha_1 + t_1 p - \frac{\alpha_1}{t_3 p + 1} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 + t_2 p + 1} \right)^{N-2m} \frac{(N-m)!}{m!(N-2m)!} + \\ \left. + \sum_{K=1}^{N-1} (-1)^K \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 + t_2 p + 1} \right)^K \sum_{i=K+1}^{N-K} \left(\frac{1}{\alpha_2 + t_2 p + 1} \right)^i \times \right. \\ \times \left(1 + 2\alpha_1 + t_1 p - \frac{\alpha_1}{t_3 p + 1} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 + t_2 p + 1} \right)^{N-K-l} \times \\ \left. \times \frac{(N-l)!(l-1)!}{K!(N-K-l)!(K-1)!(l-K)!} \right\}^{-1},$$

где $W(p)$ — передаточная функция; индексы yy и xx обозначают каналы воздействий; N — общее число ячеек полного перемешивания.

Величины $\alpha_1 = K_{0y}H/L$ и $\alpha_2 = K_{0y}Hm/G$ — безразмерные, а $t_1 = h_{ж}H/L$, $t_1 = h_{г}H/G$ и $t_3 = h_{ст}/K_{0y}m$ — постоянные времени ячейки полного перемешивания для жидкости, газа и застойной зоны.

Передаточные функции, описывающие связь между составами фаз на выходе колонны и изменениями нагрузок, выражаются через передаточные функции каналов концентраций табл. 3.3.

Таблица 3.3

Передаточные функции насадочного абсорбера на основе ячеечной модели

$W_{xx}(p) = \frac{L}{Z_1 \Psi_{N-1} - Z_2 \Psi_{N-2} - \dots - Z_{N-1} \Psi_1 - Z_N}$	$W_{yy}(p) = \frac{G}{F_1 V_{N-1} - F_2 V_{N-2} - \dots - F_{N-1} V_1 - F_N}$
$W_{yx}(p) = \frac{K_{0y} H_m}{G} W_{yy}(p) \times$ $\times \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{\alpha_1 + t_1 p + 1} \right)^j \frac{1}{W_{yy}^{N-j}(p)}$	$W_{xy}(p) = \frac{K_{0y} H}{L} W_{xx}(p) \times$ $\times \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{\alpha_2 + t_2 p + 1} \right)^j \frac{1}{W_{xx}^{N-j}(p)}$



$W_{xG}(p) = W_{xx}(p) \sum_{j=1}^N \theta_j \lambda_j$	$W_{xL}(p) = -\frac{1}{L} W_{xx}(p) [\beta_N + \psi_1 \beta_{N-1} + \dots + \psi_{N-1} \beta_1]$
$W_{yG}(p) = -\frac{1}{G} W_{yy}(p) \sum_{j=1}^N \lambda_j \frac{1}{W_{yy}^{N-j}(p)}$	$W_{yL}(p) = \frac{1}{W_{yy}(p)} \sum_{j=1}^N u_j \beta_j$
<p>где $\psi_1 = \frac{Z_1}{L}, \psi_2 = \frac{1}{L}(Z_1 \psi_1 - Z_2), \dots, \psi_N = \frac{1}{L}(Z_1 \psi_{N-1} - Z_2 \psi_{N-2} - \dots - Z_{N-1} \psi_1 - Z_N);$ $\lambda_j = y_{j+1} - y_j; \beta_j = x_{j+1} - x_j; \theta_1 = \frac{S_1}{L}, \theta_2 = \frac{Z_1 \theta_1 + S_2}{L}, \dots,$ $\theta_N = \frac{1}{L}(Z_1 \theta_{N-1} - Z_2 \theta_{N-2} - \dots - Z_{N-1} \theta_1 + S_N);$ $F_0 = \frac{L}{h_L H p + K_{0y} H m + L}, F_1 = G + K_{0y} H + h_G H h - \frac{K_{0y}^2 H^2 m}{h_L H p + K_{0y} H m} + L,$ $F_2 = \frac{K_{0y}^2 H^2 m}{h_L H p + K_{0y} H m + L} F_0, F_3 = \frac{K_{0y}^2 H^2 m}{h_L H p + K_{0y} H m + L} F_0^2, \dots, F_N = \frac{K_{0y}^2 H^2 m}{h_L H p + K_{0y} H m + L} F_0^{N-1};$ $V_1 = F_1 / G, V_2 = \frac{1}{G}(F_1 V_1 - F_2), V_3 = \frac{1}{G}(F_1 V_2 - F_2 V_1 - F_3), \dots,$ $V_N = \frac{1}{G}(F_1 V_{N-1} - F_2 V_{N-2} - \dots - F_{N-1} V - F_N);$ $R = G / (G + K_{0y} H + h_G H p); Q = K_{0y} H m / (G + K_{0y} H + h_G H p);$ $z_1 = 1 + K_{0y} H m - K_{0y} H Q + h_L H p, z_2 = R Q K_{0y} H, z_3 = R^2 Q K_{0y} H, \dots, z_N = R^{N-1} Q K_{0y} H;$ $S_1 = K_{0y} H / (G + K_{0y} H + h_G H p), S_2 = R S_1, S_3 = R^2 S_1, \dots, S_N = R^{N-1} S_1$</p>	

3.4. Приближенные передаточные функции насадочного абсорбера

Передаточные функции, полученные на основе моделей идеального вытеснения (см. табл. 3.2) и ячеечной модели (см. табл. 3.3), представляют собой сложные выражения, использование которых в инженерных расчетах затруднительно. В связи с этим возникает необходимость в получении приближенных передаточных функций насадочного абсорбера, которые позволяют проводить анализ нестационарных свойств насадочного абсорбера при изменении его конструктивных и технологических параметров еще на стадии проектирования.

Для построения приближенных функций используют метод аппроксимации сложных функций дробями Паде. В табл. 3.4 приведены приближенные передаточные функции модели идеального вытеснения.



Приближенные передаточные функции насадочного абсорбера в модели идеального вытеснения

$W_{xx}(p) = K_{xx} \frac{T_1(p)+1}{T_2(p)+1} \exp(-pt_1)$	$W_{yy}(p) = K_{yy} \frac{T_1(p)+1}{T_2(p)+1} \exp(-pt_2)$
$W_{yx}(p) = K_{yx} \frac{1}{T_3(p)+1}$	$W_{xy}(p) = K_{xy} \frac{1}{T_3(p)+1}$
$W_{xG}(p) = -\frac{M}{2\alpha_1^2} \times$ $\times \frac{(t_1p + \alpha_2)W_{xy}(p) - K_1[1 - e^{-A}W_{xx}(p)]}{T_4(p)^2 + T_5(p) + 1}$	$W_{xL}(p) = \frac{N}{2\alpha_1^2} \times$ $\times \frac{K_2W_{xy}(p) - (t_2p + \alpha_1)[1 - e^{-A}W_{xx}(p)]}{T_4(p)^2 + T_5(p) + 1}$
$W_{yG}(p) = -\frac{M}{2\alpha_1^2} \times$ $\times \frac{K_1W_{yx}(p) - (t_1p + \alpha_2)[1 - e^{-A}W_{yy}(p)]}{T_4(p)^2 + T_5(p) + 1}$	$W_{yL}(p) = \frac{N}{2\alpha_1^2} \times$ $\times \frac{(t_2p + \alpha_1)W_{yx}(p) - K_2[1 - e^{-A}W_{yy}(p)]}{T_4(p)^2 + T_5(p) + 1}$
<p>где $K_{xx} = \frac{A}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}}$; $K_{yy} = \frac{Ae^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}}$; $K_{yx} = \alpha_2 \frac{1 - e^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}}$; $K_{xy} = \alpha_1 \frac{1 - e^{-A}}{\alpha_2 - \alpha_1 e^{-A}}$;</p> <p>$T_1 = \frac{\alpha_1 K_{xx} e^{\alpha_1}}{1 - K_{xx} e^{\alpha_1}}$; $T_2 = 1/T_1$; $T_3 = \alpha_1 - \frac{1}{2} \left[t_1 + t_2 + \frac{(\alpha_2 + \alpha_1)(t_1 + t_2)}{A} \right] + \frac{(\alpha_2 + \alpha_1)(t_1 + t_2)}{A(1 - e^{-A})}$;</p> <p>$\alpha_1 = -\frac{1}{2} \left[t_1 + t_2 + \frac{(\alpha_2 + \alpha_1)(t_1 + t_2)}{A} \right] +$ $+ \frac{1}{2} K_{xx} \left[\frac{2\alpha_2(\alpha_2 + \alpha_1)(t_1 + t_2)}{(\alpha_2 - \alpha_1)A} + \frac{1}{A}(t_1 - t_2) - \frac{(\alpha_2 + \alpha_1)^2(t_1 + t_2)}{A^2} \right]$;</p> <p>$T_4 = t_1 t_2 / 2\alpha_1^2$; $T_5 = (2\alpha_1 t_2 + \alpha_1 t_1 - \alpha_2 t_2) / 2\alpha_1^2$</p>	

Методика расчета динамических характеристик насадочной абсорбционной колонны следующая.

Исходными данными для расчета являются геометрические размеры насадочной колонны и величины нагрузок по газу и жидкости. По этим данным определяют величины динамической и статической удерживающей способности по жидкой фазе. Затем определяют число ячеек и объемный коэффициент массопередачи. Для вычисленных значений α_1 , α_2 , t_1 , t_3 и N в таблицах инерционностей отыскивают соответствующие значения и по ним определяют коэффициенты передаточных функций.

Пример расчета передаточной функции насадочного абсорбера, применяемого для поглощения формальдегида в производстве формалина на Щекинском химическом комбинате.

Исходные данные: диаметр колонны $D_K = 1600$ мм; высота насадочного слоя $Z = 400$ мм; насадка — керамические кольца Рашига $25 \times 25 \times 2$ мм; нагрузка по жидкости $L = 2820$ кг/(м² · ч); нагрузка по газу $G = 20$ кг/(м² · ч).



Коэффициенты математической модели:

$$N=9, H=0,5 \text{ м}, h_{\text{ж}}=23,1 \text{ кг/м}^3, \\ h_{\text{ст}}=16,8 \text{ кг/м}^3, K_{0y}=3100 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot [\text{ч} \cdot (\text{кг} / \text{кг})]}.$$

Коэффициенты передаточной функции:

$$\alpha_1 = \frac{K_{0y}H}{L} = \frac{3100 \cdot 0,5}{2820} = 0,55; \quad \alpha_2 = \frac{K_{0y}Hm}{G} = \frac{3100 \cdot 0,5 \cdot 0,319}{520} = 0,95, \\ t_1 = \frac{h_{\text{ж}}H}{L} = \frac{23,1 \cdot 0,5}{2820} = 0,00451 / \text{ч}; \\ t_3 = \frac{h_{\text{ст}}}{K_{0y}m} = \frac{16,8}{3100 \cdot 0,319} = 0,00171 / \text{ч}.$$

Инерционности S нулевого, первого и второго порядков:

$$S_{0x}=0,2032, \quad S_{1x}=0,0241, \quad S_{2x}=0,00001.$$

Передаточная функция насадочного абсорбера имеет вид

$$W_{xx}(p) = \frac{S_0}{1 + \frac{S_1}{S} p \left[\left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 - \frac{S_2}{S_0} \right] p^2} = \frac{0,2032}{1 + 0,119p + 0,014p^2}.$$

3.5. Эмпирические зависимости параметров математических моделей

Величины, входящие в математическое описание насадочного абсорбера, могут быть найдены расчетным путем по эмпирическим зависимостям либо с помощью экспериментальных данных, полученных непосредственно на моделируемом объекте.

Сопоставление данных различных авторов, проводивших исследования в насадочных колоннах, позволяет рекомендовать следующие зависимости.

1. Удерживающая способность:

$$h_{\text{ж}} = 16,13 \left(\frac{\mu u^3 k}{\rho g^2} \right)^{1/2} (k d_3^3)^{-1/2}, \quad u = \frac{L}{3600 \cdot 10^3}, \quad h_{\text{ст}} = \frac{0,00038}{d},$$

где d, d_3 — диаметр насадки, эквивалентный диаметр насадки, мм; g — ускорение силы тяжести, м/с²; k — объем элементов насадки, м³; L — плотность орошения.

2. Число ячеек:

$$\frac{1}{n} = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} (1 - e^{-\text{Pe}}), \quad \text{Pe} = 1,425(\text{Ga})^{0,333} (\text{Pe})^{0,777}, \quad (3.11)$$

где

$$\text{Ga} = d^3 g \rho^2 / \mu^2, \quad \text{Re} = d L \rho / \mu.$$



Выражение (3.11) дает удовлетворительные результаты при числе ячеек > 10 , что не всегда соответствует реальным условиям ведения процесса. Поэтому для практических расчетов следует использовать методику, изложенную в работе В. В. Кафарова и др. (Химическая промышленность. 1970. № 11).

3. Коэффициент массопередачи для всех гидродинамических режимов определяют по уравнениям:

для легкорастворимых газов

$$\frac{(K_{0y}a)d_3}{aD_r} = 0,0315 \frac{d_3}{d_{3c}} \left(\frac{\omega_r d_3 \rho_r}{F_c \mu_r g} \right)^{0,8} \left(\frac{3600 \mu_r g}{\rho_r D_r} \right)^{2/3} \times \\ \times \left[1 + c_1 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,405} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{0,225} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \right)^{0,045} \right],$$

где a — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; D_r — коэффициент диффузии в газе, $\text{см}^2/\text{с}$; ω_r — скорость газа в полном сечении колонны, $\text{м}/\text{с}$; d_{3c} — эквивалентный диаметр стандартной насадки $25 \times 25 \times 3$ мм; $\mu_{ж}$, μ_r — вязкость жидкости, газа; $\rho_{ж}$, ρ_r — плотность жидкости, газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; для труднорастворимых газов

$$\frac{(K_{0y}a)d_3}{aD_{ж}} = 0,23 \frac{d_3}{d_{3c}} \left(\frac{\omega_{ж} d_3 \rho_{ж}}{F_c \mu_{ж} g} \right)^{0,8} \left(\frac{3600 \mu_{ж} g}{\rho_{ж} D_{ж}} \right)^{2/3} \times \\ \times \left[1 + c_1 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,405} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{0,225} \left(\frac{\mu_r}{\mu_{ж}} \right)^{0,045} \right], \\ C_1 = \exp[3(\omega_r / \omega_{инв}) - 0,853] - 0,175,$$

где $D_{ж}$ — коэффициент диффузии в жидкости, $\text{см}^2/\text{с}$.

4. Уравнение скорости газа в точке инверсии:

$$\lg \left(\omega_{инв}^2 \frac{a}{g F_c^3} \frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \mu_{ж}^{0,16} \right) = 0,022 - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{1/8}.$$

5. Уравнение для перепада давления ΔP при различных гидродинамических режимах:

$$\left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_{г-ж} = \left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_r \left[1 + C_1 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,405} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{0,225} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \right)^{0,045} \right]$$

при

$$\left(\frac{L}{G} \right)^{1,8} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right) \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \right)^{0,2} < 0,5;$$

$$\left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_{г-ж} = \left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_r \left[1 + C_2 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,945} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{0,525} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \right)^{0,105} \right],$$

$$C_2 = \exp \left(3 \frac{\omega_r}{\omega_{\text{инв}}} - 0,853 \right) + 1,39$$

при

$$\left(\frac{L}{G} \right)^{1,8} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{\text{ж}}} \right) \left(\frac{\mu_{\text{ж}}}{\mu_r} \right)^{0,2} < 0,5,$$

где

$$(\Delta P / Z)_r = \lambda \omega_r^2 \rho_r / 2gF_c^2 d_s;$$

$$\lambda = 400 / \text{Re}^{0,85} \text{ при } 80 < \text{Re} < 400,$$

$$\lambda = 16,5 / \text{Re}^{0,2} \text{ при } \text{Re} > 400.$$

Гидродинамические режимы.....	C_1	C_2
Точка инверсии фаз.....	8,4	10,0
Точка подвисяния	5,1	6,6
Точка торможения.....	1,8	2,6

Перепад давления в режиме эмульгирования:

$$\Delta P_3 = \Delta P_{\text{инв}} + H \rho_{\text{п}},$$

где H — высота слоя насадки; $\rho_{\text{п}}$ — плотность пены;

$$\frac{\rho_3 - \rho_r}{\rho_{\text{ж}} - \rho_r} = 0,43 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,325} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{0,18} \left(\frac{\mu_{\text{ж}}}{\mu_r} \right)^{0,0362}.$$

3.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамических режимов в насадочном абсорбере

Цель работы. Определение перепадов давления для разных режимов работы насадочной колонны в системе воздух — вода, снятие динамических характеристик для получения передаточных функций по каналам гидродинамики.

Описание установки

Установка (рис. 3.6) состоит из абсорбционной колонны VII, изготовленной из органического стекла. Колонна собрана из трех царг длиной по 0,5 м и диаметром $d = 150$ мм. В качестве насадки используются керамические кольца Рашига. Жидкость в колонну поступает из напорного бака IX с переливом, обеспечивающего постоянный напор в системе, через фильтр X, регулирующий клапан 9 и ротаметр VIII. Отработанный раствор через U-образную трубу, служащую гидравлическим затвором, поступает в приемную емкость III.



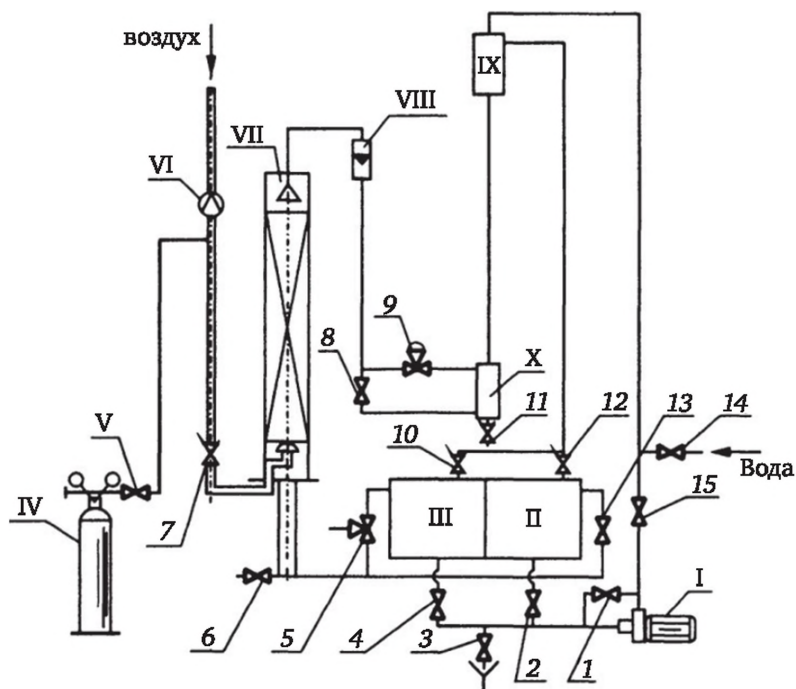


Рис. 3.6. Схема обвязки насадочного абсорбера:

I — насос для подачи раствора; II, III — емкости для раствора; IV — баллон с газом; V — реометр для измерения расхода газа; VI — диафрагма для измерения расхода воздуха; VII — насадочный абсорбер; VIII — электрический ротаметр; IX — напорный бак; X — фильтр;

1 — вентиль байпаса насоса; 2, 4 — вентили слива из емкостей V и VI; 3 — вентиль слива в канализацию; 5, 13 — вентили перелива в приемные емкости; 6, 11 — сливные вентили; 7 — вентиль регулирования расхода газа; 8 — вентиль на байпасае подачи раствора; 9 — клапан регулирования расхода раствора; 10, 12 — вентили перелива из напорного бака; 14 — вентиль подачи воды; 15 — вентиль подачи раствора от насоса

Газовая смесь в колонну подается по трубопроводу через измерительную диафрагму VI и регулирующий вентиль 7. Газовая смесь состоит из воздуха, который поступает от газодувки, установленной в специальном помещении, и исследуемого абсорбируемого газа, который подается из баллона IV через редуктор и реометр V, служащий для контроля за количеством расхода.

Контроль за необходимыми параметрами осуществляется следующими средствами. Расход жидкости измеряется при помощи электрического ротаметра и вторичного прибора. Для измерения расхода газа служит комплект из диафрагмы, дифференциального манометра и вторичного прибора. Для контроля за перепадом давления на колонне служат дифференциальный манометр и вторичный прибор. Измерение концентрации газовой смеси осуществляется с помощью газоанализаторов.

Пуск и выключение установки

а. При работе в разомкнутом цикле без циркуляции раствора.

Пуск:

1. Перед пуском все вентили должны быть закрыты.
2. Открыть вентили 10, 4, 3, 5.
3. Постепенно открывая вентиль 14, подать воду в напорный бак III до появления воды в переливной линии через вентиль 10.
4. Включить газодувку и установить необходимый расход воздуха при помощи вентиля 7.
5. При помощи клапана 9 и ручного задатчика установить необходимый расход воды.

Выключение:

1. Закрыть клапан 9 и вентиль 14.
2. Отключить газодувку и закрыть вентиль 7.
6. При работе в замкнутом цикле с циркуляцией раствора.

Пуск:

1. Перед пуском все вентили должны быть закрыты.
2. Заполнить емкость VI абсорбентом.
3. Открыть вентили 1, 2, 12.
4. Включить насос. Открывая вентиль 15 и прикрывая вентиль на байпасе 1, заполнить напорный бачок IX до появления раствора в переливной линии через вентиль 12.
5. Включить газодувку и установить необходимый расход воздуха при помощи вентиля 7.
6. Открыть баллон и при помощи редуктора установить необходимый расход газа.
7. Открыть вентиль 5 и при помощи клапана 9 и ручного задатчика установить необходимый расход раствора.

Выключение:

1. Закрыть баллон с газом.
2. Отключить насос и закрыть вентили 15 и 2.
3. Отключить газодувку и закрыть вентиль 7.

Аварийное выключение оборудования

1. Переход в режим «захлебывания». При появлении уровня жидкости вверху насадки необходимо при помощи вентиля 7 резко снизить расход газа.
2. Переполнение напорного бака IX. При появлении жидкости из «воздушника» напорного бака необходимо прикрыть вентиль 14 или 15 в зависимости от работы системы по варианту а или б.
3. Переполнение приемной емкости II или III. Отключить установку, в первую очередь закрыв вентили 14, 15 и клапан 9.

Методика исследования

Экспериментальная часть работы выполняется на опытной установке, схема и описание которой приведены выше.



Для определения перепада давления в насадке в колонне устанавливается режим, соответствующий выбранным значениям расходов жидкой и газовой фазы; перепад давления фиксируется на вторичном приборе.

Следует обратить внимание на то, что установление гидродинамического режима в аппарате происходит в течение некоторого времени, после которого перепад давления в колонне остается постоянным.

В связи с трудностью точной установки требуемого расхода воздуха эксперименты лучше проводить следующим образом: сначала устанавливают определенный расход воздуха, а затем изменяют расход воды L .

Удерживающую способность насадки определяют методом отсечки орошения в условиях противотока газовой фазы. Одновременно с отсечкой поступающей жидкости начинается замер жидкости, выходящей из аппарата. Точное выполнение эксперимента во многом зависит от синхронного выполнения указанных операций.

Для снятия динамических характеристик в колонне устанавливается определенный гидродинамический режим, соответствующий выбранным нагрузкам. Затем путем быстрого изменения положения вентиля 1 на газовой линии или изменения давления на клапане водяной линии 3 вносится ступенчатое возмущение. По мере увеличения интенсивности процесса следует уменьшать величину возмущения, подаваемого на объект.

Одновременно с возмущением на диаграммной ленте вторичного прибора делается отметка для определения времени транспортного запаздывания в объекте. Скорость движения диаграммной ленты во время снятия переходной характеристики должна быть максимальной (1200 мм/ч).

В эксперименте фиксируются следующие параметры.

1. Значения расходов жидкой и газовой фазы в % шкалы приборов до и после возмущения.

2. Значения перепада давления на насадке в % шкалы прибора до возмущения и после установления нового установившегося состояния объекта.

3. Величина возмущения в % шкалы прибора.

Данные для расчета и диапазон изменения нагрузок задаются руководителем работы.

Порядок выполнения эксперимента

1. Изучить принцип действия и схему установки, порядок включения и выключения, возможные аварийные режимы.

2. Подготовить установку к работе:

а) включить и прогреть приборы;

б) осуществить под руководством преподавателя пробные запуски и остановки абсорбера.

3. Установить заданный режим работы абсорбера.



4. Определить расчетным путем границы возможных гидродинамических режимов в насадочной колонне в заданном диапазоне изменения нагрузок.

5. Определить расчетным путем значения перепада давления для насадки и построить зависимость перепада давления от скорости газа ω_r при различных плотностях орошения L .

6. Экспериментально определить значения перепада давления ΔP насадке в данном диапазоне изменения нагрузок.

7. Экспериментально определить удерживающую способность h насадки в заданном диапазоне изменения нагрузок.

8. Экспериментально определить динамические характеристики насадочного абсорбера в заданном диапазоне изменения нагрузок при скачкообразном нанесении возмущений по каналам перепад давления — расход газа (ΔP — G) и перепад давления — расход жидкости (ΔP — L).

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Результаты расчетов и экспериментов представить в виде таблиц и графиков.

2. В таблицу заносить значения всех фиксируемых параметров в каждом опыте. По этим данным построить зависимости перепада давления и удерживающей способности от скорости газа при различных плотностях орошения.

3. Полученные динамические характеристики с диаграммной ленты перестроить на миллиметровую бумагу и провести их аппроксимацию графоаналитическим или графическим методом с целью получения передаточных функций абсорбера по каналам гидродинамики (L , G).

Форма отчетности

Отчет на работу должен содержать:

1. Принципиальную схему и краткое описание лабораторной установки;

2. Выводы основных уравнений;

3. Описание методики эксперимента и экспериментальные данные;

4. Расчеты параметров по экспериментальным данным;

5. Сравнение экспериментальных данных с расчетными;

6. Обобщение результатов исследования.

Техника безопасности

1. При работе на установке предварительно ознакомиться с устройством установки, с порядком выключения и включения ее в работу и с возможными случаями аварийных режимов.

2. При работе с газом из баллона соблюдать все правила, предусмотренные при работе с газами под давлением, а баллон необходимо держать в специальной стойке, установленной вдали от отопительных приборов и защищенной от попадания прямых солнечных лучей.



3. При использовании химически активного абсорбента соблюдать меры предосторожности, чтобы абсорбент не попал на тело и одежду.
4. При работе с приборами внутри приборного щита обесточить щит.

3.7. Лабораторная работа по определению статических и динамических характеристик насадочного абсорбера по каналам массопередачи

Цель работы. Определение передаточных функций в системе аммиак — вода по каналам массопередачи.

Пуск и выключение установки

См. параграф 3.6.

Методика исследования

Для обеспечения заданной степени разделения необходимо получить статические и динамические характеристики объекта по каналам массопередачи. Изменение гидродинамической обстановки в аппарате вызывает изменение характеристик процесса, т. е. изменяется коэффициент усиления и инерционности процесса. Поэтому необходимо определять характеристики процесса в разных гидродинамических режимах.

В качестве управляющего воздействия в насадочной абсорбционной колонне выбирается расход жидкости, а основными возмущениями — возмущения по составу и расходу газа, поступающего в аппарат.

Исследование проводится на системе аммиак — вода. Измерение концентрации аммиака на входе и выходе газа из колонны производится с помощью автоматических газоанализаторов с записью изменения концентрации аммиака в выходящем газе на автоматическом потенциометре.

Принцип действия газоанализаторов заключается в измерении интенсивности инфракрасного поглощения, пропорционального концентрации аммиака в воздухе.

Приборы имеют следующие пределы измерения концентрации: 0—15 % (об.) на входе и 0—5 % на выходе газа. Поскольку показания приборов зависят от влажности анализируемого газа, необходимо перед каждым экспериментом корректировать положение нуля прибора.

Определение динамических характеристик процесса производится при ступенчатом возмущении.

Порядок выполнения эксперимента

1. Изучить принцип действия и схему установки, порядок включения и выключения, возможные аварийные режимы.
2. Подготовить установку к работе:



а) включить и прогреть приборы;
б) осуществить под руководством преподавателя пробные запуски и остановки абсорбера.

3. Дать время для установления гидродинамического режима, соответствующего выбранным нагрузкам.

4. Определить статические и динамические характеристики насадочной абсорбционной колонны путем возмущающих воздействий — изменения состава газа, поступающего на абсорбцию.

5. С помощью редуктора, установленного на баллоне с газом, подобрать необходимую величину возмущения (концентрации аммиака во входящем газе) так, чтобы изменение концентрации аммиака на выходе из колонны составляло не менее 0,5 %.

6. Нанести возмущение путем быстрого изменения положения редуктора 7 на выбранное значение. Одновременно с нанесением возмущения на диаграммной ленте сделать отметку. Скорость движения ленты 1200 мм/ч. Во время исследования переходного процесса поддерживать концентрацию аммиака во входящем газе на постоянном уровне.

7. Определить статические и динамические характеристики путем управляющего воздействия (изменение плотности орошения). Для этого следует установить некоторые значения концентрации аммиака в выходящем газе.

8. Нанести возмущение путем быстрого изменения положения вентиля расхода воды 14 или с помощью редуктора, изменяющего давление воздуха на клапане 9. Величину возмущения выбирают из условия, что изменение концентрации на выходе из колонны должно составлять не менее 0,5 %.

9. При проведении эксперимента фиксировать величины нагрузок на аппарат по газу и жидкости, начальные и конечные концентрации аммиака на входе и выходе из колонны и величину возмущений.

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Результаты работы представить в виде таблиц и графиков.

2. В таблицу заносить значения всех фиксируемых параметров в каждом опыте. По этим данным построить статические характеристики абсорбера: зависимость качества абсорбции от значения концентрации газа на входе [$y_{\text{вых}} = f(y_{\text{вх}})$] и зависимость качества абсорбции от расхода абсорбента $y_{\text{вых}} = f(L)$ для различных гидродинамических режимов.

3. Полученные динамические характеристики с диаграммной ленты перестроить на миллиметровую бумагу и аппроксимировать их графоаналитическим или графическим методом с целью получения передаточных функций абсорбера по каналам массопередачи.

Форма отчетности

Та же, что и в параграфе 3.6.



3.8. Лабораторная работа по определению степени продольного перемешивания

Цель работы. Используя импульсный метод, определить коэффициент продольного перемешивания, число ячеек для ячейочной модели и объемный коэффициент массопередачи.

Пуск и выключение установки

См. параграф 3.6.

Методика исследования

Явление продольного перемешивания оказывает существенное влияние на статические и динамические характеристики процесса массопередачи. В зависимости от степени продольного перемешивания аппарат описывается моделью полного перемешивания или промежуточной моделью.

Экспериментальное определение степени продольного перемешивания в движущихся фазах основано на изучении кривых распределения по времени пребывания вещества в аппарате. С этой целью во входящий поток вводится индикатор и фиксируется изменение концентрации индикатора на выходе аппарата.

Так как степень продольного перемешивания газовой фазы в насадочной колонне значительно меньше, чем в жидкости, и практически описывается моделью идеального вытеснения, основное внимание в данной работе уделяется определению степени продольного перемешивания в жидкой фазе.

Изменение гидродинамики в аппарате вызывает изменение степени продольного перемешивания, причем с увеличением нагрузки по жидкости профиль скоростей движения элементов жидкости по колонне выравнивается.

В качестве индикатора в данной работе используется раствор поваренной соли. Введение раствора соли в колонну изменяет электропроводность жидкости. Концентрация соли в выходящем потоке измеряется датчиком солемера котловой воды.

Принцип действия данного прибора состоит в следующем: при изменении концентрации соли в жидкости (электропроводности раствора), протекающей с определенной скоростью через датчик, изменяется сопротивление одного из плеч измерительного моста. Величина разбаланса моста усиливается в измерительном блоке и фиксируется вторичным прибором.

Порядок выполнения эксперимента

1. Изучить принцип действия и схему установки, порядок включения и выключения, возможные аварийные режимы.
2. Подготовить установку к работе:
 - а) включить и прогреть приборы;



б) под руководством преподавателя осуществить пробные запуски и остановки абсорбера.

3. В колонне установить гидродинамический режим, соответствующий выбранным значениям нагрузок.

4. С помощью медицинского шприца в потоке входящей жидкости (место ввода индикатора находится рядом с оросителем) быстро ввести определенное количество раствора поваренной соли. В момент подачи импульса на диаграммной ленте вторичного прибора нанести отметку для определения времени прохождения импульса через колонну. Скорость движения диаграммной ленты 1200 мм/ч.

5. Получить кривые распределения по времени пребывания элементов жидкости в аппарате в разных гидродинамических режимах.

6. Вычислить степень продольного перемешивания ($E = ul/Pe$).

7. Определить число ячеек N для ячейечной модели.

8. Вычислить объемный коэффициент массопередачи [уравнение (3.6)].

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Результаты расчетов и экспериментов представить в виде таблиц и графиков.

2. Занести в таблицу значения всех фиксируемых и рассчитываемых параметров в каждом опыте. По этим данным построить зависимости степени продольного перемешивания, числа ячеек, числа Пекле, объемного коэффициента массопередачи от скоростей потоков фаз в разных гидродинамических режимах.

3. Определить по кривым распределения степень продольного перемешивания и число Пекле.

4. Найти коэффициент массопередачи решением уравнения (3.6).

Форма отчетности

Та же, что и в параграфе 3.6.



Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

4.1. Математическое моделирование гидродинамики экстракции

Экстракцией называется массообменный процесс, в ходе которого целевое вещество передается из одной жидкой фазы (рафината) в другую жидкую фазу (экстрагент). Конструктивно экстракция проводится в аппаратах различного типа (смесительно-отстойные, роторно-дисковые, колонные, с подводом и без подвода внешней энергии и т. д.), но одними из наиболее распространенных являются экстракторы колонного типа, которые в дальнейшем и будут рассматриваться.

Продукты разделения в колонном экстракторе отбираются сверху и снизу аппарата. Фазы рафината и экстрагента (в зависимости от объемного соотношения одна из них является сплошной, а другая — дисперсной) движутся противотоком. В ходе движения часто возникает нежелательный обратный заброс частиц потока фаз, обычно называемый «продольное перемешивание». В результате продольного перемешивания при движении каждой из фаз происходит выравнивание концентраций по высоте колонного экстрактора и снижение разделительной способности аппарата. В связи с этим становится важным учет продольного перемешивания в ходе экстракции в модели структуры потоков в рамках общей математической модели процесса экстракции.

Основной вклад в продольное перемешивание вносит турбулентная составляющая. Механизм турбулентного перемешивания имеет стохастическую природу, поэтому при описании структуры потока целесообразно применить вероятностную схему.

Мысленно выделим из стохастического ансамбля одну частицу и рассмотрим ее возможное поведение, полагая, что остальные элементы ансамбля ведут себя аналогично. Для простоты рассмотрим одномерную задачу. Представим вероятностную схему блуждания частицы, предполагая, что она может перемещаться в прямом и обратном направлении. Разобьем систему на ячейки (рис. 4.1), размер которых соответствует средней длине свободного пробега частиц \bar{l} в стохастическом движении.



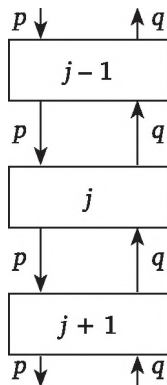


Рис. 4.1. Вероятностная схема переходов частиц между ячейками
(p — вероятность перехода из j -й в $(j + 1)$ -ю ячейку; q — вероятность
перехода из j -й в $(j - 1)$ -ю ячейку

Пусть Δt — среднее время пребывания частицы в ячейке. Тогда точки на шкале времени $\tau = k\Delta t$ ($k = 1, 2, 3$) можно рассматривать как моменты перехода частицы из одной ячейки в другую. Предположим, что за каждый переход частица перемещается в соседнюю ячейку либо в прямом, либо в обратном направлении. Вероятность перехода из j -й в $(j + 1)$ -ю ячейку равна p , вероятность обратного перехода из j -й в $(j - 1)$ -ю ячейку равна q . Поскольку прямой и обратный переходы представляют собой взаимоисключающие альтернативы, то $p + q = 1$. Поскольку также на случайное турбулентное поле скоростей накладывается направленное поле скоростей вынужденного движения потока, то $p > q$. Обозначим через $f(x, \tau)$ вероятность того, что блуждающая частица из точки $x = 0$ в момент $\tau = 0$ в результате n переходов окажется в момент $\tau_n = n\Delta t$ в ячейке с координатой x . Переход из ячейки в ячейку эквивалентен перемещению на среднюю длину пробега \bar{l} . Если через m обозначить число переходов в прямом направлении, а через k — в обратном, то общее число переходов $n = m + k$, а координата x должна быть определена как $x = \bar{l}(m - k)$. Нетрудно представить, что вероятности прямого и обратного переходов будут $p \approx m/n$ и $q = k/n = (n - m)/n$ при условии, что n достаточно велико.

Рассмотрим теперь, какова вероятность события, при котором частица в некоторый момент $\tau + \Delta t$ окажется в ячейке с координатой x_j . Очевидно, что эта вероятность должна зависеть от вероятностей событий, при которых в предыдущий момент времени частица окажется в соседних ячейках, а также от вероятностей перехода частицы из соседней в рассматриваемую. Указанную взаимосвязь событий можно представить следующим соотношением:

$$f(x, \tau + \Delta t) = pf(x - \bar{l}, \tau) + qf(x + \bar{l}, \tau). \quad (4.1)$$

Из обеих частей равенства (4.1) вычтем $f(x, \tau)$ и с учетом того, что $p + q = 1$, получим



$$f(x, \tau + \Delta\tau) - f(x, \tau) = p[f(x - \bar{l}, \tau) - f(x, \tau)] + q[f(x + \bar{l}, \tau) - f(x, \tau)]. \quad (4.2)$$

Далее, полагая, что функция $f(x, \tau)$ дифференцируема по x, τ , пользуясь ее разложением в ряд Тейлора и ограничиваясь первыми членами, получим с учетом малости \bar{l} :

$$\begin{aligned} f(x, \tau + \Delta\tau) - f(x, \tau) &\approx (\partial f / \partial \tau) \Delta\tau, \\ f(x - \bar{l}, \tau) - f(x, \tau) &\approx \frac{\partial f}{\partial x}(-\bar{l}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(-\bar{l})^2, \\ f(x + \bar{l}, \tau) - f(x, \tau) &\approx \frac{\partial f}{\partial x} \bar{l} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(\bar{l})^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

После подстановки (4.3) в (4.2) находим

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -(p - q) \frac{\bar{l}}{\Delta\tau} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{(\bar{l})^2}{\Delta\tau} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (4.4)$$

Член $(p - q) \bar{l} / \Delta\tau$ имеет смысл средней скорости направленного движения, так как

$$(p - q) \frac{\bar{l}}{\Delta\tau} = \frac{(m - k) \bar{l}}{n \Delta\tau} = \frac{x}{\tau} = \bar{u}. \quad (4.5)$$

Член $\frac{1}{2} (\bar{l})^2 / \Delta\tau = D$ имеет смысл коэффициента турбулентного перемешивания. Если учесть, что \bar{l} — средняя длина пробега частицы, а отношение $\bar{l} / \Delta\tau = \bar{v}$ есть эквивалент средней скорости стохастического движения частиц, то коэффициент будет по структуре аналогичен коэффициенту диффузии, который определяется как

$$D = \bar{v} \bar{l} / 2. \quad (4.6)$$

Уравнение (4.4), записанное относительно вероятностной характеристики $f(x, \tau)$, известно в кинетической теории диффузии как уравнение Фоккера — Планка. Оно применено без учета физической природы частиц. Это могут быть мономолекулы, их ассоциаты или достаточно крупные частицы диспергированной фазы, находящиеся в стохастическом движении.

В рассуждениях вероятностная функция $f(x, \tau)$ отнесена к одной блуждающей частице. При переходе к характеристике ансамбля частиц указанная функция отождествляется со статистической функцией меченых частиц, выражаемой через их концентрацию. Поэтому приведенное к концентрации трассера уравнение Фоккера — Планка принимает вид

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = -\bar{u} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}. \quad (4.7)$$

Оно известно как уравнение диффузионной модели и в равной мере применимо для описания как сплошной, так и диспергированной фазы в экстракторе при условии определяющего влияния турбулентности на продольное перемешивание.



Обратим внимание на то, что при выводе уравнения (4.4) мы приняли, что \bar{l} является величиной бесконечно малой. В принципе \bar{l} — конечная величина, характеризующая средний масштаб турбулентности.

В секционных аппаратах этот масштаб может достигать размера расстояний между тарелками. В таком случае участок, соизмеримый со средней длиной пробега частицы, может рассматриваться как зона идеального смешения, а модель приобретает форму системы ячеек с сосредоточенными параметрами, связанных между собой прямыми и обратными потоками.

Ячеечная модель с обратными потоками или, как ее еще называют, *рециркуляционная модель* (рис. 4.2), может рассматриваться как конечно-разностная схема диффузионной модели, которая в пределе стремится к диффузионной при условии, что число ячеек $n \rightarrow \infty$. Величину $f = l/L$ называют относительной долей обратного потока. Система уравнений, приведенная к безразмерной форме, для однофазной ячейечной модели с обратными потоками имеет вид

$$\begin{aligned} C_0 - \gamma C_1 + f C_2 &= \frac{\bar{\tau}}{n} \frac{dC_1}{d\tau}, \\ \gamma C_{j-1} - (\gamma + f) C_j + f C_{j+1} &= \frac{\bar{\tau}}{n} \frac{dC_j}{d\tau}, \\ \gamma C_{n-1} - \gamma C_n &= \frac{\bar{\tau}}{n} \frac{dC_n}{d\tau}, \\ \gamma &= (L+1)/L = 1 + f, \bar{\tau} = V/L, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где V — объем фазы, м^3 ; L — объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$; n — число ячеек; C_0 — концентрация вещества на входе в аппарат.

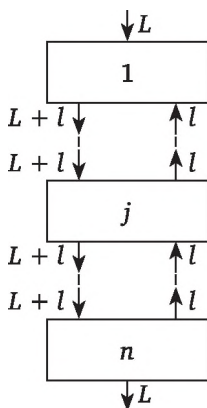


Рис. 4.2. Структура гидродинамических потоков в рециркуляционной модели (L — прямой поток через ячейку; l — рециркулирующий поток)

Связь между параметрами диффузионной и рециркуляционной моделей устанавливается из следующих соображений. На основании разложения, аналогичного (4.3), имеем



$$\frac{d^2C}{dz^2} \approx \frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\bar{l}^2}, \quad (4.9)$$

$$\frac{dC}{dz} \approx \frac{C_{j+1} - C_{j-1}}{2\bar{l}}. \quad (4.10)$$

Подставив (4.9) и (4.10) в (4.7), находим

$$\frac{\bar{l}}{\bar{u}} \frac{dC_j}{d\tau} = -\frac{C_{j+1} - C_{j-1}}{2} + \frac{D}{\bar{u}\bar{l}}(C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}). \quad (4.11)$$

Поскольку $\bar{l} = H/n$, где H — высота аппарата,

$$\frac{\bar{l}}{\bar{u}} = \frac{H}{n\bar{u}} = \frac{\bar{\tau}}{n}$$

и, соответственно,

$$\frac{D}{\bar{u}\bar{l}} = \frac{Dn}{\bar{u}H} = \frac{n}{Pe},$$

где $\bar{u}H/D$ — число Пекле Pe .

Преобразуем (4.11):

$$\left(\frac{n}{Pe} + \frac{1}{2}\right)(C_{j-1} - C_j) - \left(\frac{n}{Pe} - \frac{1}{2}\right)(C_j + C_{j+1}) = \frac{\bar{\tau}}{n} \frac{dC_j}{d\tau} \quad (4.12)$$

и сопоставим со средним уравнением из системы (4.8), которое преобразуем к виду

$$\gamma(C_{j-1} - C_j) - f(C_j + C_{j+1}) = \frac{\bar{\tau}}{n} \frac{dC_j}{d\tau}. \quad (4.13)$$

Приравнивание соответствующих составляющих уравнений (4.12) и (4.13) приводит к равенству

$$f = \frac{n}{Pe} - \frac{1}{2}. \quad (4.14)$$

Соотношение (4.14) используют для расчета величины обратного потока по значению Pe , которое в свою очередь определяют с помощью методов, предназначенных для диффузионной модели. Величина обратного потока однозначно определяется через значение Pe только тогда, когда фиксировано число ячеек. В ряде случаев, как, например, для насадочных аппаратов, число ячеек заранее не определено, и требуется дополнительная информация для одновременного нахождения n и f . Если же речь идет о формальной конечно-разностной аппроксимации характеристик диффузионной модели, то для обеспечения приемлемой точности достаточно принять $n \geq 10$ при условии, что $n/Pe > 1/2$. Если $Pe > 20$, характеристики диффузионной модели приближаются к модели идеального вытеснения.

К достоинствам ячеечной модели с обратными потоками (помимо ее гибкости) следует отнести удобство алгоритмизации расчетов на ЭВМ, обусловленное дискретностью ее структуры.



При описании процесса экстракции в колонном аппарате используется двухфазная ячеечная модель с обратными потоками с учетом массообмена между фазами. Условия квантования на ячейки принимаются одинаковыми для обеих фаз. Различия в интенсивности продольного перемешивания в фазах учитываются через величины долей обратных потоков (рис. 4.3).

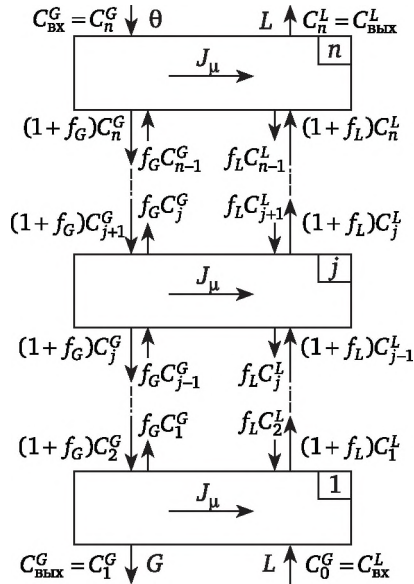


Рис. 4.3. Структура потоков в двухфазной модели с массообменом

Рассмотрим материальный баланс по потокам фаз с учетом массопередачи. Для этого рассмотрим j -ю ячейку в обеих фазах (рафината G и экстрагента L).

Межфазный поток из фазы рафината в фазу экстрагента

$$J_{\mu j} = K_V^G \Delta z F_{\text{св}} [C_j^G - \psi(C_j^L)], \quad (4.15)$$

где K_V^G — объемный коэффициент массопередачи (ч^{-1}), приведенный к движущей силе для фазы G ; $\Delta z = H/n$ — высота участка идеального смешения, м, эквивалентная шагу квантования системы; $F_{\text{св}}$ — свободное сечение в колонне, м^2 ; $\psi(C_j^L)$ — функциональная зависимость для изотермы равновесия.

Материальный баланс потоков для фазы рафината имеет вид

$$G(1+f_G)C_{j+1}^G - Gf_G C_j^G + Gf_G C_{j-1}^G - G(1+f_G)C_j^G - K_V^G \Delta z F_{\text{св}} [C_j^G - \psi(C_j^L)] = 0, \quad (4.16)$$

для фазы экстрагента соответственно имеем

$$L(1+f_L)C_{j-1}^L + Lf_L C_{j+1}^L - Lf_L C_j^L - L(1+f_L)C_j^L + K_V^G \Delta z F_{\text{св}} [C_j^G - \psi(C_j^L)] = 0, \quad (4.17)$$



где G и L — нагрузки по фазам рафината и экстрагента соответственно, м³/ч; f_G и f_L — доли обратных потоков в фазах.

Введем обозначения:

$G / K_V^G F_{св} = \text{ВЕП}$ — высота единицы переноса в фазе G ;

$\frac{\Delta z}{\text{ВЕП}} = \frac{H}{n \text{ВЕП}_G} = \lambda_G$ — число единиц переноса, приходящихся на ступень (ячейку) смешения;

$\phi = G / L$ — отношение нагрузок фазы рафината к фазе экстракта.

Рассмотрев аналогично (4.16) и (4.17) материальный баланс потоков на обеих границах аппарата, с учетом введенных обозначений получаем полное описание системы.

Для 1-й ячейки

$$\begin{aligned} \lambda_G \psi(C_1^L) - (1 + f_G + \lambda_G) C_1^G + (1 + f_G) C_2^G = \\ = P_{11}(C_1^G, C_1^L, C_2^G) = 0, \\ C_0 - (1 + f_L) C_1^L - \lambda_G \phi \psi(C_1^L) + \lambda_G \phi C_1^G + \\ + C_2^L f_L = P_{21}(C_1^G, C_1^L, C_2^G) = 0. \end{aligned}$$

Для j -й ячейки

$$\begin{aligned} f_G C_{j-1}^G + \lambda_G \psi(C_j^L) - (1 + 2f_G + \lambda_i) C_j^G + (1 + f_G) C_{j+1}^G = \\ = P_{1j}(C_{j-1}^G, C_j^G, C_j^L, C_{j+1}^G) = 0, \\ (1 + f_L) C_{j-1}^L - \lambda_G \phi \psi(C_j^L) - (1 + 2f_L) C_j^L + \lambda_G \phi C_j^G + f_L C_{j+1}^L = \\ = P_{2j}(C_j^G, C_{j-1}^L, C_j^L, C_{j+1}^L) = 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Для n -й ячейки

$$\begin{aligned} f_G C_{n-1}^G + \lambda_G \psi(C_n^L) - (1 + f_G + \lambda_G) C_n^G + C_{n+1}^G = \\ = P_{1n}(C_{n-1}^G, C_n^G, C_n^L, C_{n+1}^L) = 0, \\ (1 + f_L) C_{n-1}^L - (1 + f_L) C_n^L - \lambda_G \phi \psi(C_n^L) + \lambda_G \phi C_n^G = \\ = P_{2n}(C_{n-1}^L, C_n^G, C_n^L) = 0. \end{aligned}$$

Вектор-столбец

$$P(C) = [C_1^G, C_1^L, \dots, C_j^G, C_j^L, \dots, C_n^G, C_n^L]$$

определяет совокупность величин, характеризующих профиль концентраций по высоте экстрактора в обеих фазах.

Полное математическое описание задает перечень параметров, подлежащих расчетному определению. Это — характеристика изотермы равновесия $\psi(C^L)$, коэффициенты λ_G , f_G , f_L и число ячеек n . Расчет указанных параметров в зависимости от гидродинамического режима экстрактора осуществляется на основании экспериментальных данных, полученных непосредственно на аппарате.



Рассмотрим методики и технику эксперимента для получения полного набора этих данных.

4.2. Методы экспериментального определения и расчета параметров ячеечной модели с обратными потоками

Изложение методик целесообразно начать с оценки динамики диспергированной фазы, поскольку поведение этой фазы определяет не только продольное перемешивание, но и удерживающую способность h_d и поверхность межфазного контакта. Исследование диспергированной фазы представляет наибольшие трудности, особенно на установках промышленного масштаба. Поэтому при разработке методик следует ориентироваться на инструментальные способы анализа с использованием промышленной измерительной аппаратуры.

Продольное перемешивание в диспергированной фазе характеризуется тем, что ступенчатое возмущение $\Delta L_{\text{вх}}$ при подаче фазы в колонну «размывается» на ходу движения капель так, что на выходе фронта возмущения из рабочей части колонны наблюдается рассеяние по времени пребывания $\Delta L_{\text{вых}}$ (рис. 4.4).

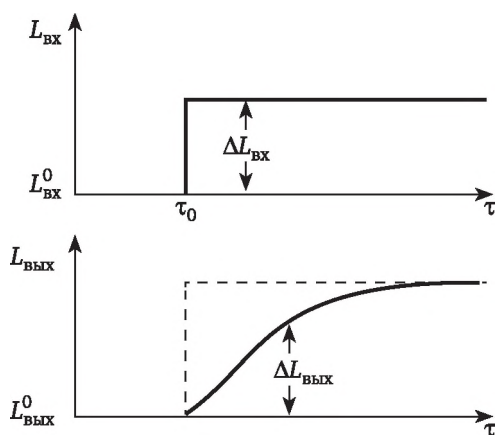


Рис. 4.4. Функция отклика при ступенчатом возмущении по расходу диспергированной фазы

Кроме того, скорость перемещения фронта зависит от скорости движения капель диспергированной фазы внутри сплошной. Следовательно, смещение по оси времени характеристики $\Delta L_{\text{вых}}$ относительно возмущения $\Delta L_{\text{вх}}$ является мерой времени пребывания диспергированной фазы в аппарате.

Заметим, что непосредственное измерение $\Delta L_{\text{вых}}$ в аппарате затруднительно. Целесообразнее измерять косвенные параметры: уровень раздела фаз или перепад давления в колонне, которые однозначно связаны с $\Delta L_{\text{вх}}$ и $\Delta L_{\text{вых}}$.



Измерение уровня раздела фаз $h_{p.ф}$ (рис. 4.5) не представляет существенных технических трудностей, однако обычно этот параметр в промышленных условиях является управляемым и, кроме того, он весьма чувствителен к разбалансу расходов подачи и отвода сплошной фазы. Поэтому измерение характеристик относительно диспергированной фазы при противотоке сплошной фазы может сопровождаться значительными погрешностями.

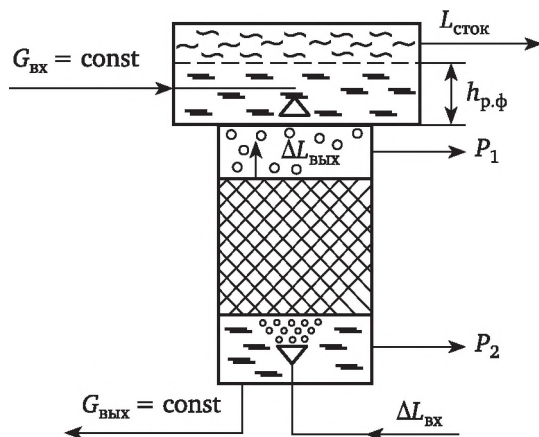


Рис. 4.5. Схема измерения перепада давления:

($G_{вх}$, $G_{вых}$ — расходы фазы рафината на входе и выходе из экстрактора;
 $L_{сток}$ — расход фазы экстрагента на выходе из экстрактора; $\Delta L_{вх}$ — возмущение по расходу фазы L ; $\Delta L_{вых}$ — выходной отклик на возмущение по расходу фазы L ; P_1 , P_2 — давления в верхней и нижней частях экстрактора соответственно;
 $h_{p.ф}$ — уровень раздела фаз)

Большой помехоустойчивостью при нагрузках относительно сплошной фазы обладает метод, основанный на измерении перепада давления $\delta P = P_2 - P_1$ (см. рис. 4.5). Сущность метода заключается в следующем. Представим $\Delta L_{вых} = \Delta L_{вх} F(\tau)$, где $F(\tau)$ — функция, характеризующая рассеяние по времени пребывания в диспергированной фазе. Интеграл в правой части уравнения

$$\Delta \bar{V}_d(\tau) = \Delta L_{вх} \int_0^{\tau} [1 - F(\tau)] d\tau \quad (4.19)$$

характеризует приращение объема диспергированной фазы $\Delta \bar{V}_d$ в колонне за время переходного режима после возмущения.

Отношение

$$\Delta \bar{V}_d / V_{св} = \Delta h(\tau) \quad (4.20)$$

соответствует приращению удерживающей способности по времени. С учетом того, что импульсные трубки дифференциального манометра обычно заполнены сплошной фазой, перепад давления выразим через среднюю плотность смеси в рабочей части колонны. Тогда имеем

$$\begin{aligned}\delta P = P_2 - P_1 &= \gamma_{\text{ср}} H - \gamma_{\text{с}} H = \left(\frac{\gamma_{\text{с}} \bar{V}_{\text{с}} + \gamma_{\text{д}} \bar{V}_{\text{д}}}{\bar{V}_{\text{св}}} - \gamma_{\text{с}} \right) H = \\ &= [\gamma_{\text{с}}(1-h) + \gamma_{\text{д}}h - \gamma_{\text{с}}]H = -(\gamma_{\text{с}} - \gamma_{\text{д}})hH = -\Delta\rho ghH,\end{aligned}\quad (4.21)$$

где $\Delta\rho$ — разница плотностей фаз; g — ускорение свободного падения; H — высота рабочей части аппарата, м; $\gamma_{\text{с}}$, $\gamma_{\text{д}}$ — плотности сплошной и дисперсной фаз; $\gamma_{\text{ср}}$ — средняя плотность фаз.

Динамика приращения перепада давления в колонне при ступенчатом возмущении по расходу диспергированной фазы подчиняется зависимости

$$\Delta[\delta P(\tau)] = -\frac{g\Delta\rho\Delta L_{\text{вх}}}{F_{\text{сх}}} \int_0^{\tau} [1 - F(\tau)] d\tau. \quad (4.22)$$

В формуле (4.22) значение измеряемой величины — перепада давления — связано интегральным соотношением с искомой функцией отклика $F(\tau)$. Поэтому данный метод получил название интегрального метода измерения, в отличие от дифференциального, основанного на замерах капель диспергированной фазы.

Рассмотренный метод не предполагает введения трассера в аппарат. Простота реализации позволяет рекомендовать его для использования в промышленных аппаратах в условиях действующих производств. Недостаток метода заключается лишь в том, что в процессах, интенсифицированных подводом внешней энергии (пульсацией, вибрацией, работой перемешивающих устройств), вместе с полезным низкочастотным сигналом регистрируются высокочастотные помехи. Поэтому возникает необходимость включения в схему измерительных устройств высокочастотных фильтров.

Рассмотрим один из вариантов фильтрации помех, осуществляемый гидравлическим способом. Данный способ отличается простотой реализации.

Измеряемый перепад давления, соответствующий функции отклика $F(\tau)$, представляет собой полезный сигнал на фоне случайных помех, частотный спектр которых зависит от интенсификации процесса (т. е. от наличия ударных волн в жидкости, образуемых за счет воздействия пульсации, вибрации и т. д.). Фильтрация помех принципиально сводится к сглаживанию высокочастотных составляющих сигнала, соответствующих помехам, при пропускании через фильтр низкочастотных составляющих, образующих полезный сигнал.

Наиболее простым способом фильтрации является использование пневматического варианта RC -цепочки (апериодического звена первого порядка) на выходе дифференциального манометра, измеряющего перепад давления. Однако фильтр такого типа обладает пологой частотной характеристикой (рис. 4.6), что ухудшает свойства измерительного канала, поскольку при фильтрации помех существенно искажается полезный сигнал. Наиболее перспективным представляется



гидравлический аналог RL -цепочки (сопротивления и индуктивности).
 Схема такого аналога представлена на рис. 4.7.

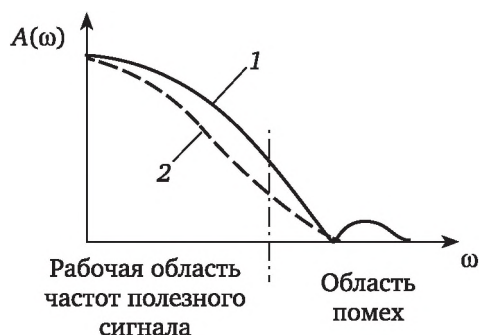


Рис. 4.6. Зависимость частотной характеристики гидравлического фильтра $A(\omega)$ от угловой частоты случайных составляющих помехи ω :
 1 — RL -цепочка; 2 — RC -цепочка

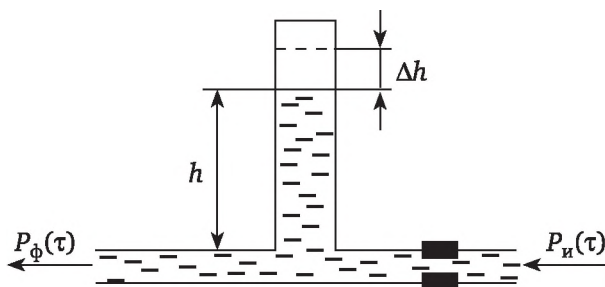


Рис. 4.7. Схема гидравлического частотного фильтра [h — высота жидкости в фильтре; $P_n(\tau)$ — давление на входе в фильтр; $P_\phi(\tau)$ — давление на выходе из фильтра]

Частотная характеристика такого фильтра имеет вид

$$A(\omega) = 1 / \left(\sqrt{1 + \left[\frac{\alpha(\omega)}{\beta(\omega)} \right]^2} \right), \quad (4.23)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{SR\omega}{\rho_c g}, \quad \beta(\omega) = 1 - \frac{h}{g} \omega^2, \quad (4.24)$$

где S — площадь сечения сосуда; R — гидравлическое сопротивление дросселя; ρ_c — плотность жидкости в фильтре (обычно сплошная фаза); h — высота заполнения фильтра; ω — угловая частота случайных составляющих помехи.

Из формулы (4.23) следует, что подбором высоты h можно полностью подавить помехи с основной несущей частотой ω^* , если выполняется условие

$$h = g / (\omega^*)^2. \quad (4.25)$$

Последовательное включение нескольких гидравлических фильтров обеспечивает практически полное подавление помех без существенного искажения полезного сигнала, если гидравлическое сопротивление достаточно мало. Практически оно должно равняться сопротивлению подводящих импульсных трубок. Схема последовательного включения фильтров приведена на рис. 4.8.

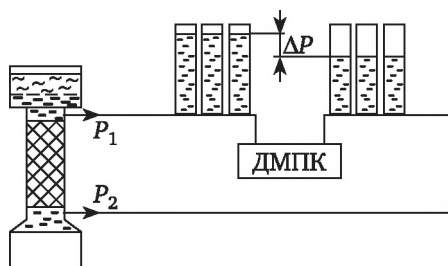


Рис. 4.8. Схема измерения перепада давления с частотными фильтрами (P_1, P_2 — давление сверху и снизу фильтра соответственно; ДМПК — дифманометр)

Рассмотрим способы определения параметров модели по функции отклика $\Delta[\delta P(\tau)]$. Покажем, что координата по оси времени, соответствующая точке пересечения касательной к функции отклика $\Delta[\delta P(\tau)]$ в точке $\tau = 0$ и асимптоты к этой же кривой при $\tau \rightarrow \infty$ (рис. 4.9), равна среднему времени пребывания $\bar{\tau}_d$.

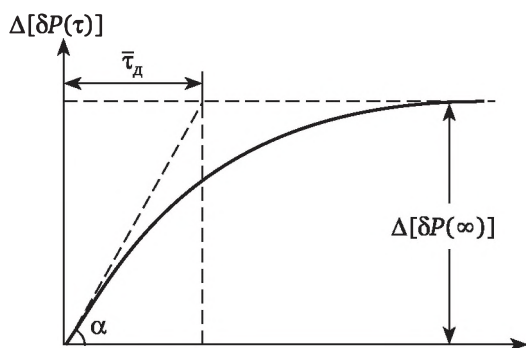


Рис. 4.9. Функция отклика по перепаду давления

По определению,

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d}{d\tau} \{ \Delta[\delta P(\tau)] \}_{\tau=0} = - \frac{g \Delta \rho \Delta L_{\text{вх}}}{F_{\text{св}}}. \quad (4.26)$$

Из геометрических соображений

$$\bar{\tau}_d = \frac{\Delta[\delta P(\infty)]}{\operatorname{tg} \alpha} = \int_0^{\infty} [1 - F(\tau)] d\tau. \quad (4.27)$$

Вместе с тем по определению первого начального момента



$$M_1^\tau = \int_0^\infty \tau c(\tau) d\tau = \int_0^1 \tau dF(\tau) = \int_0^\infty [1 - F(\tau)] d\tau. \quad (4.28)$$

Таким образом,

$$\bar{\tau}_d = M_1^\tau,$$

и появляется возможность определения средней скорости движения диспергированной фазы:

$$\bar{u}_d = H / \bar{\tau}_d, \quad (4.29)$$

а далее — и удерживающей способности:

$$h_d = \bar{\tau}_d L / V_{св}. \quad (4.30)$$

Зная h_d , можно определить скорость движения сплошной фазы:

$$\bar{u}_c = GH / (1 - h_d) V_{св}. \quad (4.31)$$

Значения действительных скоростей фаз u_a и u_c с учетом занятой ими доли свободного сечения необходимы для определения правильных значений числа Re в фазах и соответствующих значений обратных потоков f_G и f_L .

Параметры $\bar{\tau}_d$ и h_d являются функциями гидродинамических режимов экстракторов. Эти функции нелинейны, поэтому для обеспечения достаточной точности эксперимента ступенчатые возмущения $\Delta L_{вх}$ не должны превышать 10 % от предельных нагрузок по диспергированной фазе.

В приращениях равенство (4.30) принимает вид

$$\Delta h_d = \bar{\tau}_d \Delta L / V_{св}.$$

Зафиксировав интенсивность пульсаций (вибраций) и ступенчато наращивая нагрузку по диспергированной фазе при постоянной нагрузке по сплошной, по данным измерений в разных режимах строим график $h_d = \Phi(L)$, представленный на рис. 4.10.

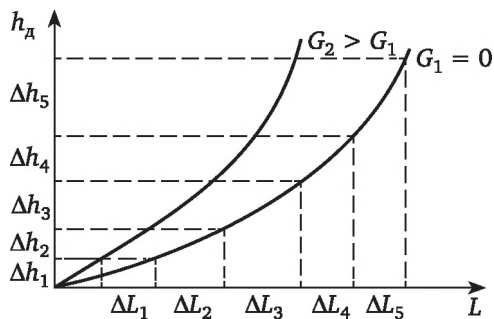


Рис. 4.10. Зависимость удерживающей способности h_d от нагрузки L

Нелинейное возрастание h_d с ростом нагрузки L обусловлено ростом влияния стесненности движения капель на среднюю скорость диспергированной фазы.

При $G_1 = 0$ при малой нагрузке зависимость $h_d = \Phi(L_d)$ обычно близка к линейной, поскольку при малых значениях удерживающей способности движение капель более свободное. Для данного режима отношение

$$\frac{H}{(\bar{\tau}_d)_1} = \frac{H\Delta L_1}{V_{св}\Delta h_1} = u_0 \quad (4.32)$$

имеет смысл характеристической скорости u_0 . Эта скорость зависит от физических свойств жидкостей, гидравлического сопротивления рабочих органов (тарелок, насадки) и энергии, подводимой в результате пульсации, вибрации, работы мешалок, от чего зависит степень дробления капель. Таким образом, для заданной рабочей системы жидкостей u_0 должна зависеть от фактора интенсивности (пульсации, вибрации и т. д.).

Определение нагрузки режима захлебывания с помощью рассмотренного метода можно осуществить экспериментально. Режиму захлебывания может соответствовать неограниченный рост функции отклика $\Delta[\delta P(\tau)]$ при возмущении по ΔL у границы захлебывания. В этом случае нарушение режима наступает в рабочей зоне аппарата, где происходит усиленная коалесценция диспергированной фазы. Однако при интенсивной пульсации (вибрации) коалесценция в рабочем объеме затруднена, поэтому захлебывание выражается в том, что избыток диспергированной фазы, получаемый при возмущении $\Delta L_{вх}$, коалесцирует до входа в рабочую зону аппарата, где происходит активное дробление капель. В данном случае (при интенсивных пульсациях) перепад $\Delta[\delta P(\tau)] = 0$, т. е. перестает реагировать на возмущение $\Delta L_{вх}$.

В процессе проектирования и при поиске оптимальных режимов с помощью математической модели возникает необходимость взаимосвязанной вариации гидродинамических параметров в экстракторе.

Для решения задачи оптимизации требуется выразить связи между режимными параметрами.

При фиксированном энергетическом уровне воздействия на поток (интенсивности пульсации, перемешивания) и заданных нагрузках векторы средних скоростей фаз, движущихся противотоком, связаны соотношением

$$u_0(1 - h_d)^m = \frac{L}{F_{св}} + \frac{G}{(1 - h_d)F_{св}}, \quad (4.33)$$

где $(1 - h_d)^m$ — множитель, учитывающий влияние стесненного режима на скорость движения капель внутри сплошной фазы; m — коэффициент, отражающий конструктивные особенности тарелок, насадок и т. п. относительно стесненности движения капель.

Равенство (4.33) можно преобразовать к виду



$$K = \frac{L}{u_0 F_{св}} = \frac{(1-h_d)^m h_d}{1 + \phi h_d / (1-h_d)}, \quad (4.34)$$

где $\phi = G/L$ — отношение нагрузок по фазам (сплошной и диспергированной).

Значение коэффициента m может быть определено при обработке массива информации, представленного на рис. 4.10; так, для пульсационных насадочных колонн $m \approx 1$.

По формуле (4.34) строится зависимость, вид которой представлен на рис. 4.11. Приведенный график рассчитан для варианта $m = 1$.

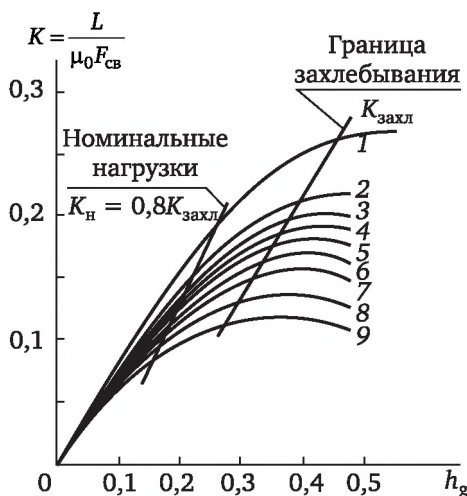


Рис. 4.11. Зависимость для расчета удерживающей способности h_d с различными ϕ :

1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,4; 4 — 0,5; 5 — 0,6; 6 — 0,8; 7 — 1,0; 8 — 1,5; 9 — 2,0

Для различных значений ϕ (0—2) дано семейство кривых, определяющих нагрузки захлебывания в системе безразмерных координат. Точки захлебывания соответствуют максимумам на кривых. Рабочая область находится слева от границы захлебывания. При этом номинальные режимы соответствуют приблизительно $K_n = 0,8K_{\text{загл}}$. При заданном гидродинамическом режиме и нагрузках по фазам номограмма позволяет рассчитывать диаметр аппарата.

Пусть задана требуемая производительность L по экстракту и выбрано предварительное значение ϕ , которое затем будет корректироваться по условиям оптимизации процесса. Для фиксированного значения ϕ находим значение $K_n = 0,8K_{\text{загл}}$ и соответственно величину удерживающей способности h_d . Задание режима интенсивности пульсации (вибрации) предопределяет для выбранного типа аппарата значение характеристической скорости u_0 , которое устанавливают экспериментально для рабочей системы жидкостей. Тогда в соответствии с определением (4.34) имеем

$$F_{\text{св}} = L / u_0 K \Phi, \quad (4.35)$$

$$d_{\text{к}} = \sqrt{F_{\text{св}} / \pi \varepsilon}, \quad (4.36)$$

где $d_{\text{к}}$ — диаметр колонны; ε — доля свободного сечения в аппарате.

Одновременно определяемое значение $h_{\text{д}}^*$ используют для расчета скоростей фаз при заданных условиях по нагрузкам G и L , интенсивности пульсации $J = Av$ (где A — амплитуда пульсации; v — частота, с^{-1}).

Далее следует установить характеристики продольного перемешивания в зависимости от гидродинамических режимов. Для определения коэффициентов продольного перемешивания или обратных потоков требуется рассчитать моменты функции распределения по времени пребывания в соответствии с формулой

$$M_k = \int_0^{\infty} \tau^k C(\tau) d\tau, \quad (4.37)$$

где $C(\tau)$ — кривая отклика; τ — текущее время пребывания индикатора; k — порядок момента.

При оценке рассеяния по перепаду давления $\delta P(\tau)$ формулу (4.37) нужно привести к выражению через F -кривую. Тогда она примет вид

$$M_k = k \int_0^{\infty} \tau^{k-1} [1 - F(\tau)] d\tau, \quad (4.38)$$

где $F(\tau) = \int_0^{\tau} F(\tau) d\tau$.

Далее следует учесть, что экспериментальную кривую необходимо строить в безразмерной шкале

$$y(\tau) = \Delta[\delta P(\tau)] / \Delta[\delta P(\infty)]. \quad (4.39)$$

На основании (4.27)

$$\Delta[\delta P(\infty)] = -\bar{\tau}_{\text{д}} g \Delta \rho \Delta L_{\text{вх}} / F_{\text{св}}. \quad (4.40)$$

Отсюда следует, что

$$y(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{1 - F(\tau)}{\bar{\tau}_{\text{д}}} d\tau. \quad (4.41)$$

Тогда, подставив $[1 - F(\tau)] = \bar{\tau}_{\text{д}} dy / d\tau$ в (4.38), найдем выражение для второго начального момента:

$$\begin{aligned} M_2^* &= 2 \int_0^{\infty} \tau [1 - F(\tau)] d\tau = 2 \bar{\tau}_{\text{д}} \int_0^{\infty} \tau \frac{dy}{d\tau} d\tau = \\ &= 2 \bar{\tau}_{\text{д}} [\tau y(\tau)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} y(\tau) d\tau = 2 \bar{\tau}_{\text{д}} \int_0^{\infty} [y(\infty) - y(\tau)] d\tau. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Интеграл $\int_0^{\infty} [y(\infty) - y(\tau)] d\tau$ на рис. 4.12 соответствует общей заштрихованной площади S_0 над функцией отклика. Далее учтем, что безраз-



мерная дисперсия выражается через второй начальный момент по формуле

$$\sigma_0^2 = [M_2^i / (\bar{\tau}_d)^2] - 1. \quad (4.43)$$

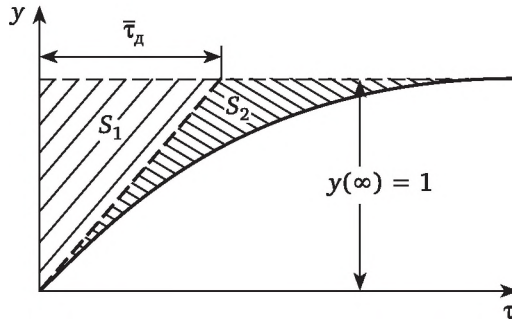


Рис. 4.12. К определению моментов функции распределения частиц потока по времени пребывания

Представим заштрихованную площадь над функцией отклика как сумму двух площадей $S_0 = S_1 + S_2$, причем

$$S_1 = y(\infty)\bar{\tau}_d / 2 = \bar{\tau}_d / 2, \quad (4.44)$$

так как $y(\infty) \rightarrow 1$.

Тогда на основании (4.43) имеем

$$\sigma_0^2 = \frac{2\bar{\tau}_d(S_1 + S_2)}{(\bar{\tau}_d)^2} - 1 = \frac{2S_2}{\bar{\tau}_d} = \frac{S_2}{S_1}. \quad (4.45)$$

Таким образом, отношение площадей S_2/S_1 служит мерой рассеяния капель диспергированной фазы по времени пребывания в аппарате.

Аналогично выводу (4.42) можно получить формулу для третьего начального момента:

$$M_3^i = 6\bar{\tau}_d \int_0^{\infty} [y(\infty) - y(\tau)]\tau d\tau. \quad (4.46)$$

Для расчета третьего центрального момента следует воспользоваться формулой связи:

$$\mu_3^0 = \frac{M_3^i}{(\bar{\tau})^3} - 3\sigma_0^2 - 1. \quad (4.47)$$

При обработке приведенной к безразмерному виду $y(t)$ функции отклика по перепаду давления $\Delta[\delta P(\tau)]$ следует воспользоваться процедурой интегрирования по методу трапеций. Тогда расчетные формулы для второго и третьего моментов принимают вид

$$M_2^i \approx \bar{\tau}_d [1 + 2 \sum_{j=1}^{n \rightarrow \infty} x_j] \Delta\tau, \quad (4.48)$$

$$M_3^{\bar{}} \approx 6\bar{\tau}_d \Delta\tau \left\{ \sum_{j=1}^{n \rightarrow \infty} \left[\frac{x_{j+1} + x_j}{2} \frac{(\tau_{j+1} + \tau_j)}{2} \right] \right\}, \quad (4.49)$$

где $x_j = 1 - y$; $\Delta\tau$ — шаг квантования по шкале времени; j — индекс отсчета.

Величины начальных моментов в $M_2^{\bar{}}$ и $M_3^{\bar{}}$ используются для определения коэффициентов продольного перемешивания. Для диффузионной модели с замкнутыми торцевыми границами, которые соответствуют граничным условиям реальных аппаратов, зависимость дисперсии рассеяния по времени пребывания в аппарате от числа Pe имеет вид

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} (1 - e^{-Pe}). \quad (4.50)$$

На практике решается обратная задача: по величине дисперсии отыскивается значение числа Pe . Формула (4.50) не позволяет это сделать в явном виде, поэтому пользуются графиком, представленным на рис. 4.13.

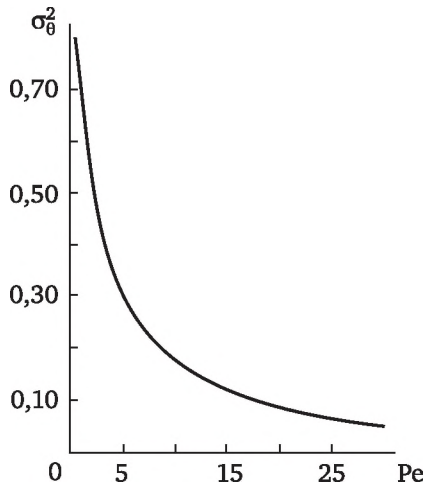


Рис. 4.13. Зависимость дисперсии рассеяния по времени пребывания в аппарате от числа Pe для диффузионной модели

Далее при заданной высоте аппарата и по найденному значению действительной средней скорости движения диспергированной фазы $\bar{\tau}_d$ (4.29) рассчитывают значение коэффициента продольного перемешивания в диспергированной фазе:

$$E_d = \bar{u}_d H / Pe. \quad (4.51)$$

Если число секций в аппарате, принимаемых за участки идеального перемешивания, фиксировано, то при оценке рассеяния по времени пребывания в аппарате ограничиваются лишь учетом второго момента. В этом случае величина обратного потока в рециркуляционной модели



может быть приближенно найдена из условия (4.14). Более точно значения обратных потоков находят с использованием рекуррентной формулы для ячеечной модели с обратными потоками:

$$M_2^0 = \frac{M_2^1}{(\bar{\tau})^2} = 2 \left(1 - \frac{1}{n^2 \tau^{n-1}} \right) \sum_{x=0}^{n-2} C_{x+2}^2 \gamma^x f^{(n-2-x)}, \quad (4.52)$$

где C_{x+2}^2 — число сочетаний из $x + 2$ по 2.

Для удобства расчета вторых начальных моментов ячеечной модели с обратными потоками в практической работе с использованием формулы (4.52) построены зависимости (рис. 4.14).

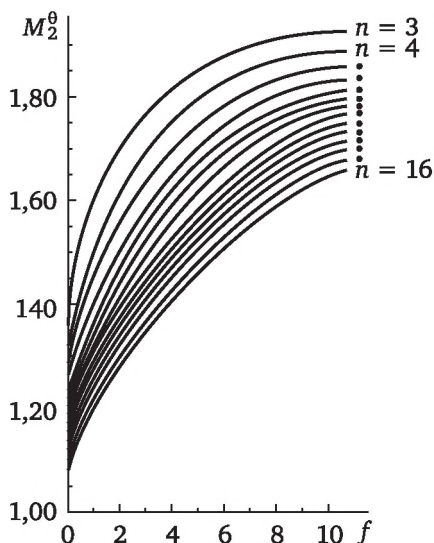


Рис. 4.14. Зависимости для расчета вторых начальных моментов ячеечной модели с обратными потоками

Третий начальный момент связан с параметрами ячеечной модели с обратными потоками следующим соотношением:

$$M_3^0 = 6 \left[1 - \frac{2}{n^2 \gamma^{n-1}} \sum_{x=0}^{n-2} \gamma^x f^{(n-2-x)} C_{x+2}^2 + \frac{2}{n^3 \gamma^{n-1}} \sum_{x=0}^{n-3} [\gamma^x f^{(n-3-x)} (n-2-x) C_{x+3}^3] \right], \quad (4.53)$$

По формуле (4.48) построены зависимости (рис. 4.15).

Когда выбор числа ячеек не соответствует числу секций аппарата (например, в насадочных колоннах), для определения числа ячеек и доли обратного потока целесообразно воспользоваться учетом второго и третьего начальных моментов одновременно. Для этого в координатах «обратный поток — число ячеек» ($f - n$) строят с помощью зависимостей две совокупности значений этих параметров, из которых одна соответствует найденному в эксперименте значению второго

момента, а другая — значению третьего момента (рис. 4.16). Точка пересечения однозначно определяет величины n^* и f^* . При этом адекватность модели и объекта выполняется с точностью до трех моментов.

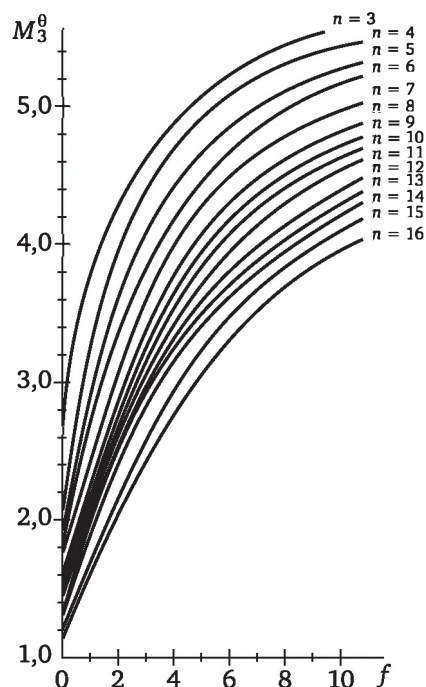


Рис. 4.15. Зависимости для расчета третьих начальных моментов для ячеечной модели с обратными потоками

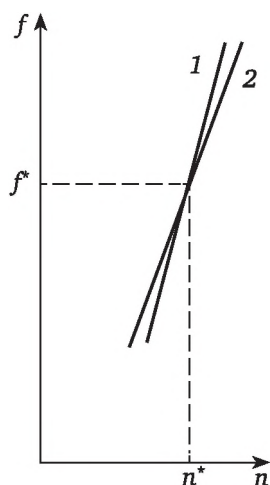


Рис. 4.16. К определению доли обратного потока и числа ячеек по экспериментальным значениям второго (1) и третьего (2) начальных моментов



Отсутствие пересечения кривых свидетельствует о значительном влиянии поперечной неравномерности. При этом модель будет адекватна лишь с точностью до двух моментов.

В данном случае число ячеек выбирают только из соображений приемлемой аппроксимации. Желательно брать $n > 10$. Параметр f в таком случае будет отражать совокупный эффект турбулентного перемешивания и поперечной неравномерности. Для оценки рассеяния по времени пребывания в аппарате такая аппроксимация оказывается достаточной. Однако структурная адекватность модели и оригинала при этом будет нарушаться, что существенно скажется на точности расчета только при нелинейных изотермах равновесия. Особенно чувствителен расчет по отношению к указанному фактору для экстракции многокомпонентных систем.

Оценку продольного перемешивания в сплошной фазе экстракторов осуществляют традиционными методами с помощью индикаторов, вводимых в поток. Чаще других используется импульсный метод. При этом на выходе объекта получают S -кривую, определение моментов по которой производится в соответствии с формулой (4.37). Обработку по методу трапеций осуществляют для S -кривой по формуле

$$M_k^r = \sum_{j=0}^n \left(\frac{C_{j+1} + C_j}{2} \frac{\tau_{j+1}^{k+1} - \tau_j^{k+1}}{k+1} \right) / \Delta \tau \sum_{j=0}^n \frac{C_{j+1} + C_j}{2}. \quad (4.54)$$

При оценке уровня продольного перемешивания по рассеянию S -кривой фиксируется совокупный эффект, обусловленный как турбулентным перемешиванием, так и всеми видами поперечной неравномерности. Между тем, как отмечалось, упорядоченность гидродинамического режима обусловлена главным образом турбулентным фактором. Для того чтобы оценить степень вклада турбулентной составляющей в продольное перемешивание, желательно располагать методом, позволяющим автономно определять значение этой составляющей.

Такой метод основан на стационарном способе ввода трассера в поток в точке, отдаленной от торцевых границ аппарата. Стохастическая природа турбулентной составляющей находит отражение в диффузионном механизме переноса. Для стационарных условий имеем

$$D_T \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} = 0, \quad (4.55)$$

где D_T — коэффициент турбулентного перемешивания.

Граничное условие для верхней торцевой границы аппарата имеет вид

$$uC_{\text{вх}} = uC_0 - D_T \left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=0}. \quad (4.56)$$

Поскольку согласно схеме организации эксперимента (рис. 4.17) трассер вводят в промежуточное сечение и $C_{\text{вх}} = 0$, получаем



$$D_{\tau} \frac{dC}{dz} \Big|_{z=0} = uC_0. \quad (4.57)$$

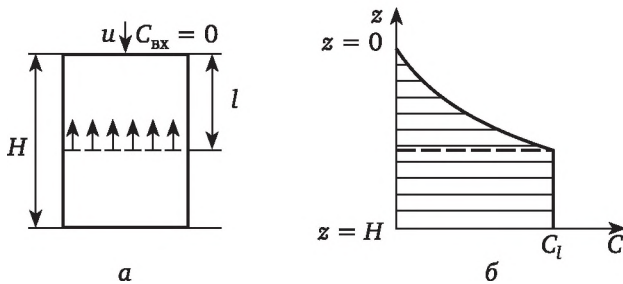


Рис. 4.17. Схема ввода трассера (а) и профиль концентрации трассера по высоте аппарата (б) для стационарного метода

Интегрирование (4.55) дает выражение

$$D_{\tau} \frac{dC}{dz} - uC = \lambda_1 = \text{const}. \quad (4.58)$$

Сопоставление (4.58) и (4.57) показывает, что $\lambda_1 = 0$. После разделения переменных и интегрирования имеем

$$\int_{C_z}^{C_l} \frac{dC}{C} = \frac{u}{D_{\tau}} \int_z^l dz, \quad (4.59)$$

$$C_z = C_l \exp \left[-\frac{u}{D_{\tau}} (l - z) \right]. \quad (4.60)$$

По зависимости (4.60) в полулогарифмических координатах можно по тангенсу угла наклона определить отношение u/D_{τ} (рис. 4.18).

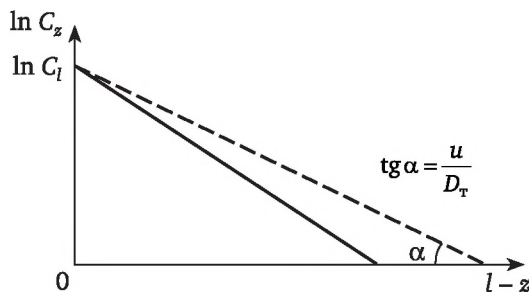


Рис. 4.18. К определению коэффициента турбулентного перемешивания по профилю концентрации в полулогарифмических координатах

Скорость сплошной фазы u при противотоке диспергированной фазы может быть определена с учетом найденного значения удерживающей способности по (4.31), а при отсутствии противотока — по показаниям приборов.



Сопоставление коэффициентов продольного перемешивания, определенных импульсным методом и методом стационарного ввода трассера, отражает уровень поперечной неравномерности в аппарате (рис. 4.19). По мере увеличения интенсивности пульсации ($J = Av$) влияние поперечной неравномерности уменьшается:

$$D_{\text{п.н}} = D_{\Sigma} - D_{\tau} \quad (4.61)$$

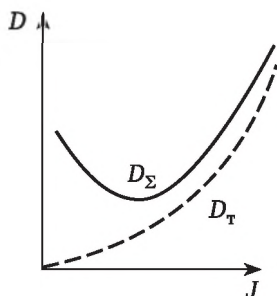


Рис. 4.19. Соотношение общего D_{Σ} и турбулентного D_{τ} коэффициентов продольного перемешивания в зависимости от интенсивности пульсации $J = Av$ насадочной колонны

и при значительных интенсивностях продольное перемешивание целиком определяется турбулентным фактором. Задача оптимального проектирования сводится к тому, чтобы подавить поперечную неравномерность при возможно более низких значениях J . При этом минимум должен оказаться существенно ниже и в области малых интенсивностей. С увеличением диаметра аппарата за счет увеличения поперечной неравномерности наблюдается обратная тенденция: сдвиг минимального значения D_{Σ} вверх и вправо по интенсивности. Улучшение масштабируемости аппаратов (переноса результатов исследования на аппараты больших размеров) за счет увеличения интенсивности J следует считать слишком дорогой ценой. Поэтому необходимо искать конструктивные варианты, обеспечивающие подавление неравномерности большой единичной мощности при ограниченной интенсивности турбулизирующих поток факторов (пульсации, вибрации и т. п.).

4.3. Математическое описание равновесия в системах жидкость — жидкость

Экспериментальные данные по фазовому равновесию в гетерогенных системах принято представлять графически в виде фазовых диаграмм. Эта форма представления равновесия ориентирована на приближенные графоаналитические методы расчета. При расчете процесса экстракции на ЭВМ условия равновесия должны быть представлены либо в виде числового массива экспериментальных данных, либо в виде



уравнений, адекватно описывающих равновесное состояние системы в рабочем интервале изменения концентраций. Аналитическая форма представления равновесной зависимости является предпочтительной по сравнению с табличным заданием, так как хорошо согласуется с математическим описанием гидродинамики экстракторов и кинетики массообмена в них.

В настоящее время построение модели равновесия в системах жидкость — жидкость на строгой теоретической основе затруднительно из-за неразработанности теории растворов. Известные способы описания равновесия можно разделить на две группы: формальные методы описания, основанные на установлении простых эмпирических соотношений между составами равновесных фаз, и полуэмпирические модели, базирующиеся на термодинамическом описании равновесия гетерогенной системы, которое при постоянных температуре и давлении имеет вид

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (4.62)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента в фазах I и II.

Раскрывая (4.62) с использованием соотношений Льюиса, получаем

$$\mu_i^I + RT \ln C_i^I \gamma_i^I = \mu_i^{II} + RT \ln C_i^{II} \gamma_i^{II}, \quad (4.63)$$

где μ_i^I — химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии; C_i — содержание i -го компонента; γ_i — коэффициент активности i -го компонента; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Равенство (4.63) легко приводится к виду

$$C_i^I = \left[\exp \left(\frac{\mu_i^{II} - \mu_i^I}{RT} \right) \right] \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} C_i^{II} = K_i \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} C_i^{II}, \quad (4.64)$$

где K_i — константа распределения i -го компонента.

Если экспериментальная равновесная зависимость близка к линейной, что обычно бывает в области очень низких концентраций, то можно пренебречь отношением коэффициентов активности и проводить расчет через константу распределения:

$$C_i^I = D_i C_i^{II}, \quad D_i = K_i \gamma_i^{II} / \gamma_i^I, \quad (4.65)$$

где D_i — коэффициент распределения, который считается постоянным в рабочем интервале изменения концентраций.

Использование линейного соотношения (4.65) чрезвычайно упрощает расчет процесса экстракции и позволяет проводить его для диффузионной и ячеечной модели с обратными потоками без ЭВМ.

Однако системы с линейными равновесными зависимостями редко встречаются в практике экстракционного разделения, при котором используют резко различающиеся по свойствам растворители и где



могут происходить образование гидратов или сольватов экстрагируемого вещества, ассоциация, диссоциация компонентов и другие химические взаимодействия. Перечисленные явления приводят к существенному отклонению состояния растворов от идеальности и соответственно к нелинейности равновесной зависимости.

Отклонение от идеальности может быть учтено путем задания в уравнении (4.64) функциональной зависимости коэффициентов активности от состава растворов. Этот способ описания фазового равновесия широко используется при расчетах парожидкостного равновесия. В последние годы появились исследования, в которых те или иные формы зависимости коэффициента активности от состава используют для описания экстракционного равновесия в многокомпонентных системах. Равновесные соотношения такого типа весьма громоздки, что существенно затрудняет расчет процесса экстракции.

Другая возможность описания нелинейных равновесных зависимостей заключается в использовании формальных соотношений между составами фаз — например, сплайн-интерполяции и полиномиальной аппроксимации. В частности, при описании распределения одного компонента между двумя несмешивающимися растворителями используют полиномиальные уравнения различных степеней:

$$C_i^I = b_0 + b_1 C_i^{II} + b_2 (C_i^{II})^2 + \dots + b_n (C_i^{II})^n, \quad (4.66)$$

где b_0, b_1, \dots, b_n — коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных.

Показатель степени n должен быть заранее найден из экспериментальной равновесной зависимости и может быть включен в число определяемых параметров.

Например, зависимость вида

$$C_i^I = b_1 C_i^{II} + b_2 (C_i^{II})^n, \quad (4.67)$$

полученная на основании закона Нернста и закона действия масс, используется для описания распределения жирных кислот между водой и органическим растворителем при наличии ассоциации молекул кислот.

Для определения коэффициентов в уравнениях (4.66) и (4.67) используют метод наименьших квадратов.

4.4. Математическое описание кинетики массопередачи в пульсационных экстракторах

Механизм массопередачи в системах жидкость — жидкость весьма сложен и недостаточно изучен. В связи с этим для определения параметров, характеризующих скорость массопередачи, приходится исполь-



зовать чисто эмпирические соотношения или приближенные модели, существенно упрощающие реальную картину.

В литературе встречается большое число эмпирических корреляций для расчета коэффициентов массопередачи. Однако попытки авторов распространить эти корреляции на возможно более широкий интервал размеров аппарата, гидродинамических условий и физических свойств системы показали, что все корреляции имеют весьма ограниченную область применения и их нельзя экстраполировать. Более общий характер имеют уравнения, полученные на основе упрощенного модельного представления механизма массопередачи.

Анализ процессов массопередачи на основе представления о межфазной турбулентности позволяет в явной форме через фактор гидродинамического состояния поверхности раздела фаз выразить влияние подвода дополнительной энергии на скорость процесса массопередачи. Этот подход может быть использован для исследования влияния величины подводимой энергии (перемешивание, вращение дисков, вибрация, пульсация и т. д.) на кинетику массопередачи и выбор оптимального значения подаваемой энергии.

Не останавливаясь на рассмотрении теорий массопередачи, которые подробно изложены в учебнике В. В. Кафарова, отметим, что имеет самостоятельное значение следствие из двухпленочной теории массопередачи, которое носит название принципа аддитивности сопротивлений. Использование этого принципа дает возможность разложить общее сопротивление массопередачи на сопротивления в фазах и отдельно изучить массоотдачу в каждой из фаз. Для равновесной зависимости вида $C^I = mC^{II}$ формулы аддитивности сопротивлений имеют вид

$$\frac{1}{K_{oG}} = \frac{1}{K_G} + \frac{m}{K_L} \quad (4.68)$$

или

$$\frac{1}{K_{oL}} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{mK_G}, \quad (4.69)$$

где K_{oG}, K_{oL} — общие коэффициенты массопередачи, отнесенные к фазам G и L соответственно, c^{-1} ; m — тангенс угла наклона равновесной зависимости; K_G и K_L — частные коэффициенты массоотдачи по фазам G и L , c^{-1} .

Применение формулы аддитивности сопротивлений позволяет выделить в ряде случаев фазу, сопротивление которой является лимитирующим, что значительно упрощает рассмотрение процессов массопередачи.

Многочисленные экспериментальные исследования применимости принципа аддитивности свидетельствуют о том, что допущение двухпленочной теории о равновесии на поверхности раздела фаз и вытекающие из него соотношения (4.68) обычно корректны, за исключением



случаев, когда необходимо учитывать сопротивление поверхности раздела фаз. Такая потребность возникает при изменении температуры на поверхности раздела фаз, при различии теплот испарения компонента в жидких фазах, при адсорбции небольших количеств поверхностно-активных веществ, спонтанной межфазной турбулентности, химической реакции на границе раздела фаз и т. п. Это дополнительное сопротивление может быть учтено в формуле аддитивности (4.68) дополнительным слагаемым, однако методы экспериментального определения поверхностного сопротивления еще не разработаны.

При описании массопередачи в процессе экстракции, когда одна жидкая фаза является сплошной, а вторая распределена в ней в виде капель, следует учитывать, что переносы вещества в каждой фазе существенно различаются. Это объясняется различием гидродинамических условий переноса массы внутри капли и в сплошной фазе. Одна из причин турбулизации сплошной фазы — движение частиц дисперсной фазы. Единственным источником конвекции внутри капли дисперсной фазы является трение между поверхностью капли и сплошной фазой, возникающее в результате относительного движения фаз. В условиях стесненного движения капель дисперсной фазы в пульсационных аппаратах на гидродинамические условия помимо указанных факторов влияют также соударения капель дисперсной фазы между собой и с элементами внутренней конструкции аппарата, приводящие в конечном счете к коалесценции и редиспергированию капель, а также вращательное и возвратно-поступательное движение системы в целом. В настоящее время строго описать все указанные взаимодействия в объеме фаз, а также явления на границе раздела не представляется возможным. Наиболее изучен простейший случай массопередачи между единичной каплей и окружающей жидкостью. Для него получены уравнения расчета частных коэффициентов массоотдачи по сплошной и дисперсной фазе при допущении, что сопротивление процессу массопередачи оказывает лишь одна из фаз.

Вид выражения для расчета коэффициента массоотдачи зависит от принятого допущения о механизме переноса веществ. Если капли рассматриваются как твердые шарообразные частицы, перенос вещества в которых происходит только за счет молекулярной диффузии, то коэффициент массоотдачи по дисперсной фазе можно рассчитать по уравнению

$$K_d = 2\pi D_d / 3d_k, \quad (4.70)$$

где D_d — коэффициент молекулярной диффузии в дисперсной фазе, $\text{м}^2/\text{с}$; d_k — диаметр капли, м.

В зависимости от размера капли применяется та или иная модель.

Модель Ньюмена — Гробера (4.70) применима только для капель очень малого размера ($d_k \leq 10^{-4}$ м) и определяет нижний предел скорости массопередачи.



Для шарообразных капель с внутренней циркуляцией получено выражение

$$K_d = 17,9 D_d / 3 d_k. \quad (4.71)$$

Экспериментальная проверка показала, что уравнение (4.71) справедливо при $5 \cdot 10^{-4} < d_k < 3 \cdot 10^{-3}$ м.

Для расчета коэффициента массоотдачи в очень больших каплях, диаметром $3 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$ м, применима модель Хэндлоса — Бэрона, описывающая другой предельный случай, когда движение жидкости в капле полностью турбулентно, причем происходит по концентрическим окружностям. При выводе уравнения принято допущение о том, что в течение одного цикла происходит полное перемешивание жидкости в радиальном направлении между соседними линиями тока. Модель Хэндлоса — Бэрона учитывает зависимость скорости циркуляции жидкости в капле от скорости ее движения, поэтому окончательное выражение для коэффициента массоотдачи также включает скорость движения капли:

$$K_d = 0,00375 v_o / (1 + \mu_d / \mu_c), \quad (4.72)$$

где v_o — скорость осаждения или подъема одиночной капли; μ_d , μ_c — кинематическая вязкость дисперсной и сплошной фаз.

Эта модель соответствует верхнему пределу скорости массопередачи в дисперсной фазе.

В интервале размеров капель $3 \cdot 10^{-3} < d_k < 8 \cdot 10^{-3}$ м, когда существенными становятся эффекты осцилляции капель и отклонения от сферической формы и капля не является полностью турбулентной, не справедлива ни одна из перечисленных моделей. В этом случае нужно использовать метод Кольдербенка и Корчинского с заменой коэффициента молекулярной диффузии на коэффициент турбулентной диффузии. Для ориентировочного определения коэффициента турбулентной диффузии можно использовать соотношение, полученное в результате сравнения модели твердых шарообразных капель с моделью Хэндлоса — Бэрона:

$$D'_d = 0,00057 \text{Pe}'_d D_d, \quad (4.73)$$

где D'_d — эффективный коэффициент диффузии; Pe'_d — модифицированное число Пекле:

$$\text{Pe}'_d = d_k v_o / [D_d (1 + \mu_d / \mu_c)]. \quad (4.74)$$

Скорость массопередачи в сплошной фазе также зависит от структуры потоков в капле. Если капли ведут себя как твердые шары, то для расчета коэффициента массоотдачи по сплошной фазе можно использовать корреляцию Штайнбергера и Трейбала:



$$\begin{aligned} Sh_c &= \frac{K_c d_k}{D_c} = Sh' + 0,347(Re Sc_c^{0,5})^{0,62}, \\ Sh' &= 2 + 0,569(Gr_c Sc_c)^{0,25} \text{ при } Gr_c Sc_c < 10^8, \\ Sh' &= 2 + 0,0254(Gr_c Sc_c)^{1/3} Sc_c^{0,244} \text{ при } Gr_c Sc_c < 10^8, \end{aligned} \quad (4.75)$$

где

$$Re = v_o d_k \rho_c / \mu_c; \quad Sc_c = \mu_c / \rho_c D_c; \quad Gr_c = g d_k^3 \Delta \rho (\rho_c / \mu_c)^2;$$

ρ_c — плотность сплошной фазы; $\Delta \rho = \rho_c - \rho_d$; D_c — коэффициент диффузии в сплошной фазе, м²/с; Sh — число Шервуда; Sc — число Шмидта; Gr — число Грасгофа.

Для расчета коэффициента массоотдачи по сплошной фазе в случае обтекания капель с внутренней циркуляцией можно использовать модель Хигби, которая в простейшем варианте, когда время контакта фаз принимается равным времени подъема капли на расстояние, равное ее диаметру, дает следующее выражение для расчета коэффициента массоотдачи:

$$K_c = 1,13 Pe_c^{0,5} = 1,13 (D_c v_o / d_k)^{0,5}. \quad (4.76)$$

Модель Хигби применима в том случае, когда время контакта достаточно мало, а градиент концентрации капли велик. В противном случае необходимо учитывать конвективную диффузию вблизи поверхности капли.

Для капель с внутренней циркуляцией можно использовать также эмпирическую корреляцию Элцинга и Банчеро:

$$Sh_c = 5,52 \left(\frac{\mu_c + \mu_d}{2\mu_c + 3\mu_d} \right)^{3,47} \left(\frac{d_k \sigma \rho_c}{\mu_c^2} \right)^{0,056} Pe_c^{0,5}, \quad (4.77)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; d_k — диаметр капли; μ — вязкость.

Это выражение можно использовать при $3600 < Re_c < 22\,500$. Для осциллирующих капель большого диаметра значение Sh_c увеличивается примерно на 45 %.

После расчета коэффициентов массоотдачи по приведенным выше формулам коэффициент массопередачи находят по формуле аддитивности. Коэффициент m в формуле аддитивности, характеризующий равновесную зависимость, есть тангенс угла наклона для линейной зависимости или среднее значение производной $d\psi(C_L)/dC_L$ на рабочем участке кривой равновесия.

Необходимые для расчета по формулам (4.70)–(4.77) значения диаметра капель d_k и скорости движения капель следует определять экспериментально на системе рабочих жидкостей в лабораторном аппарате при заданной интенсивности пульсации или рассчитывать приближенно по эмпирическим формулам, приведенным ниже.



Расчет среднего объемно-поверхностного диаметра капель в пульсационных насадочных колоннах с насадкой в виде колец Рашига можно проводить по формуле

$$d_k = 7,25 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\sigma}{\Delta \rho g} \right)^{0,5} \left(\frac{I \mu_c}{\sigma} \right)^{-1,4}, \quad (4.78)$$

где I — интенсивность пульсации.

Аналогичная формула для колонн с насадкой КРИМЗ имеет вид

$$d_k = 0,135 \varepsilon \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} I^{-10}, \quad (4.79)$$

где ε — доля свободного сечения насадки.

В отсутствие экспериментальных данных скорость осаждения или всплывания капель дисперсной фазы можно рассчитать по соотношению Кли и Трейбала, которое в размерном виде в системе СГС имеет вид

$$v_o = \frac{0,481 \Delta \rho^{0,58} d_k^{0,7}}{\rho_c^{0,45} \mu_c^{0,11}} \quad \text{при } d_k < d_{кр}, \quad (4.80)$$

$$v_o = 6,25 \cdot 10^{-3} \Delta \rho^{0,28} \mu_c^{0,1} \sigma^{0,18} / \rho_c^{0,55} \quad \text{при } d_k > d_{кр}, \quad (4.81)$$

где $d_{кр}$ — критический размер капель, выше которого скорость всплывания или осаждения капли перестает зависеть от ее диаметра:

$$d_{кр} = 7,25 (\sigma / g \Delta \rho)^{0,15}, \quad (4.82)$$

где

$$p = \rho_c^2 \sigma^3 / g \mu_c^4 \Delta \rho. \quad (4.83)$$

4.5. Алгоритм расчета колонных экстракторов

Алгоритм расчета колонного аппарата приводит к численному решению системы математических уравнений для процесса экстракции, содержащей блоки описания структуры потоков, равновесия между фазами и кинетики массопередачи.

Результатом расчета является концентрационный профиль для заданных соотношений нагрузок по фазам и высоте рабочей части аппарата. Вариация методом сканирования этих двух факторов при определенном режиме колебаний позволяет подобрать оптимальные габариты экстрактора и соотношение нагрузок по фазам для обеспечения требуемой степени извлечения целевого компонента (разделения целевых компонентов) при заданных концентрациях в исходном растворе.

Общая структура ячеечной модели с обратными потоками с учетом массопередачи приведена на рис. 4.3.



Для этой модели приняты следующие допущения: 1) экстрагент и фаза рафината взаимно нерастворимы; 2) объемный коэффициент массопередачи (K_V^G) постоянен по высоте колонны; 3) объемные скорости экстрагента (L) и рафината (G) постоянны по высоте колонны; 4) объемы ячеек идеального смешения одинаковы; 5) обратное перемешивание в пределах каждой фазы выражается постоянными долями обратных потоков (f_G и f_L).

Система математических уравнений, составленная для структуры, приведенной на рис. 4.3 в форме, удобной для алгоритмизации расчетов, имеет вид

$$\begin{aligned}(1 + f_G)C_2^G - (1 + f_G)C_1^G - \lambda_G(C_1^G - C_{1E}^G) &= P_{11}(\bar{C}), \\ f_L C_2^L - (1 + f_L)C_1^L + C_0^L + \lambda_G \phi(C_1^G - C_{1E}^G) &= P_{21}(\bar{C}), \\ F(C_{1E}^L) - H_E(C_{1E}^G) &= \Phi_1(\bar{C}).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1 + f_G)C_{j+1}^G - (1 + 2f_G)C_j^G + f_G C_{j-1}^G - \lambda_G(C_j^G - C_{jE}^G) &= P_{1j}(\bar{C}), \\ f_L C_{j+1}^L - (1 + 2f_L)C_j^L + (1 + f_L)C_{j-1}^L + \lambda_G \phi(C_j^G - C_{jE}^G) &= P_{2j}(\bar{C}), \\ F(C_{jE}^L) - H_E(C_{jE}^G) &= \Phi_j(\bar{C}).\end{aligned} \quad (4.84)$$

$$\begin{aligned}C_{\text{вх}}^G - (1 + f_G)C_n^G + f_G C_{n-1}^G - \lambda_G(C_n^G - C_{nE}^G) &= P_{1n}(\bar{C}), \\ -(1 + f_L)C_n^L + (1 + f_L)C_{n-1}^L + \lambda_G \phi(C_n^G - C_{nE}^G) &= P_{2n}(\bar{C}), \\ F(C_{nE}^L) - H_E(C_{nE}^G) &= \Phi_n(\bar{C}),\end{aligned}$$

где $j = 1, \dots, n$ — номер ячейки; $C_0^L \equiv C_{\text{вх}}^L$ — концентрация целевого вещества в экстрагенте на входе в аппарат; $C_{n+1}^G \equiv C_{\text{вх}}^G$ — концентрация целевого вещества в исходном растворе на входе в аппарат; ϕ — соотношение нагрузок по фазам рафината и экстрагента; $\lambda_G = H/n\text{ВЕП}_G$ — параметр, характеризующий число единиц переноса на одну ячейку по фазе G ; P, Φ — функции рассогласования уравнений материального баланса и равновесия соответственно.

Параметр λ_G связан с величинами $K_V^G, F_{\text{св}}$ и с высотой ячейки смешения (см. выше). Величины K_V^G и $F_{\text{св}}$ вычисляют при предварительном расчете. Высота ячейки смешения для секционированных и тарельчатых колонн может быть принята равной высоте секции — расстоянию между тарелками. Для насадочных аппаратов высота ячейки смешения зависит от режима колебаний и определяется экспериментально на пилотной установке. На практике найдено, что в диапазоне интенсивности колебаний 800—1800 мм/мин, который соответствует рабочим режимам колебаний, высота ячейки смешения составляет 8—15 см. Слагаемое $\lambda_G(C_k^G - C_{kE}^G)$ в системе (4.84) отражает кинетику массопередачи и содержит равновесную концентрацию рафината. Эту концентрацию определяют из уравнений равновесия, входящих в систему математического описания, например (4.66), (4.67).

Равновесные характеристики экстракционной системы представлены в алгоритме в наиболее общей форме неявных функций. Это связано с особенностями термодинамического описания систем с большими отклонениями от идеальности. В частном случае полиномиальной аппроксимации изотерм равновесия имеем

$$H(C_{jE}^G) \equiv C_{jE}^G. \quad (4.85)$$

В алгоритме предусмотрена возможность расчета с переменным набором коэффициентов в уравнении изотермы (4.66) при разных гидродинамических режимах.

4.6. Решение системы уравнений, моделирующих процесс экстракции

Расчет концентрационного профиля по высоте колонны проводится на основании метода Ньютона — Рафсона для систем нелинейных уравнений в сочетании с методом матричной прогонки. Метод Ньютона — Рафсона включает линеаризацию системы математического описания, содержащую нелинейные равновесные зависимости.

В общем виде процедура сводится к итерационному расчету вектора концентрации \bar{r}_{k+1} из системы вида

$$J_k^*(\bar{r}_{k+1} - \bar{r}_k) + \bar{P}(\bar{r}_k) = \bar{P}(\bar{r}_{k+1}) \rightarrow \varepsilon^*(\Phi), \quad (4.86)$$

$$J_k^* = \partial \bar{P}(\bar{r}_k) / \partial \bar{r}_i, \quad (4.87)$$

причем $\bar{P}(\bar{r}_{k+1}) = \varepsilon^*(\Phi)$ при $(\bar{r}_{k+1}) = \bar{r}^* = \bar{r}_k [I + \sigma^*(\Phi)]$, где \bar{r}^* — вектор решения при заданной погрешности $\sigma^*(\Phi)$, связанной с погрешностью $\varepsilon^*(\Phi)$.

В результате линеаризации исходной системы (4.84) получается система, содержащая матрицу Якоби, которая имеет трехдиагональную блочную структуру:

$$\begin{bmatrix} B_1 & D_1 & & & & \\ A_2 & B_2 & D_2 & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & A_j & B_j & D_j & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & A_{n-1} & B_{n-1} & D_{n-1} \\ & & & A_n & B_n & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ V_j \\ \cdot \\ \cdot \\ V_{n-1} \\ V_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ E_j \\ \cdot \\ \cdot \\ E_{n-1} \\ E_n \end{bmatrix}, \quad (4.88)$$

где



$$A_j = \begin{bmatrix} -\delta_j^A f_G & 0 \\ 0 & -(1+\delta_j^A) f_L \end{bmatrix}; D_j = \begin{bmatrix} -(1+\delta_j^D) f_G & 0 \\ 0 & -\delta_j^D f_L \end{bmatrix}; \quad (4.89)$$

$$B_j = \begin{bmatrix} 1+(1+\delta_j^B) f_G + \lambda_G & 0 & -\lambda_G \\ -\lambda_G \Phi & 1+(1+\delta_j^B) f_L & \lambda_G \Phi \\ 0 & \frac{\partial \Phi}{\partial C_j^L} & \frac{\partial \Phi}{\partial C_j^G} \end{bmatrix}; \quad (4.90)$$

$$V_j = \begin{bmatrix} C_j^G \\ C_j^L \\ C_{jE}^G \end{bmatrix}; E_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ C_0^L \\ \left(\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial C_1^i} C_1^i - \Phi \right) \end{bmatrix}; E_n = \begin{bmatrix} C_{n+1} \\ 0 \\ \left(\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial C_n^i} C_n^i - \Phi \right) \end{bmatrix}; \quad (4.91)$$

$$\delta_j^A = \begin{cases} 0 & \text{при } j=1, \\ 1 & \text{при } 2 \leq j \leq n; \end{cases} \delta_j^B = \begin{cases} 0 & \text{при } j=1, \dots, n, \\ 1 & \text{при } 2 \leq j \leq n-1; \end{cases} \delta_j^D = \begin{cases} 0 & \text{при } j=n, \\ 1 & \text{при } 1 \leq j \leq n-1, \end{cases} \quad (4.92)$$

где $\delta_j^A, \delta_j^B, \delta_j^D$ — символы Кронекера, учитывающие граничные условия.

Недиагональные подматрицы A_j и D_j содержат лишь доли обратных потоков по фазам, а диагональные блоки B_j состоят из переменных элементов (производные от равновесных характеристик) и постоянных элементов в рамках принятых допущений (характеристики структуры потоков f_G, f_L кинетики массопередачи λ_G и режима противотока Φ).

Все свободные члены системы (4.84), которые не входят в вектор решения и имеют смысл начальных условий (C_0^L, C_{n+1}^G), переносят в правую часть (4.84). Вектор правой части содержит невязки (рассогласования) уравнений равновесия вида

$$\sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial C_{jE}^i} \right) C_{jE}^i - \Phi, \quad (4.93)$$

где i — индекс фазы; Φ — рассогласование уравнений равновесия; C_{jE}^i — концентрация компонента j ; E — equilibrium — равновесный.

Вектор концентраций на каждом шаге итераций рассчитывают с помощью метода матричной прогонки. В прямом ходе прогонки трехдиагональная блочная матрица Якоби сводится к двухдиагональной верхней или нижней в зависимости от порядка следования ячеек (от n -й ячейки к 1-й или от 1-й к n -й) с использованием следующего матричного рекуррентного преобразования (здесь порядок следования ячеек от 1-й к n -й):



$$\begin{aligned}
 \tilde{C}_1 &= B_1, \\
 \tilde{C}_j &= B_j - D_j(C_{j-1})^{-1}A_{j-1}, \\
 \tilde{E}_1 &= E_1, \\
 \tilde{E}_j &= E_j - D_j(C_{j-1})^{-1}A_{j-1}.
 \end{aligned}
 \tag{4.94}$$

Вектор решения рассчитывают при обратном ходе прогонки по следующему матричному соотношению [последовательность счета обратна рекуррентности в преобразовании (4.94)]:

$$\begin{aligned}
 V_n &= (\tilde{C}_n)^{-1} \tilde{E}_n, \\
 V_j &= (\tilde{C}_j)^{-1} [\tilde{E}_j - A_j \tilde{E}_{j+1} (\tilde{C}_{j+1})^{-1}].
 \end{aligned}
 \tag{4.95}$$

В качестве начального приближения для переменных матрицы Якоби используют производные от равновесной зависимости при нулевых аргументах ($\partial\Phi / \partial C_E^L$ при $C_E^L = 0$ и $\partial\Phi / \partial C_E^G$ при $C_E^G = 0$).

Блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 4.20.

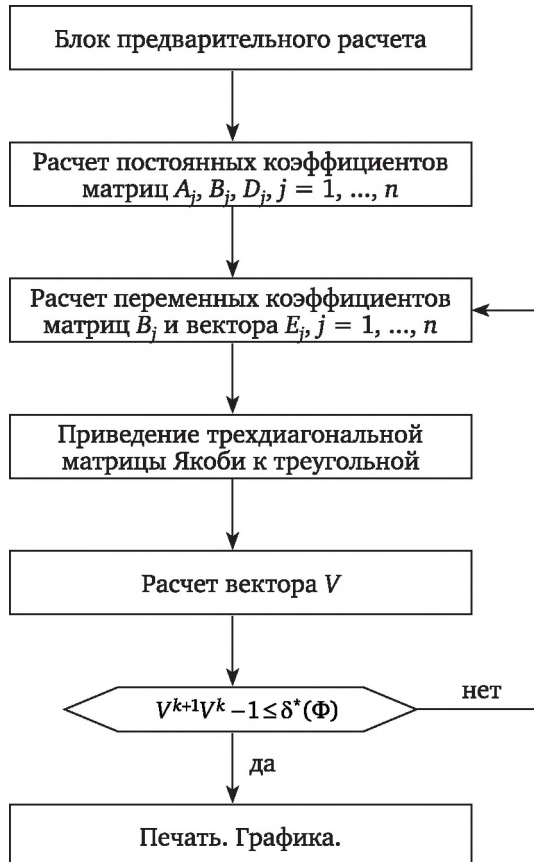


Рис. 4.20. Блок-схема алгоритма расчета профиля концентраций по высоте аппарата



4.7. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики в экстракторе

Цель работы. Исследовать течение сплошной фазы и определить коэффициенты продольного перемешивания методом импульсного введения индикатора. Построить математическую модель по сплошной фазе, определить ее параметры и объяснить полученные результаты.

Описание установки

В качестве объекта используется пульсационный экстрактор, схема которого представлена на рис. 4.21. Экстрактор состоит из колонны 3, собранной из стеклянных царг с внутренним диаметром 148 мм. Царги соединены между собой с помощью дюралюминиевых фланцев, стянутых шпильками. Колонна заполнена насадкой КРИМЗ. Расстояние между элементами насадки составляет 50 мм. Пространство между элементами насадки КРИМЗ заполнено частично (в один слой) полыми полиэтиленовыми шариками диаметром 15 мм в количестве 50 штук. Высота насадочной части колонны 1600 мм.

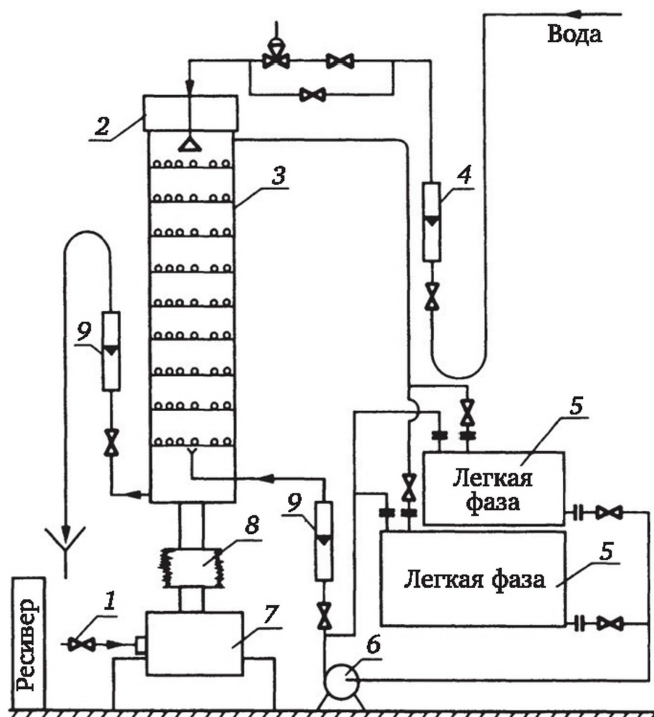


Рис. 4.21. Схема пульсационной экстракционной установки:

- 1 — воздушный вентиль; 2 — отстойник; 3 — экстрактор; 4, 9 — ротаметры РС-5 для измерения расхода фаз; 5 — емкости для хранения легкой фазы; 6 — насос; 7 — исполнительный механизм; 8 — сифон для создания пульсаций жидких фаз в экстракторе

В торцах фланцев просверлены отверстия для пробоотборников, через которые производится отбор сплошной фазы. В эксперименте сплошной фазой является вода.

В верхней части колонны закреплен отстойник 2, представляющий собой плоскую коробку из нержавеющей стали с поперечным сечением 5800 мм² и высотой 350 мм. К днищу колонны через подводящий патрубок присоединен полиэтиленовый шильфон 8 диаметром 120 мм, приводимый в колебательное движение с помощью пневматического механизма 7, питаемого сжатым воздухом под давлением 0,2—0,3 МПа.

Частота пульсаций шильфона плавно изменяется с помощью генератора пульсаций, собранного на пневмоэлементах системы УСЭППА и подающего периодический сигнал на исполнительный механизм 7. Амплитуда пульсаций регулируется расходом питающего воздуха.

Расход по сплошной (водной) и дисперсной фазам контролируется с помощью ротаметров РС-5 — позиции 4 и 9 на рис. 4.21 (табл. 4.1). Легкая фаза находится в емкостях 5 и подается центробежным насосом 6.

Таблица 4.1

Калибровка ротаметров на подаче и сливе воды*

Показания шкалы ротаметра, %	Расход воды при подаче, л/ч	Расход воды при сливе, л/ч	Показания шкалы ротаметра, %	Расход воды при подаче, л/ч	Расход воды при сливе, л/ч
10	115	92	65	—	320
20	162	134	70	396	—
30	210	—	80	444	—
40	256	216	85	—	400
50	304	—	100	535	480
60	350	—			
* Концентрация раствора трассера (KCl) — 50 г/л. Производительность пневмоклапана — 54 л/ч					

Для изучения гидродинамики сплошной фазы используется импульсный ввод индикатора (трассера). Индикатором служит раствор соли KCl. Трассер вводится через пневмоклапан в верхнюю часть колонны. Концентрация определяется измерителем электропроводности МИЭЖ на выходе из экстрактора. Электрический сигнал, снимаемый с прибора, фиксируется с помощью цифрового вольтметра.

Пуск и выключение установки

1. Включить питание измерительных приборов. (Питание пневматических приборов осуществляется сжатым воздухом под давлением 0,14 МПа.) Для этого открыть воздушный вентиль 1, расположенный на линии подачи сжатого воздуха за установкой.



Внимание! Включение и пуск установки и приборов выполняется только в присутствии преподавателя.

2. Подать в экстрактор сплошную (водную) фазу, по ротаметру установить требуемый расход и обеспечить ровный сток сплошной фазы из экстрактора.

3. Можно приступить к выполнению работы.

При аварийных ситуациях (возможности разрыва сиффона или переполнения колонны жидкостью) необходимо:

1) перекрыть вентиль подачи воды;

2) в случае разрыва сиффона быстро слить жидкость из колонны.

При возникновении пожароопасных ситуаций следует:

а) выключить главный рубильник на щите лаборатории;

б) выполнить требования п. 1 и 2;

в) воспользоваться огнетушителем или песком для тушения возникшего очага пожара (находится под общим электрическим щитом).

Методика исследования коэффициента продольного перемешивания в сплошной фазе

Определение коэффициентов продольного перемешивания производится на одной нагрузке для нескольких режимов пульсаций.

1. Установить заданную нагрузку по сплошной фазе (подача диспергированной фазы в колонну не производится).

2. Импульсно ввести индикатор в колонну (ввод осуществляется нажатием кнопки ввода трассера, расположенной на стойке контрольно-измерительных приборов).

3. Снять кривую отклика системы (С-кривую) по цифровому вольтметру.

4. Обработать полученные С-кривые на ЭВМ.

5. Рассчитать значения коэффициента продольного перемешивания.

6. Представить зависимость коэффициента продольного перемешивания от интенсивности пульсаций (графически).

Техника безопасности

1. Не оставлять установку в рабочем состоянии без надзора.

2. Не выполнять работы с использованием открытого пламени.



Глава 5

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

5.1. Теоретические основы кристаллизации из растворов

Кристаллизацией называется процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов из растворов и расплавов.

В химической технологии процессы кристаллизации широко используются для получения в чистом виде различных веществ. Осуществляемое в промышленном масштабе одновременное получение большого числа кристаллов носит название *массовой кристаллизации*.

Кристаллизация относится к разряду сложных физикохимических процессов детерминированных и стохастической природы. Основной движущей силой кристаллизации из растворов является пересыщение раствора $\Delta C = C - C^*$ (C — концентрация раствора, C^* — его равновесная концентрация). Пересыщение может создаваться различными способами: осаждением, испарением раствора, с помощью химической реакции и т. д. Процесс кристаллизации может проводиться как периодическим, так и непрерывным способом.

Массовую кристаллизацию обычно проводят из водных растворов, понижая растворимость кристаллизующего вещества путем изменения температуры раствора или удаления части растворителя.

5.1.1. Равновесие между твердой и жидкой фазами

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой при данной температуре, называется *насыщенным*. В насыщенных растворах между кристаллами и жидкой фазой устанавливается подвижное равновесие (количество ионов либо молекул, переходящих в жидкую фазу с поверхности кристаллов, равно количеству вновь встраиваемых в кристаллы ионов либо молекул за одинаковый интервал времени). Однако при определенных условиях концентрация растворенного вещества может быть больше соответствующей равновесной концентрации при данной температуре.



Такие растворы называются *пересыщенными*. Они нестабильны и легко переходят в состояние насыщения с выделением части твердой фазы.

На основе диаграмм состояния растворов можно выяснить поведение раствора при его кристаллизации и получить данные для выбора наиболее рационального способа проведения процесса кристаллизации. На рис. 5.1 изображены диаграммы состояний трех бинарных систем. В каждой системе ниже линии 1—1 (линии растворимости) находится область ненасыщенных растворов (область В). Пунктирная линия 2—2 условно делит область пересыщенных растворов на две части. Между линиями 1—1 и 2—2 расположена относительно устойчивая, или метастабильная, область Б и над линией 2—2 — неустойчивая, или лабильная, область А.

Пересыщенные растворы с концентрациями, соответствующими лабильной области, быстро кристаллизуются, в метастабильной же области эти растворы то или иное время остаются без изменения.

Границы метастабильной области зависят от большого числа факторов: температуры раствора, скорости его охлаждения или испарения, перемешивания и т. д. Из соединений с резко возрастающей кривой растворимости (рис. 5.1, а) при относительно большом снижении температуры насыщенного раствора от T_2 до T_1 состояние раствора сначала отвечает метастабильной области (участок от C_0 до C_x), а затем — области пересыщенных растворов, где происходит выделение твердой фазы. При этом раствор снова становится насыщенным, и его концентрация значительно уменьшается (от C_0 до C'_0).

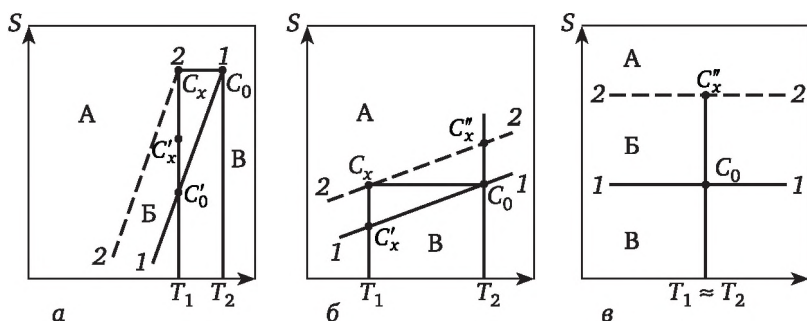


Рис. 5.1. Диаграммы растворимость S — температура T для бинарных систем:

а — KNO_3 ; б — KCl ; в — NaCl

Кристаллизацию таких растворов, близких к насыщению, целесообразно вести путем их охлаждения, осуществляя быстрый переход в благоприятную для кристаллизации метастабильную область.

Для веществ, растворимость которых медленно возрастает с ростом температуры (рис. 5.1, б), переход в область пересыщения (от C_0 до C_x)

происходит лишь при значительном снижении температуры. При этом количество выпавшей из раствора твердой фазы невелико. На рисунке видно, что состояние пересыщения может быть достигнуто и при постоянной температуре путем удаления части растворителя. Для таких растворов вопрос о выборе оптимального способа кристаллизации решается технико-экономическим расчетом.

Наконец, на рис. 5.1, в рассмотрен случай, когда растворимость кристаллизуемого вещества почти не изменяется при изменении температуры. Для таких веществ целесообразно проводить кристаллизацию путем выпаривания.

5.1.2. Кинетика процесса кристаллизации

Скорость кристаллизации определяется рядом факторов, среди которых степень пересыщения раствора, температура, интенсивность перемешивания, наличие поверхностей, примесей и др. Указанные факторы влияют на механизм протекания процесса. Сложность учета влияния различных факторов заключается в том, что процесс возникновения кристаллических зародышей и рост из них кристаллов протекают одновременно.

Образование зародышей в пересыщенных растворах происходит самопроизвольно. Зародыши возникают часто в результате процесса ассоциации при столкновении молекул в растворе. Ассоциаты находятся в подвижном равновесии с раствором, и видимой кристаллизации не происходит. Этот период называют *индукционным*.

В зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, степени пересыщения и наличия примесей продолжительность индукционного периода может сильно различаться. Ее можно сократить путем внесения в пересыщенный раствор кристалликов растворенного вещества — затравки. Начало массовой кристаллизации соответствует моменту нарушения устойчивого подвижного равновесия в растворе.

Скорость образования зародышей можно увеличить путем понижения температуры, роста скорости перемешивания, внешних механических воздействий (встряхивание, трение). Большое влияние на образование зародышей оказывают шероховатость стенок кристаллизатора, материал мешалки.

Соотношения, количественно описывающие скорость образования зародышей, носят, как правило, эмпирический характер и отражают тот или иной механизм процесса.

При гомогенном зародышеобразовании скорость I процесса пропорциональна величине пересыщения ΔC раствора.

В системах с малым пересыщением большое значение имеет вторичное зародышеобразование. Оно происходит вследствие столкновения кристаллов друг с другом либо с поверхностями стенок аппарата, мешалки, а его скорость также сильно зависит от пересыщения.



Рост кристаллов происходит на сформировавшихся и достигших критической величины зародышах. Кристаллы обладают большой поверхностной энергией, за счет которой происходит встраивание в кристаллическую решетку новых ионов либо молекул растворенного вещества.

Скорость кристаллизации $dM_{кр}/dt$ определяется как изменение массы кристаллической фазы $M_{кр}$ в единице объема в единицу времени.

Как видно на рис. 5.2, скорость кристаллизации не является постоянной, а меняется во времени в зависимости от условий кристаллизации. Сначала скорость равна нулю (период индукции), затем достигает максимума и снова уменьшается.

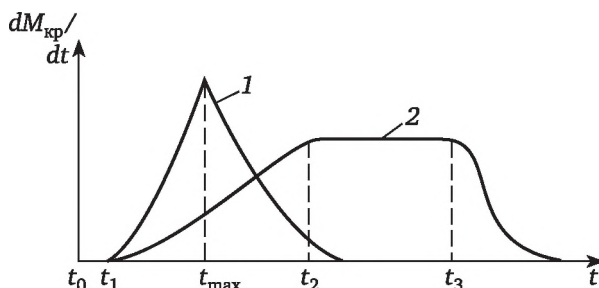


Рис. 5.2. Зависимость скорости кристаллизации от времени:

1 — при больших степенях пересыщения; 2 — при малых степенях пересыщения

При больших степенях пересыщения раствора (кривая 1 на рис. 5.2) наблюдается резкий максимум скорости процесса. При малых степенях пересыщения или при наличии тормозящих кристаллизацию примесей на кривой скорости кристаллизации наблюдается пологий максимум (см. рис. 5.2, кривая 2).

Повышение температуры способствует росту скорости кристаллизации, поскольку уменьшается вязкость среды и облегчается диффузия. Однако рост температуры сильнее сказывается на числе зародышей, что приводит к образованию мелких кристаллов.

Процесс роста кристаллов, в результате которого растворенное вещество выделяется на поверхности растущего кристалла, обычно протекает в два этапа.

Первый этап — перенос растворенного вещества к поверхности кристалла — записывается в виде уравнения массоотдачи:

$$dm / dt = \beta F_s (C - C_r), \quad (5.1)$$

где m — масса кристалла; β — коэффициент массоотдачи; F_s — поверхность кристалла; C , C_r — концентрация кристаллизующегося вещества в основной массе раствора и у поверхности (границы) кристалла.

Второй этап — встраивание в кристаллическую решетку — определяется соотношением

$$dm / dt = \beta_{кр} F_s (C_r - C^*)^n, \quad (5.2)$$

где $\beta_{кр}$ — коэффициент кристаллизации, зависящий от температуры; C^* — равновесная концентрация насыщенного раствора, n — эмпирический показатель степени.

Из уравнений (5.1), (5.2) можно определить C_{Γ} , а затем, подставив C_{Γ} в уравнение (5.1), определить скорость роста кристалла. Если $n = 1$, то

$$dm / dt = \rho_{\text{ТВ}}^0 \eta = \frac{F_s (C_{\Gamma} - C^*)^n}{1 / \beta + 1 / \beta_{кр}}, \quad (5.3)$$

где $\rho_{\text{ТВ}}^0$ — плотность чистой кристаллической фазы; η — объемная скорость роста кристалла.

Если скорость процесса встраивания в кристаллическую решетку [уравнение (5.2)] значительно превышает скорость переноса вещества к поверхности кристалла, то лимитирующей рост кристалла стадией является диффузия растворенного вещества к поверхности кристалла, и процесс роста кристаллов может быть описан с помощью уравнения (5.1).

Если процесс роста кристаллов лимитируется стадией встраивания в кристаллическую решетку (кинетикой), то он описывается уравнением (5.2). При этом n лежит в интервале от 1 до 2, а коэффициент кристаллизации $\beta_{кр}$ определяется соотношением

$$\beta_{кр} = aL^b \exp(E / RT), \quad (5.4)$$

где L — характеристический размер кристалла; E — энергия активации роста кристалла; a и b — эмпирические константы.

Рассмотрим два механизма роста кристаллов.

Коэффициент массоотдачи β в аппаратах с мешалками определяют по формуле

$$\beta = (ED^4 / \nu L^2)^{1/6}, \quad (5.5)$$

где D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; E — удельная мощность перемешивания, $E = k\rho_{\text{ж}}N^3d^5$ (k — константа; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность раствора; N — число оборотов мешалки; d — диаметр мешалки).

Учитывая соотношение (5.5), найдем скорость роста кристаллов η для диффузионного механизма:

$$\eta(r) = \frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}^0} (k\rho_{\text{ж}}N^3d^5D^4)^{1/6} F_s \Delta C, \quad (5.6)$$

где r — объем кристалла.

По второму кинетическому механизму рост кристаллов определяется скоростью встраивания ионов либо молекул в кристаллическую решетку. Скорость роста η в этом случае выражается формулой

$$\eta(r) = (1 / \rho_{\text{ТВ}}^0) \beta_{кр} F_s (C - C^*)^n, \quad (5.7)$$

где $\beta_{кр}$ и n — эмпирические параметры скорости роста кристаллов.



5.1.3. Математическая модель периодического кристаллизатора смешения

Используем понятие плотности функции распределения кристаллов по размерам (объемам) $f(r)$; $f(r)dr$ означает число частиц в единице объема, размеры (объемы) которых находятся в интервале $(r, r + dr)$. Плотность дисперсной фазы непрерывно распределена на отрезке $[r_3, R]$, где r_3 — объем зародыша; R — наибольший объем кристалла. Причем справедливо соотношение $f(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow R$. Разобьем отрезок $[r_3, R]$ на N частей. Обозначим через $\eta(r)$ объемную скорость роста кристаллов объема r . Выделим в аппарате объем τ . Рассмотрим группу частиц с размерами $(r, r + dr)$. Эта группа частиц имеет массу $\rho_{\text{ТВ}}^0 r f(r) dr$, где $\rho_{\text{ТВ}}^0$ — плотность кристалла. Запишем закон сохранения массы для частиц с размерами $(r, r + dr)$ в объеме τ :

$$\int_{\tau} \frac{d}{dt} \rho_{\text{ТВ}}^0 r f(r) dr d\tau = \int_{\tau} \rho_{\text{ТВ}}^0 r [f(r)\eta(r) - f(r + \Delta r)\eta(r + \Delta r)] d\tau. \quad (5.8)$$

Правая часть (5.8) выражает изменение массы частиц, происходящее за счет фазового перехода.

Запишем закон сохранения массы для раствора (сплошной фазы), в котором происходит процесс кристаллизации:

$$\int_{\tau} \frac{d}{dt} \bar{C} d\tau = - \int_{\tau} [\bar{m} \sum_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0(r) \eta(r) \Delta r] d\tau. \quad (5.9)$$

Правая часть (5.9) выражает убыль массы раствора в единицу времени за счет фазового перехода [\bar{C} — концентрация раствора (г/см³); \bar{m} — отношение молекулярных масс безводной соли к кристаллогидрату; t — время].

Запишем закон сохранения энергии для раствора, считая, что температуры раствора и дисперсной фазы равны, и пренебрегая зависимостью теплоемкостей c от температуры:

$$\int_{\tau} [\rho_1 c + \sum_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0 f(r) r drc_{\text{ТВ}}] \frac{dT}{dt} d\tau = \int_{\tau} \Delta h \sum_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0 f(r) \eta(r) \Delta r d\tau - \int_{\tau} Q d\tau. \quad (5.10)$$

Здесь первое слагаемое в правой части означает изменение температуры раствора в единицу времени за счет фазового перехода, второе характеризует изменение температуры за счет отвода тепла от системы Q ; $c, c_{\text{ТВ}}$ — теплоемкости раствора и кристалла соответственно; Δh — теплота кристаллизации; T — температура.

В уравнениях (5.8)—(5.10) перейдем к пределу при $N \rightarrow \infty, \Delta r \rightarrow 0$. Учитывая также, что τ — любой объем, получим математическую модель смешения, записанную в дифференциальной форме, для кристаллизатора периодического действия:

$$\frac{dC}{dt} = -\bar{m} \sum_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0 f(r) \eta(r) r dr, \quad (5.11)$$



$$\frac{\partial}{\partial t} f(r) + \frac{\partial}{\partial r} f(r)\eta = 0, \quad f(r)\eta(r_3) = I, \quad (5.12)$$

$$\left[\rho c + \sum_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0 f(r) r drc_{\text{ТВ}} \right] \frac{dT}{dt} = \Delta h \int_{r_3}^R \rho_{\text{ТВ}}^0 f(r) \eta dr = Q. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.12) принято называть в литературе уравнением баланса числа частиц (I — скорость зародышеобразования).

5.2. Определение параметров скорости роста кристаллов

Как уже отмечалось, скорость роста кристалла происходит по двум механизмам.

I механизм — рост кристалла происходит в диффузионной области. Изменение массы кристалла в единицу времени описывается соотношением (5.1).

II механизм — рост кристалла происходит в кинетической области. Тогда скорость роста определяется соотношением (5.2).

Подстановка соотношений (5.6) и (5.7) в уравнение (5.11) преобразует его к виду:

I механизм

$$\frac{dC}{dt} = -mk \int_{r_3}^R f(r) S(r) dr \left(\frac{\rho n^3 d^5 D^4}{\nu L^2} \right)^{1/6} [C - C^*(t, T)], \quad (5.14)$$

II механизм

$$\frac{dC}{dt} = -m\beta_{\text{кр}} [C - C^*(t, T)]^n \int_{r_3}^R f(r) S(r) dr. \quad (5.15)$$

Зная экспериментальные значения dC/dt , $f(r, t)$, $T(t)$, из уравнений (5.14) и (5.15) можно определить параметры k , $\beta_{\text{кр}}$, n , а затем произвести дискриминацию моделей, т. е. выбрать тот механизм, который лучше соответствует экспериментальным данным.

5.3. Определение параметров скорости зародышеобразования

Проинтегрируем уравнение (5.12) от r_3 до R , получим:

$$\frac{d}{dt} \int_{r_3}^R f(r) dr + f(r)\eta|_{r=R} - f(r)\eta|_{r=r_3} = 0. \quad (5.16)$$

Так как

$$\lim_{r \rightarrow R} f(r) = 0, \quad f(r_3)\eta(r_3) = I, \quad (5.17)$$

уравнение (5.16) преобразуется к виду



$$d\mu_0 / dt = I, \quad (5.18)$$

где $\mu_0 = \int_{r_3}^R f(r)dr$ — момент плотности функции распределения, означающий общее число кристаллов в единице объема.

Рассмотрим три вида механизмов образования зародышей.

I — гомогенное зародышеобразование, скорость которого зависит только от пересыщения:

$$I = k_1 \mu_0^{n_1}, \quad (5.19)$$

II — вторичное зародышеобразование, скорость которого зависит от частоты столкновений:

$$I = k_2 \Delta C^{n_2}, \quad (5.20)$$

III — вторичное зародышеобразование, скорость которого зависит от истирания кристаллов сплошной фазой:

$$I = k_3 \varepsilon^{n_3} \mu_0, \quad (5.21)$$

где $\varepsilon = k\rho N^3 d^5$ — энергия перемешивания (N — число оборотов мешалки, d — диаметр мешалки).

Подстановка соотношений (5.19)—(5.21) в уравнение (5.18) преобразует его к виду:

I механизм

$$d\mu_0 / dt = k_1 \Delta C^{n_1}, \quad (5.22)$$

II механизм

$$d\mu_0 / dt = k_2 \mu_0^{n_2}, \quad (5.23)$$

III механизм

$$d\mu_0 / dt = k_3 \varepsilon^{n_3} \mu_0. \quad (5.24)$$

Зная экспериментальные значения $d\mu_0/d\tau$, $\mu_0(t)$, $C(t)$, $\varepsilon(t)$, $T(t)$, из уравнений (5.22)—(5.24) можно определить параметры k_1 , n_1 ; k_2 , n_2 ; k_3 , n_3 , а затем провести дискриминацию моделей.

5.4. Лабораторная работа по определению параметров роста кристаллов и зародышеобразования

Цель работы. 1. Составить алгоритм и программу поиска кинетических параметров математической модели. 2. Определить кинетические параметры скорости роста и зародышеобразования кристаллов для разных механизмов роста и зародышеобразования кристаллов. 3. Провести дискриминацию моделей.



Описание установки

Схема установки для исследования кинетики процесса массовой кристаллизации из растворов представлена на рис. 5.3. Кристаллизация протекает в стеклянной ячейке 14 с мешалкой 13. Число оборотов мешалки можно регулировать при помощи автотрансформатора 11. Для определения мощности перемешивания имеются вольтметр 18 и амперметр 19. Температура раствора в ячейке измеряется термометром 16, на входе и выходе из ячейки — термометрами 15 и 12, а температура теплоносителя в термостате 2 — термометром 7. Контактный термометр 9 служит для задания температуры термостатирования. Температура охлаждающей воды на входе в термостат измеряется термометром 6. Приводом мешалки служит электромотор 17, приводом насоса 1 — электромотор 10. Вода в термостате нагревается нагревателем 3. Кран 4 служит для подачи охлаждающей воды в термостат. Расход воды на охлаждение кристаллизатора регулируется краном 4 и определяется расходомером 5 (ротаметром).

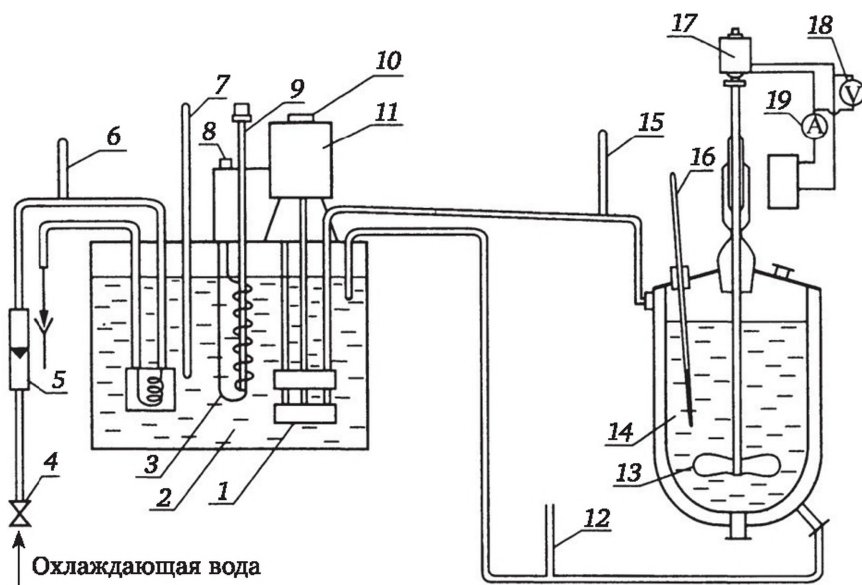


Рис. 5.3. Схема установки для исследования кинетики кристаллизации из растворов:

- 1 — насос, 2 — термостат; 3 — термоэлемент; 4 — вентиль, 5 — ротаметр;
6, 7, 12, 15, 16 — термометры; 8 — регулятор скорости нагрева; 9 — контактный термометр; 10, 17 — электромоторы; 11 — автотрансформатор, 13 — мешалка;
14 — стеклянная ячейка; 18 — вольтметр; 19 — амперметр

Методика исследования

Для определения кинетических параметров скорости роста кристаллов и зародышеобразования и выяснения их механизмов необходимо исследовать влияние мощности перемешивания и пересыщения на про-



цесс кристаллизации. Рассмотрим процесс кристаллизации из раствора при двух режимах перемешивания: при напряжении 75 В (I режим) и при 65 В (II режим). Начальная температура раствора в ячейке 82 °С, а начальная концентрация раствора — 20 г K_2SO_4 /100 г H_2O .

Для обоих режимов определяются концентрация и температура раствора в ходе процесса кристаллизации. Темп охлаждения для получения кристаллического продукта приводится ниже (в следующем разделе). По данным табл. 5.1 о растворимости и по значениям концентраций и температур строятся кривые пересыщения. Строится зависимость изменения концентрации во времени, из которой через тангенс угла наклона определяется зависимость $dC(t)/dt$.

Таблица 5.1

Растворимость сульфата калия при различных температурах

$t, ^\circ C$	$C_s, \text{ г/100 г } H_2O$	$t, ^\circ C$	$C_s, \text{ г/100 г } H_2O$
0	7,35	50	16,56
10	9,22	60	18,17
20	11,1	70	19,75
30	12,97	80	21,4
40	14,76	90	22,4

В ходе эксперимента отбираются порции дисперсной фазы, которые высушиваются, а затем с помощью фотонасадки, вмонтированной в микроскоп, фотографируются. По фотографиям R определяется гранулометрический состав $f(r)$, нулевой момент $\mu_0 = \int_R f(r) dr$, первый момент плотности функции распределения кристаллов по размерам $\int_R r f(r) dr$. Определение гранулометрического состава студентам выполнять не следует из-за больших затрат времени. Данные представлены в табл. 5.2 и 5.3 для режимов I и II соответственно.

Порядок выполнения эксперимента

1. Сполоснуть ячейку дистиллированной водой и залить 500 мл дистиллированной воды.
2. На аналитических весах взвесить 100 г K_2SO_4 и растворить в 500 мл воды.
3. Подключить установку к сети:
 - а) включить нагреватель 3 термостата (см. рис. 5.3), поставив на максимальное деление H_4 ;
 - б) включить мотор 10 насоса 1;
 - в) установить температуру термостатирования (82 °С) на автоматическом термометре 9.

Мощность перемешивания устанавливается по показаниям вольтметра 18 и амперметра 19 (первый режим — 75 В, второй режим — 65 В; рис. 5.4).



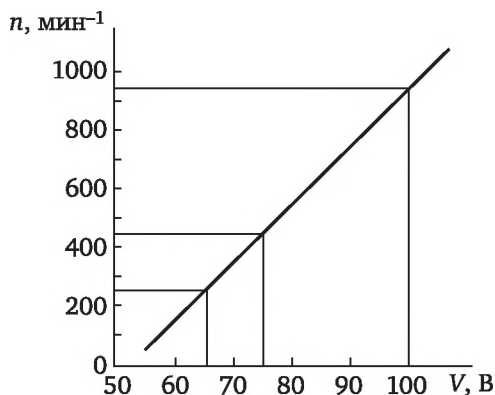


Рис. 5.4. Зависимость числа оборотов мешалки от напряжения

4. Раствор в ячейке нагреть до 80 °С, следя за показаниями термометра 16.

5. Выдержать раствор при 80 °С в течение 15 мин.

6. Отобрать первую пробу в бюкс № 1 (для проверки исходной концентрации).

7. Охладить раствор. Для этого:

а) с момента охлаждения раствора включить секундомер и записывать показания термометра 16 в таблицу через каждые 2 мин;

б) открыть кран 4, обеспечивающий подачу охлаждающей воды в термостат;

в) отрегулировать расход с помощью ротаметра 5;

г) поставить ручку нагревателя 3 в положение H_0 , тем самым отключив нагрев воды в термостате.

8. Зафиксировать время начала помутнения раствора и температуру раствора в момент помутнения.

Режим первый

Показания вольтметра $V = 75$ В, расход охлаждающей воды $G = 80$ л/ч, нагрев до 82 °С. Исходная концентрация 20,42 г/100 г H_2O .

Отбор проб по схеме:

Бюкс	1	2	3	4	5	6
$T, ^\circ C$	80	42	37	32	28	26

Режим второй

Показания вольтметра $V = 65$ В, $G = 80$ л/ч, нагрев до 82 °С.

Отбор проб по схеме

Бюкс	1	2	3	4	5	6
$T, ^\circ C$	80	66	59	54	51	40

9. По достижении в ячейке 25 °С прекратить подачу воды в рубашку кристаллизатора с помощью крана 4.



- а) отключить термостат (ручки 8, 10);
- б) снять пробку ячейки и быстро слить из нее раствор в колбу с раствором, находящуюся под вакуумом. Для этого необходимо соединить колбу с вакуумным насосом и включить его (на схеме не показан).

Отбор проб

1. Взять пустой бюкс.
2. Вставить в бюкс фильтр Шотта.
3. Соединить фильтр Шотта с колбой Бунзена, находящейся внизу и соединенной с вакуумным насосом.
4. Включить вакуумный насос.
5. Осторожно ввести фильтр Шотта в ячейку, в верхнюю ее часть чуть ниже границы раздела раствора с воздухом.
6. Зажать второе отверстие в сифоне (отверстие с резиновым концом).
7. Набрать 5 мл раствора в бюкс.

Определение концентрации раствора весовым способом

1. Взвесить пустой бюкс (пусть его масса $m_б$).
2. Взвесить бюкс с раствором (масса $m_{бр}$).
3. Высушить кристаллы. Для этого включить сушильный шкаф и поставить в него бюкс с раствором.
4. Охладить и взвесить бюкс с кристаллами (масса $m_{бк}$).

5. Определить концентрацию раствора $X \left(\frac{\text{г крист}}{100 \text{ г H}_2\text{O}} \right)$:

$$X = \frac{m_{бк} - m_б}{m_{бр} - m_{бк}}. \quad (5.25)$$

Значения концентраций насыщения C_s при разных температурах представлены в табл. 5.1.

Диаметр мешалки $d = 6,5$ см.

Значения характеристических размеров основания кристаллов L_2 и L_3 определяют из фотографий и берут как средние величины. Например, просмотрено m кристаллов на фотографии;

$$L_2 = \frac{L_{21} + L_{22} + \dots + L_{2i} + \dots + L_{2m}}{m}. \quad (5.26)$$

Причем истинное значение L_2 определяют следующим образом:

$$L_2 = L_2(\text{мм}) / P, \text{ см}, \quad (5.27)$$

где P — масштабный множитель, равный 436,4.

Кривые $\mu_0(t)$ строятся по приведенным ниже данным зависимости нулевого момента распределения кристаллов от температуры:

Режим I

$n = 150$ об/мин

$t, ^\circ\text{C} \dots$	42	37	32	28	26
$\mu_0(t) \dots$	43 150	51 000	58 290	67 070	76 930



Режим II

$n = 200$ об/мин

$t, ^\circ\text{C} \dots$

60

59

54

51

$\mu_0(t) \dots$

13 160

20 274

32 155

14 023

Примечание:

$$D_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,867 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$v_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,913 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Анализ и обработка результатов эксперимента

Кристаллы сульфата калия имеют форму призмы, высота которой l_1 превышает размер ребра основания призмы. Так как l_2 много больше других ребер, то можно сделать вывод, что подвод вещества и встраивание в решетку кристалла происходят в основном в области основания призмы. Тогда в качестве характерного размера выбирается длина ребра основания призмы, равная L :

$$L = \sqrt{L_2^2 + L_3^2}, \quad (5.28)$$

где L_2, L_3 — проекции основания призмы, определяемые по фотографиям кристаллов.

Площадь поверхности оснований призмы S определяется следующим образом:

$$S = 2(L_2^2 + L_3^2). \quad (5.29)$$

С учетом (5.25) и (5.28) и переводом концентрации из г/см³ в (г крист/100 г H₂O) уравнения (5.14), (5.15) преобразуются к виду:

I механизм роста кристаллов (диффузионный)

$$\frac{dX}{dt} = k\mu_0 2(L_2^2 + L_3^2)^{5/6} \left(\frac{\rho_1 n^3 d^5 D^4}{v} \right)^{1/6} (X - X^*), \quad (5.30)$$

где X, X^* — концентрация раствора и равновесная концентрация соответственно (г крист/100 г H₂O);

II механизм роста кристаллов (кинетический)

$$\frac{dX}{dt} = -\beta_k \cdot 100 \cdot 2\mu_0 (L_2^2 + L_3^2) \left(\frac{X - X^*}{100} \right)^n. \quad (5.31)$$

Искомые кинетическими параметрами являются k, ρ_k, n . Для их определения необходимо знать величины $\Delta X = X(t) - X^*(T)$, $\mu_0(t)$, dX/dt .

Определим из эксперимента значения $X(t), T(t), \Delta X, X^*(T)$ — по кривой растворимости $\mu_0(t)$. Построим график зависимости $X(t)$, определим числовые значения производных dX/dt .

Прологарифмируем уравнения (5.30), (5.31), получим



$$\lg\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \lg k + \lg[\mu_0 \cdot 2(I_2^2 + I_3^2)^{5/6} \left(\frac{\rho_1 N^3 D^4 d^5}{v}\right)^{1/6} (X - X^*)], \quad (5.32)$$

$$\lg\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \lg \beta + n \lg \frac{X - X^*}{100} + \lg[100\mu_0 \cdot 2(I_2^2 + I_3^2)], \quad (5.33)$$

где N — число оборотов мешалки (см. рис. 5.4); d — диаметр мешалки, см; v — кинематическая вязкость, $\text{см}^2/\text{с}$; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Из уравнений (5.32), (5.33) из всего множества экспериментов определим параметры k , β , n по методу наименьших квадратов.

Предпочтение отдадим той модели, при подстановке которой в уравнения (5.30), (5.31) получается меньшее расхождение с экспериментальной производной.

Механизмы образования зародышей (уравнения (5.22)—(5.24)) преобразуются к виду:

I механизм

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_1 \left(\frac{X - X^*}{100} \right)^{n_1}, \quad (5.34)$$

II механизм

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_2 \mu_0^{n_2}, \quad (5.35)$$

III механизм

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_4 (\rho N^3 d^5)^{n_3} \mu_0, \quad (5.36)$$

где $k_4 = k_3 k$, k — см. уравнение (5.21).

Искомые кинетическими параметрами являются k_1 , n_1 , k_2 , n_2 , k_4 , n_3 . Следовательно, для определения данных параметров из уравнений (5.34)—(5.36) необходимо знать величины $d\mu_0(t)/dt$, $T(t)$, $X(t)$, $X^*(t)$.

Определим из эксперимента значения $\mu_0(t)$, построив график зависимости $\mu_0(t) = f(t)$. Определим числовые значения производных $d\mu_0(t)/dt$. Прологарифмируем уравнения (5.34)—(5.36), получим

$$\lg \frac{d\mu_0}{dt} = \lg k_1 + n_1 \lg \left(\frac{X - X^*}{100} \right), \quad (5.37)$$

$$\lg \frac{d\mu_0}{dt} = \lg k_2 + n_2 \lg \mu_0, \quad (5.38)$$

$$\lg \frac{d\mu_0}{dt} = \lg k_4 + n_3 \lg (\rho_1 n^3 d^5) + \lg \mu_0. \quad (5.39)$$

Из соотношений (5.37)—(5.39) из всего множества экспериментов определим параметры k_1 , n_1 , k_2 , n_2 , k_4 , n_3 . Предпочтение отдадим той модели, при решении которой по уравнениям (5.34)—(5.36) получается наименьшее расхождение с экспериментальной кривой $\mu_0 = f(t)$.

Глава 6

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СУШКИ

Процесс удаления влаги из твердых и пастообразных материалов путем ее испарения широко используется в химической технологии. Высушиваемым материалам при этом удается придать необходимые свойства (например, уменьшить слеживаемость удобрений или улучшить растворимость красителей), удешевить их транспортировку, а также уменьшить коррозию аппаратуры и трубопроводов при хранении или последующей обработке этих материалов.

В химических производствах, как правило, применяют искусственную сушку материалов в специальных сушильных установках, так как естественная сушка на открытом воздухе — слишком длительный процесс.

Сушка — сложный диффузионный процесс, скорость которого определяется скоростью диффузии влаги из глубины высушиваемого материала. Поскольку этот процесс сопровождается подводом тепла, он является по существу тепломассообменным.

По способу подвода тепла к высушиваемому материалу различают следующие виды сушки:

- 1) *конвективная* — путем непосредственного соприкосновения высушиваемого материала с сушильным агентом;
- 2) *контактная* — путем передачи тепла от теплоносителя к материалу через разделяющую их стенку;
- 3) *радиационная* — путем передачи тепла инфракрасными лучами;
- 4) *диэлектрическая* — путем нагревания в поле токов высокой частоты;
- 5) *сублимационная* — сушка в замороженном состоянии при глубоком вакууме.

6.1. Математическая модель сушки

Основу математической модели сушки, как и любого тепломассообменного процесса, составляют материальные и тепловые балансы сушки, равновесие и кинетика сушки.



6.1.1. Равновесие при сушке

Если материал находится в контакте с влажным воздухом, то принципиально возможны два процесса: 1) сушка (десорбция влаги из материала) при парциальном давлении пара над поверхностью материала P_m , превышающем его парциальное давление в воздухе или газе P_n , т. е. при $P_m > P_n$; 2) увлажнение (сорбция влаги материалом) при $P_m < P_n$.

В процессе сушки величина P_m уменьшается и приближается к пределу $P_m = P_n$. При этом наступает состояние динамического равновесия, которому соответствует предельная влажность материала, называемая *равновесной влажностью материала* u_p .

Равновесная влажность материала зависит от парциального давления водяного пара над материалом P_m или пропорциональной ему относительной влажности воздуха $\varphi = P_n/P_n$, определяемой экспериментально (P_n — давление насыщенного водяного пара при данной температуре).

Зависимость $u_p = f(\varphi)$ устанавливается при постоянной температуре и является изотермой. Кривая 1 на рис. 6.1 получена при исследовании испарения влаги из материала; она называется *изотермой десорбции*. Кривая 2, соответствующая увлажнению высушенного материала, называется *изотермой сорбции*.

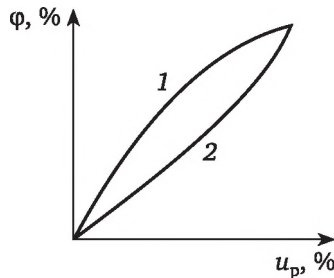


Рис. 6.1. Зависимость равновесной влажности материала от относительной влажности воздуха:
1 — изотерма десорбции; 2 — изотерма сорбции

6.1.2. Материальный и тепловой балансы

Материальный баланс сушки

Для составления баланса обозначим G_1 — количество исходного влажного материала, поступающего на сушку, кг/ч; G_2 — количество высушенного материала, кг/ч; u_0 , u_k — начальная и конечная влажности материала, %; W — количество удаляемой при сушке влаги, кг/ч.



Тогда материальный баланс запишется в виде:
по всему материалу

$$G_1 = G_2 + W, \quad (6.1)$$

по абсолютно сухому веществу

$$G_1 \frac{100 - u_0}{100} = G_2 \frac{100 - u_k}{100}. \quad (6.2)$$

Обычно целью составления материального баланса является определение количества влаги W , удаляемой при сушке:

$$W = G_1 - G_2. \quad (6.3)$$

Используя соотношение (6.2), уравнение (6.3) можно записать в виде

$$W = G_2 \frac{u_0 - u_k}{100 - u_0}. \quad (6.4)$$

Если количество влаги W известно, то из уравнения (6.4) можно определить количество высушенного материала G_2 .

Тепловой баланс сушки

Пусть на сушку поступает G_1 исходного влажного материала, имеющего температуру T_1 , °С. В сушилке из материала испаряется W влаги и удаляется G_2 высушенного материала при температуре T_2 с теплоемкостью c_m и теплоемкостью воды c_v , Дж/(кг · град).

В сушилку подается L , кг/ч, абсолютно сухого воздуха. Перед калорифером воздух имеет энтальпию I_0 , Дж/кг, сухого воздуха; после нагрева, т. е. на входе в сушилку, энтальпия воздуха повышается до I_1 сухого воздуха. В процессе сушки в результате передачи тепла материалу, поглощения испаряющейся из материала влаги и потерь тепла в окружающую среду энтальпия воздуха изменяется, и на выходе из сушилки энтальпия отработанного воздуха равна I_2 , Дж/кг, сухого воздуха. Количество тепла, подводимое в калорифер, обозначим через Q_k . Тогда с учетом потерь тепла сушилкой в окружающую среду Q_{π} имеем

$$LI_0 + G_2 c_m T_1 + W c_v T_1 + Q_k = LI_2 + G_2 c_m T_2 + Q_{\pi}. \quad (6.5)$$

Из этого уравнения можно определить общий расход тепла на сушку Q_k :

$$Q_k = L(I_2 - I_0) + G_2 c_m (T_2 - T_1) - W c_v T_1 + Q_{\pi}. \quad (6.6)$$

Разделив обе части последнего уравнения на W , получим выражение для общего расхода тепла на 1 кг испарившейся влаги:

$$q_k = l(I_2 - I_0) + q_m - c_v T_1 + q_{\pi}, \quad (6.7)$$



где

$$l = \frac{L}{W}, \quad q_m = \frac{G_2 c_m (T_2 - T_1)}{W}, \quad q_n = \frac{Q_n}{W}. \quad (6.8)$$

6.1.3. Кинетика процесса сушки

Кинетика процесса сушки химических продуктов характеризуется скоростью удаления влаги (воды или любого другого растворителя), т. е. изменением влагосодержания продукта во времени. Знание кинетических зависимостей и их параметров необходимо при проектировании аппаратов и управлении процессами сушки.

Обычно при оценке кинетических констант пользуются кривыми сушки, получаемыми экспериментально, которые представляют собой зависимости влагосодержания u от времени τ или скорости сушки du/dx от τ .

Однако в последнее время предлагается для расчетов аппаратов пользоваться так называемыми характеристическими кривыми сушки, которые представляют собой производные от кривых сушки в координатах $u - \tau$.

Кривые сушки кристаллогидратов можно разделить на три участка с разными механизмами массопередачи. Так, типичная кривая сушки кристаллогидратов, представленная на рис. 6.2, может быть разбита на участок I с постоянной скоростью сушки и два участка (II и III) с уменьшающейся скоростью с различными механизмами удаления влаги.

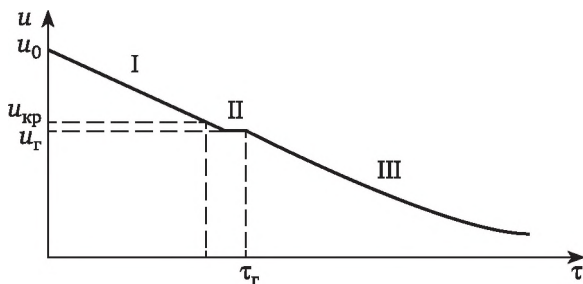


Рис. 6.2. Кривая сушки кристаллогидратов:

u_0 — начальное влагосодержание материала; $u_{кр}$ — критическое влагосодержание материала; u_G — граничное влагосодержание материала; τ — время

В настоящее время существует несколько подходов к описанию механизма переноса влаги из материала в воздух, использующие или не использующие представления о движущемся внутри частицы фронте испарения: диффузионный, капиллярный, обобщенный.

Период постоянной скорости сушки (I)

При рассмотрении периода обычно принимают, что на поверхности частицы достигается состояние фазового равновесия, т. е. частица окружена пленкой влаги, воздух над ней находится в состоянии насы-

щения и имеет, следовательно, температуру мокрого термометра. Тогда скорость процесса сушки определяется состоянием окружающей среды и условиями сушки, а полный поток влаги записывается через объемный коэффициент массоотдачи β_x :

$$-du / d\tau = j = \text{const} = \beta_x (x_r - x) = \beta_x (x^* - x), \quad (6.9)$$

где x_r — влажность воздуха, кг/кг, на границе частицы, принимаемая равновесной x^* ; x — влажность воздуха в объеме сплошной фазы. Обе величины находят по психрометрическим данным.

Из экспериментально полученных значений потока влаги (мин^{-1}) при различных температурах можно найти величину β_x как тангенс угла наклона кривой сушки в первом периоде по соотношению

$$\beta_x = j / (x^* - x). \quad (6.10)$$

Парциальные давления насыщенных паров P при разных T находят из таблиц, а мольные доли m определяют как

$$m^* = P_t^* / P_{\text{атм}}; \quad m = P_{\text{то}\phi}^* / P_{\text{атм}}, \quad (6.11)$$

где $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, 760 мм рт. ст.; ϕ — относительная влажность воздуха, получаемая из температуры окружающей среды T_o и температуры мокрого термометра T_m .

Тогда влажности x^* и x будут равны

$$x^* = \frac{M_v}{M_{\text{возд}}} \frac{m^*}{(1 - m^*)}, \quad (6.12)$$

$$x = \frac{M_v}{M_{\text{возд}}} \frac{m}{(1 - m)}, \quad (6.13)$$

где M_v — молекулярная масса воды; $M_{\text{возд}}$ — молекулярная масса воздуха.

Так, если температура воздуха в аппарате 70 °С, а температура окружающего воздуха 17 °С при влажности 70 %, то имеем

$$x^* = \frac{18}{29} \frac{P_{70}^* / 760}{1 - P_{70}^* / 760} = \frac{18}{29} \frac{233,7 / 760}{1 - 233,7 / 760} = 0,274 \text{ кг / кг},$$

$$x = \frac{18}{29} \frac{P_{17}^* \phi / 760}{1 - P_{17}^* \phi / 760} = \frac{18}{29} \frac{14,53 \cdot 0,7 / 760}{1 - 14,53 \cdot 0,7 / 760} = 0,00844 \text{ кг / кг}.$$

Обработкой экспериментальных данных, полученных при различных температурах, можно получить зависимость $\beta_x = f(T)$.

Критическое время, соответствующее завершению первого периода сушки, находят по уравнению

$$\tau_{\text{кр}} = (u_0 - u_{\text{кр}}) / j. \quad (6.14)$$



Период падающей скорости сушки подразделяется в общем случае на два периода (II и III): II — диффузия влаги из пор к поверхности; III — удаление химически связанной влаги (кристаллизационной).

Второй период сушки (II)

Он начинается при достижении критического влагосодержания $u_{кр}$, когда на поверхности материала образуются сухие островки. Если считать, что в этом периоде все сопротивление массопереносу сосредоточено внутри материала и подводимая к поверхности влага моментально отводится, то механизм массопереноса можно описать уравнением нестационарной диффузии в сферических координатах:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} = D_{эф} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial u}{\partial \rho} \right), \quad (6.15)$$

где u — влагосодержание в момент времени τ на расстоянии ρ от центра частицы; ε — пористость частицы; $D_{эф}$ — обобщенный усредненный коэффициент диффузии.

Принимается, что все поры в частице и влага в них распределены равномерно.

Начальными и граничными условиями являются

$$\begin{aligned} \tau = 0 \quad 0 < \rho < R \quad u &= u_{кр}; \\ \tau > 0 \quad \begin{cases} \rho = R & u = u_r, \\ \rho = 0 & du/d\rho = 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.16)$$

причем $\tau = 0$ соответствует времени начала второго периода, а u_r характеризует влагосодержание на границе, равновесное с влагосодержанием окружающего воздуха.

Решим уравнение (6.15) методом Фурье. Предварительно представим его в виде

$$\frac{\varepsilon}{D_{эф}} \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2}, \quad (6.17)$$

$$\tau = 0, u = u_{кр}, \rho = R_0, u = u_r, \rho = 0, du/d\rho = 0. \quad (6.18)$$

Пусть $y = u - u_r$ и $D = D_{эф}/\varepsilon$. Тогда имеем

$$\frac{1}{D} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 y}{\partial \rho^2}, \quad (6.19)$$

$$\tau = 0, y = u_{кр} - u_r, \rho = R_0, y = 0, \rho = 0, du/d\rho = 0. \quad (6.20)$$

В соответствии с методом Фурье решение уравнения представляется в виде произведения двух независимых функций, одна из которых зависит только от времени, а вторая — только от координаты, т. е.

$$y(\tau, \rho) = T(\tau)R(\rho), \quad (6.21)$$



или

$$\frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial \tau} R = T \frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} T \frac{\partial R}{\partial \rho} = \bar{T} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial R}{\partial \rho} \right). \quad (6.22)$$

Следовательно, перенося в левую часть члены, зависящие от времени, а в правую часть — члены, зависящие от координаты, получаем, что каждая из частей должна быть равна константе:

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) = -\lambda \quad (6.23)$$

Из последнего равенства имеем два уравнения. Рассмотрим каждое из них отдельно:

$$1) \frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial R}{\partial \rho} + \lambda R = 0. \quad (6.24)$$

Сделаем замену переменной $v = \rho R$. Тогда

$$\frac{dv}{d\rho} = R + \rho \frac{dR}{d\rho}, \quad \frac{d^2 v}{d\rho^2} = \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \rho \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{dR}{d\rho}, \quad (6.25)$$

$$\frac{d^2 v}{d\rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{dv}{d\rho} + \frac{v}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dv}{d\rho} - \frac{v}{\rho} + \lambda \frac{v}{\rho} = 0. \quad (6.26)$$

Итак, получаем

$$\begin{cases} \frac{d^2 v}{d\rho^2} + \lambda v = 0, \\ v \Big|_{\rho=0} = 0, \\ v \Big|_{\rho=R_0} = 0, \end{cases} \quad (6.27)$$

Рассмотрим возможные значения λ :

$$a) \lambda > 0, k^2 + \lambda = 0; \quad k_{1,2} = \pm \sqrt{-\lambda} = \pm i \sqrt{\lambda}. \quad (6.28)$$

Отсюда

$$v = a \cos \sqrt{\lambda} \rho + b \sin \sqrt{\lambda} \rho. \quad (6.29)$$

Из граничных условий следует:

$$\sin \sqrt{\lambda_n} R_0 = 0, \quad (6.30)$$

тогда собственные функции v_n и собственные значения λ_n будут равны

$$v_n = \sin \frac{\rho \pi n}{R_0}, \quad \lambda_n = \left(\frac{\pi n}{R_0} \right)^2, \quad (6.31)$$



$$y = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{R_0^2} \tau\right) / \rho^{-1} \sin \frac{n\pi\rho}{R_0}. \quad (6.32)$$

$$\text{б) } \lambda = 0, d^2v / d\rho^2 = 0, k^2 = 0,$$

$$v = a\rho + b, \quad b = 0, \quad aR_0 = 0 \Rightarrow a = 0. \quad (6.33)$$

$$\text{в) } \lambda < 0, k^2 = -\lambda, k_{1,2} = \pm\sqrt{|\lambda|}, v = ae^{\sqrt{|\lambda|}\rho} + be^{-\sqrt{|\lambda|}\rho},$$

$$\rho = 0, \quad 0 = a + b \Rightarrow a = -b, \quad (6.34)$$

$$\rho = R_0, \quad 0 = ae^{\sqrt{|\lambda|R_0}} - ae^{-\sqrt{|\lambda|R_0}}, \quad e^{\sqrt{|\lambda|R_0}} = e^{-\sqrt{|\lambda|R_0}}, \quad (6.35)$$

$$\sqrt{|\lambda|R_0} = -\sqrt{|\lambda|R_0} \Rightarrow \lambda = 0. \quad (6.36)$$

Получили противоречие. Следовательно, $a = -b = 0$.

2) Решаем второе уравнение:

$$\frac{1}{DT_n} \frac{dT_n}{d\tau} = -\lambda_n \Rightarrow \frac{dT_n}{d\tau} = -\lambda_n DT_n, \quad T_n = \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{R_0^2} \tau\right). \quad (6.37)$$

Для оценки коэффициентов C_n используем начальное условие

$$\tau = 0, \quad y = u_{\text{кр}} - u_r. \quad (6.38)$$

$$C_n = \frac{\int_0^{R_0} (u_{\text{кр}} - u_r) \rho \sin \frac{n\pi\rho}{R_0} d\rho}{\int_0^{R_0} \sin^2 \frac{n\pi\rho}{R_0} d\rho} = (u_{\text{кр}} - u_r) \frac{(-1)^{n+1} 2R_0}{\pi n}, \quad (6.39)$$

где

$$\int_0^{R_0} \rho \sin \frac{n\pi\rho}{R_0} d\rho = \rho \left(-\frac{R_0}{\pi n} \cos \frac{n\pi\rho}{R_0} \right) \Big|_0^{R_0} + \frac{R_0}{\pi n} \int_0^{R_0} \cos \frac{n\pi\rho}{R_0} d\rho = (-1)^{n+1} \frac{R_0}{\pi n}, \quad (6.40)$$

$$\int_0^{R_0} \sin^2 \frac{n\pi\rho}{R_0} d\rho = \frac{1}{2} \int_0^{R_0} (1 - \cos \frac{2n\pi\rho}{R_0}) d\rho = \frac{R_0}{2}. \quad (6.41)$$

Объединяя решение, получаем

$$y = (u_{\text{кр}} - u_r) \frac{2R_0}{\pi\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \exp(-Dn^2\pi^2\tau / R_0^2) \sin \frac{n\pi\rho}{R_0}. \quad (6.42)$$

Но $u = y + u_r$. Отсюда

$$u = u_r + (u_r - u_{\text{кр}}) \frac{2R_0}{\pi\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp(-Dn^2\pi^2\tau / R_0^2) \sin \frac{n\pi\rho}{R_0}. \quad (6.43)$$

Экспериментально получают изменение среднего влагосодержания во времени, т. е.



$$\bar{u} = \frac{1}{R} \int_0^R u_p d\rho. \quad (6.44)$$

Тогда найдем величину \bar{u} , используя соотношение (6.43):

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u_r + (u_r - u_{кр}) \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{\pi n \rho}{R} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2 \tau}{R_0^2} \right) \times \\ &\quad \times \frac{1}{R_0} \int_0^R \frac{\sin(\pi n \rho / R)}{\pi n \rho / R} d \left(\frac{\pi n \rho}{R} \right) = \\ &= u_r + (u_r - u_{кр}) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{\pi n \rho}{R} \exp \left(-\frac{D \pi^2 n^2 \tau}{R^2} \right). \end{aligned} \quad (6.45)$$

Иногда в качестве среднего влагосодержания принимают среднее влагосодержание по объему частицы, т. е.

$$\bar{u} = \frac{1}{V} \iiint_V u dV. \quad (6.46)$$

Тогда при переходе к сферическим координатам при условии $V = 4/3 \pi R^3$ подстановка (6.43) в (6.46) даст

$$\begin{aligned} \bar{u} - u_r &= (u_r - u_{кр}) \frac{3}{4} \frac{1}{\pi R^3} \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left(-\frac{D n^2 \pi^2 \tau}{R_0^2} \right) \times \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^R \frac{1}{\rho} \sin \frac{\pi n \rho}{R} \rho^2 d\rho = \frac{12}{\pi^2} (u_r - u_{кр}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left(-\frac{D \pi^2 n^2 \tau}{R^2} \right). \end{aligned} \quad (6.47)$$

Уравнения (6.45) и (6.47) представляют собой знакочередующиеся ряды, в которых первый член много больше остальных. Причем самая большая погрешность при использовании лишь первого члена ряда будет при $\tau = 0$ и составит 18—21 %. Для нахождения D можно использовать любое из двух уравнений — (6.45) или (6.47) — в виде

$$\bar{u} = u_r + (u_r - u_{кр}) \frac{2}{\pi} \sin \exp \left(-D \pi^2 \tau / R^2 \right), \quad (6.48)$$

$$\bar{u} = u_r - (u_r - u_{кр}) \frac{12}{\pi^2} \exp \left(-D \pi^2 \tau / R^2 \right), \quad (6.49)$$

где

$$\text{six} = \int_0^R \frac{\sin x}{x} dx, \quad x = \pi n \rho / R.$$

Использование уравнения (6.48) дает следующее выражение для коэффициента диффузии:

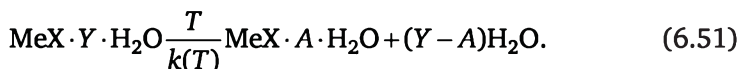
$$D = \left(\ln \frac{2}{\pi} \text{six} - \ln \frac{\bar{u} - u_r}{u_{кр} - u_r} \right) \frac{R^2}{\pi^2 \tau}. \quad (6.50)$$



Равновесное влагосодержание u_r достигается при продолжительности второго периода $\tau \rightarrow \infty$. Однако при сушке кристаллогидратов наступает момент τ_r , когда начинает разлагаться сам кристаллогидрат. В этом случае считается, что влагосодержание, соответствующее времени τ_r , равно содержанию кристаллизационной воды в чистом кристаллогидрате.

Третий период сушки (III — разложение кристаллогидрата)

Период наступает при приближении к равновесному содержанию влаги, и с этого момента начинается химическая реакция разложения кристаллогидрата:



При увеличении температуры продолжительность первых двух периодов будет стремиться к нулю ($\tau_r \rightarrow 0$). При уменьшении же температуры τ_r будет возрастать довольно быстро. Скорость сушки для этого периода можно записать как скорость химической брутто-реакции n -го порядка:

$$-d\bar{u} / d\tau = k(T)\bar{u}^n. \quad (6.52)$$

Обработкой кинетического эксперимента по методу наименьших квадратов можно найти предэкспоненциальный множитель K_0 и энергию активации E , причем константа скорости реакции выражается известным соотношением Аррениуса

$$K = K_0 \exp(-E / RT). \quad (6.53)$$

6.2. Математическое моделирование реальных процессов сушки

Если процесс сушки проходит только в I периоде, т. е. скорость сушки постоянна, то структура потока не оказывает влияния на течение процесса, и обычно такие вещества сушат в режимах, близких к полному перемешиванию, обеспечивая активное взаимодействие с теплоносителем во всем объеме. При этом расчет аппаратов периодического действия и непрерывного действия с постоянным механизмом влагопереноса не представляет особого труда.

Однако в реальных сушилках непрерывного действия не всегда ясно, протекает ли процесс сушки с постоянной или с уменьшающейся скоростью. Лимитирующее сопротивление массопередаче может измениться за время пребывания частицы в сушилке, так что сушка может начаться при условии внешнего контроля, затем скажется влияние диффузии и наконец процесс перейдет во внутридиффузионную область. Положение в сушилках непрерывного действия усложняется тем фактом, что в каждый момент времени различные частицы слоя могут подвергаться сушке в разных режимах.



В связи с этим в настоящее время принято выполнять расчеты процесса сушки для кинетики общего вида $u = u(x, T)$, комбинируя уравнение теплового баланса с уравнением

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} C(\tau) u(\tau, T) d\tau, \quad (6.54)$$

где \bar{u} — среднее на выходе из аппарата влагосодержание частиц; $C(\tau)$ — функция распределения частиц по времени пребывания в аппарате (ФРВП).

Так, расчет процесса сушки, протекающей во внутридиффузионной области, выполняется на основе уравнения (6.54) с применением модели полного перемешивания (или идеального смешения — МИС) и диффузионного механизма удаления влаги, а именно с использованием уравнения вида

$$\frac{u - u_r}{u_r - u_{кр}} = \int_0^{\infty} \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{\tau}{\bar{\tau}} \left(\frac{n^2 \pi^2}{2} \bar{x}^2 + 1 \right) \right] d \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}} \right), \quad (6.55)$$

$$\bar{x} = \left(\frac{S}{V} \right) \sqrt{D\tau},$$

где V и S — объем и поверхность частицы; D — коэффициент диффузии, не зависящий от влагосодержания, но зависящий от температуры по уравнению типа уравнения Аррениуса.

Данное уравнение успешно применяют при проектных расчетах процессов сушки, если имеется функция распределения частиц по времени пребывания в аппарате $C(\tau)$ или есть описание структуры потоков и имеется кинетическая зависимость $u(\tau, T)$ для средней температуры по слою.

Уравнение (6.54) принципиально работоспособно при кинетических и гидродинамических зависимостях любой сложности, но все приведенные в литературе исследования используют в расчетах или сложную гидродинамику и простую кинетику (только один из периодов сушки), или наоборот (только полное перемешивание). Естественно, при сложных зависимостях необходимо применение ЭВМ и специальных методов расчета.

6.2.1. Процесс сушки в псевдоожиженном слое

Расчет сушилки псевдоожиженного слоя основан на двух допущениях: 1) температура слоя постоянна; 2) осушающий газ является однородным, т. е. газ в псевдоожиженном слое не разделяется на огибающий газ и фазу газовых пузырей. Хотя при определенных условиях эти допущения и являются справедливыми, во многих случаях необходима модель, отражающая реальную структуру псевдоожиженного слоя.

Рассмотрим физическую картину процесса псевдоожижения. Осушающий газ подается в сушилку снизу, и твердые частицы нахо-



дятся во взвешенном состоянии, подобном жидкому. При низких скоростях поток газа просто фильтруется через пустоты между частицами; в таком состоянии они составляют *неподвижный слой*. С увеличением скорости потока частицы будут двигаться относительно друг друга и совершать колебательные движения с малыми амплитудами; в таком состоянии частицы образуют так называемый *расширенный слой*. При более высокой скорости потока достигается состояние, когда почти все частицы составляют нечто вроде взвеси с текущим вверх потоком газа. В этой области трение между частицей и потоком компенсируется весом частицы. Такое состояние называется *состоянием минимального псевдооживления*.

При дальнейшем увеличении скорости потока начинают появляться неоднородности в виде пузырей газа, проходящих через слой осушаемого вещества без взаимодействия с частицами. Такое состояние слоя обычно и называется *псевдооживленным*.

Прохождение газа через слой в виде пузыря представляет путь наименьшего сопротивления. Причем скорость движения мелких пузырей меньше скорости движения крупных вследствие меньшей подъемной силы, действующей на пузырь. Следует отметить, что между газовыми пузырями и плотной фазой происходит газовый обмен. Зона вокруг пузыря, пронизываемая циркулирующими струями газа, называется *облаком*.

Движение газа в псевдооживленном слое может быть описано с помощью двухфазной модели, согласно которой слой представляется состоящим из двух фаз: фазы пузырей и плотной фазы (которая включает твердые частицы и оживающий газ и сохраняется при минимальной скорости оживления). При этом избыточный поток оживающего газа по отношению к минимальному оживающему потоку проходит через слой в виде пузырей (рис. 6.3). Для дальнейшего вывода модели сделаем следующие допущения:

- 1) фаза пузырей, оживающий газ и твердые частицы считаются непрерывными;
- 2) фаза пузырей свободна от твердых частиц и размер пузырей одинаков;
- 3) пузыри газа обмениваются массой и энергией только с оживающим газом;
- 4) оживающий газ и твердые частицы полностью перемешаны;
- 5) твердые частицы подаются и удаляются с постоянной скоростью;
- 6) внутреннее сопротивление твердых частиц массо- и теплопередаче пренебрежимо мало;
- 7) частицы имеют одинаковый размер;
- 8) температура и влагосодержание каждой частицы зависят от времени ее пребывания в сушилке.



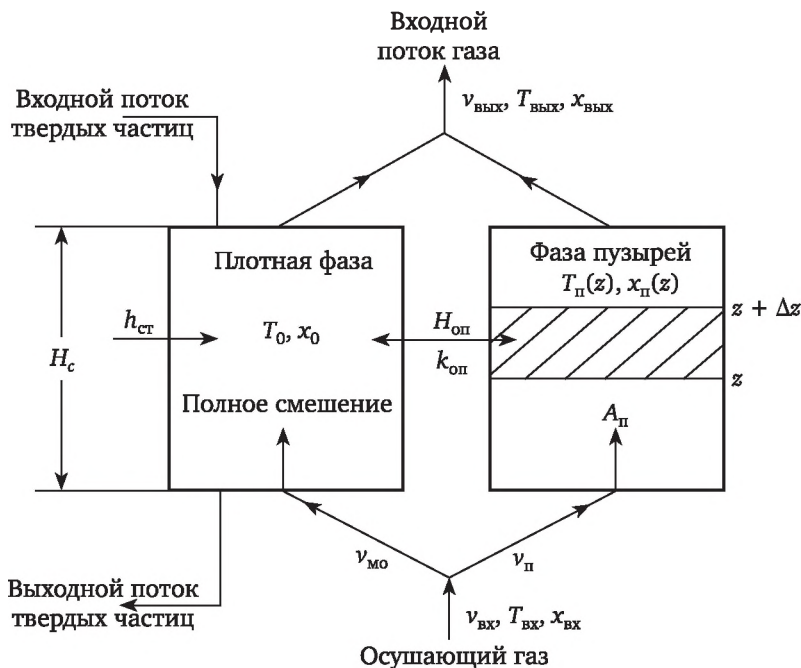


Рис. 6.3. Схема структуры псевдоожиженного слоя в сушилке:

H_c — высота псевдоожиженного слоя; $v_{вх}$ — скорость газа в слое; $T_{вх}$ — температура газа на входе; $x_{вх}$ — влагосодержание газа на входе; T_0, x_0 — температура и влагосодержание плотной фазы; $T_п, x_п$ — температура и влагосодержание в фазе пузырей; z — вертикальная координата; $H_{оп}$ — объемный коэффициент теплопередачи между фазой пузырей и плотной фазой; $k_{оп}$ — коэффициент газового обмена между фазой пузырей и плотной фазой, отнесенный к единице объема пузырей; $v_{мо}$ — скорость газа при минимальном псевдоожижении; $h_{ст}$ — коэффициент теплоотдачи от воздуха к стенке; Δz — высота выделенного элемента псевдоожиженного слоя; $A_п$ — доля поперечного сечения аппарата, приходящаяся на фазу пузырей; $v_п$ — скорость фазы пузырей

При сделанных допущениях распределение времени пребывания частиц в сушилке определяется выражением

$$C(t) = e^{-t/\bar{t}} / \bar{t}. \quad (6.56)$$

Запишем теперь уравнения сохранения массы для каждой из фаз псевдоожиженного слоя в сушилке.

Рассмотрим сначала фазу пузырей. Баланс влаги для выделенного элемента фазы высотой Δz (см. рис. 6.3) приводит к уравнению

$$\frac{v_п}{\delta_п} \frac{dx_п}{dz} = k_{оп}(x_0 - x_п) \quad (6.57)$$

со следующим граничным условием:

$$x_п = x_{вх} \quad \text{при } z = 0, \quad (6.58)$$

где v_{Π} — скорость фазы пузырей, отнесенная ко всей площади псевдоожиженного слоя; δ_{Π} — доля псевдоожиженного слоя, занимаемая фазой пузырей.

После интегрирования уравнения (6.57) получаем

$$x_{\Pi} = x_0 - (x_0 - x_{\text{вх}}) \exp(-k_{\text{оп}} \delta_{\Pi} z / v_{\Pi}). \quad (6.59)$$

Параметры, входящие в уравнение (6.59), оценивают из следующих соотношений. Объемная доля фазы пузырей определяется скоростью газа в слое $v_{\text{вх}}$, скоростью газа при минимальном псевдоожижении $v_{\text{мо}}$ и скоростью движения единичного пузыря $v_{1\Pi}$ и выражается формулой

$$\delta_{\Pi} = (v_{\text{вх}} - v_{\text{мо}}) / (v_{\text{вх}} - v_{\text{мо}} + v_{1\Pi}), \quad (6.60)$$

где

$$v_{1\Pi} = 0,711(gd_{\Pi})^{0,5}, \quad (6.61)$$

g — ускорение свободного падения;

$$v_{\text{мо}} = \frac{\mu_{\Gamma}}{d_{\text{ч}} \rho_{\Gamma}} \left[(33,7)^2 + 0,0408 \frac{d_{\text{ч}}^3 \rho_{\Gamma} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\Gamma}) g}{\mu_{\Gamma}^2} \right]^{0,5} - 33,7, \quad (6.62)$$

d_{Π} — диаметр пузыря газа; $d_{\text{ч}}$ — диаметр твердых частиц; $\rho_{\text{ч}}$, ρ_{Γ} — соответственно плотность влажных частиц и газа; μ_{Γ} — вязкость газа.

Скорость газа в фазе пузырей v_{Π} выражается формулой

$$v_{\Pi} = v_{\text{вх}} - v_{\text{мо}}. \quad (6.63)$$

Коэффициент газового обмена $k_{\text{оп}}$ между фазой пузырей и плотной фазой определяется соотношением

$$k_{\text{оп}} = \frac{1}{(1/k_1) + (1/k_2)}, \quad (6.64)$$

где k_2 — коэффициент газового обмена между фазой пузырей и облаком:

$$k_2 = 4,5 \frac{\theta_{\text{мо}}}{d_{\Pi}} + 5,85 \frac{D_{\Gamma}^{1/2} g^{1/4}}{d_{\Pi}^{5/4}}; \quad (6.65)$$

k_1 — коэффициент газового обмена между облаком и плотной фазой:

$$k_2 = 6,78 \left(\frac{\varepsilon_{\text{мо}} D_{\text{эфф}} v_{\Pi}}{d_{\Pi}^3 \delta_{\Pi}} \right)^{1/2}; \quad (6.66)$$

$$D_{\text{эфф}} = \varepsilon_{\text{мо}} D_{\Gamma}. \quad (6.67)$$

В уравнениях (6.65)—(6.67) D_{Γ} — коэффициент молекулярной диффузии в газе; $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент молекулярной диффузии в газе; $\varepsilon_{\text{мо}}$ — доля свободного объема при минимальном псевдоожижении:



$$\varepsilon_{\text{мо}} = 0,586\varphi^{-0,72} \left[\frac{\mu_{\Gamma}^2}{\rho_{\Gamma}(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\Gamma})g d_{\text{ч}}^3} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ч}}} \right)^{0,021}, \quad (6.68)$$

где φ — фактор формы частиц.

Рассмотрим теперь уравнение сохранения массы для оживающего газа. Из баланса влаги для оживающего газа (рис. 6.4) получаем

$$\begin{aligned} & (v_{\text{мо}} A_{\text{с}}) \rho_{\Gamma} (x_{\text{вс}} - x_0) + \int_0^{H_{\text{с}}} A_{\text{п}} \rho_{\Gamma} k_{\text{оп}} (x_{\text{п}} - x_0) dz + \\ & + (H_{\text{с}} A_{\text{с}}) (1 - \delta_{\text{п}}) (1 - \varepsilon_{\text{мо}}) \left(\frac{G}{d_{\text{ч}}} \right) \sigma (\bar{x}_{\text{ч}}^* - x_0) = 0, \end{aligned} \quad (6.69)$$

где $\bar{x}_{\text{ч}}^*$ — среднее влагосодержание газа у поверхности частиц; σ — коэффициент испарения [см. (6.72)].

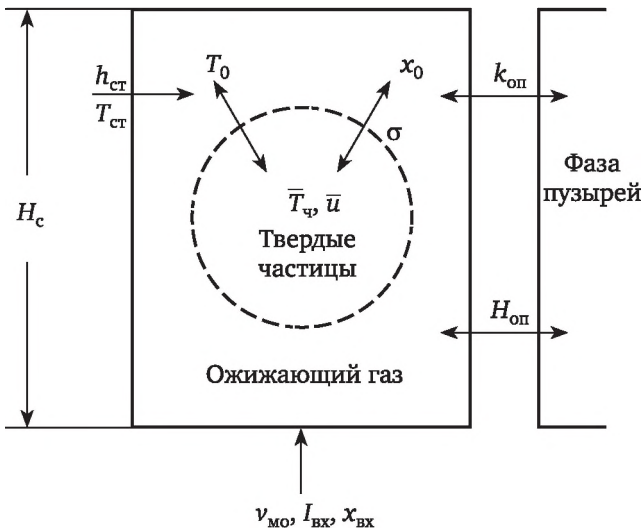


Рис. 6.4. Схема переноса массы и энергии между твердыми частицами и оживающим газом:

$T_{\text{ст}}$ — температура стенки; $h_{\text{ст}}$ — коэффициент теплоотдачи от воздуха к стенке

Если обозначить среднее влагосодержание пузырей газа через $\bar{x}_{\text{п}}$, т. е. положить

$$\bar{x}_{\text{п}} = \frac{1}{H_{\text{с}}} \int_0^{H_{\text{с}}} x_{\text{п}} dz, \quad (6.70)$$

то уравнение (6.69) можно представить в виде

$$\rho_{\Gamma} \frac{v_{\text{мо}}}{H_{\text{с}} \delta_{\text{п}}} (x_0 - x_{\text{вх}}) = \rho_{\Gamma} k_{\text{оп}} (\bar{x}_{\text{п}} - x) + \frac{(1 - \varepsilon_{\text{мо}})(1 - \delta_{\text{п}})}{\delta_{\text{п}}} \frac{6}{d_{\text{ч}}} \sigma (\bar{x}_{\text{ч}}^* - x_0). \quad (6.71)$$

Коэффициент испарения σ в уравнении (6.71) определяется формулой



$$\sigma = h_q \rho_r D_r / \lambda_r, \quad (6.72)$$

где h_q — коэффициент теплопередачи между осушающим газом и твердыми частицами:

$$h_q = c_r \nu_{\text{вх}} \rho_r J \text{Pr}_r^{-2/3}; \quad (6.73)$$

$$J = \frac{\text{Nu}_q}{\text{Re}_q \text{Pr}_r^{1/3}} = \begin{cases} 1,77 \text{Re}_q^{-0,44}, & \text{Re}_q \geq 30, \\ 570 \text{Re}_q^{-0,78}, & \text{Re}_q < 30; \end{cases} \quad (6.74)$$

$$\text{Nu}_q = \frac{h_q d_q}{\lambda_r}; \quad \text{Pr}_r = \frac{c_r \mu_r}{\lambda_r}; \quad \text{Re}_q = \frac{\nu_{\text{вх}} \rho_r d_q}{(1 - \varepsilon_{\text{мо}}) \mu_r}; \quad (6.75)$$

c_r — теплоемкость газа; λ_r — коэффициент теплопроводности газа.

Среднее влагосодержание осушающего газа у поверхности частиц \bar{x}_q^* выражается через функцию распределения частиц по времени пребывания в аппарате:

$$\bar{x}_q^* = \int_0^\infty \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{t}\right) x_q^* dt, \quad (6.76)$$

где \bar{x}_q^* определяют из уравнения (6.12) при температуре частицы T_q .

Уравнение сохранения массы влаги для твердой частицы записывается в виде

$$\rho_{\text{тв}} \frac{du}{dt} = -(1 + \frac{\rho_{\text{тв}}}{\rho_{\text{в}}} u_{\text{кр}}) \frac{6}{d_q} \sigma (x_q^* - x_0) \quad (6.77)$$

с начальным условием

$$u = u_0 \text{ при } t = 0, \quad (6.78)$$

где $\rho_{\text{тв}}$, $\rho_{\text{в}}$ — плотность сухих твердых частиц и воды соответственно; $u_{\text{кр}}$ — критическое влагосодержание частиц.

Среднее влагосодержание частиц \bar{u} составляет

$$\bar{u} = \int_0^\infty \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{t}\right) u dt. \quad (6.79)$$

Запишем уравнения сохранения энергии для каждой из фаз. Для фазы пузырей получим

$$\rho_r \frac{\nu_{\text{п}}}{\sigma_{\text{п}}} \frac{dI_{\text{п}}}{dz} - H_{\text{оп}} (T_0 - T_{\text{п}}) + \rho_r k_{\text{оп}} (x_0 - x_{\text{п}}) I_{\text{во}}, \quad (6.80)$$

где энтальпия газовых пузырей $I_{\text{п}}$ и энтальпия паров воды в оживающем газе $I_{\text{во}}$ определяются выражениями

$$I_{\text{п}} = c_T (T_{\text{п}} - T) + x_{\text{п}} [c_{\text{пв}} (T_{\text{п}} - T_{\text{ст}}) + \gamma_0]; \quad (6.81)$$

$$I_{\text{во}} = c_{\text{пв}} (T_0 - T_{\text{ст}}) + \gamma_0; \quad (6.82)$$

$c_{\text{пв}}$ — теплоемкость паров воды; γ_0 — теплота парообразования; $T_{\text{ст}}$ — температура стенки аппарата.

Из уравнения (6.59) следует

$$k_{\text{оп}}(x_0 - x_{\text{п}}) = k_{\text{оп}}(x_0 - x_{\text{вх}}) \exp\left(-\frac{k_{\text{оп}}\delta_{\text{п}}}{\nu_{\text{п}}} z\right). \quad (6.83)$$

Подставляя теперь выражения (6.57), (6.81)—(6.83) в уравнение (6.80), получаем

$$\frac{dT_{\text{п}}}{dz} = \frac{T_0 - T_{\text{п}}}{(c_{\text{г}} + c_{\text{пв}}x_{\text{п}})} \left[\frac{H_{\text{оп}}\delta_{\text{п}}}{\nu_{\text{п}}\rho_{\text{г}}} + \frac{\delta_{\text{п}}k_{\text{оп}}(x_0 - x_{\text{вх}})c_{\text{пв}}}{\nu_{\text{п}}} \exp\left(-\frac{k_{\text{оп}}\delta_{\text{п}}}{\nu_{\text{п}}} z\right) \right], \quad (6.84)$$

$$H_{\text{оп}} = \frac{1}{(1/H_1) + (1/H_2)}, \quad (6.85)$$

где H_1 — объемный коэффициент теплопередачи между плотной фазой и облаком, отнесенный к единице объема пузырей:

$$H_1 = 6,78(\rho_{\text{г}}c_{\text{г}}\lambda_{\text{г}})^{1/2}(\epsilon_{\text{мо}}\nu_{\text{п}}/d_{\text{п}}^3\delta_{\text{п}})^{1/2}; \quad (6.86)$$

H_2 — объемный коэффициент теплопередачи между облаком и пузырями, отнесенный к единице объема пузырей:

$$H_2 = 4,5 \frac{\nu_{\text{мо}}\rho_{\text{г}}c_{\text{г}}}{d_{\text{п}}} + 5,85 \frac{(\lambda_{\text{г}}\rho_{\text{г}}c_{\text{г}})^{1/2}}{d_{\text{п}}^{5/4}} g^{1/4}. \quad (6.87)$$

Граничное условие для уравнения (6.84) записывается в виде

$$T_{\text{п}} = T_{\text{вх}} \text{ при } z = 0. \quad (6.88)$$

Уравнение сохранения энергии для ожижающего газа имеет вид

$$\begin{aligned} & (\nu_{\text{мо}}A_{\text{с}})\rho_{\text{г}}(I_{\text{вх}} - I_0) + (H_{\text{с}}A_{\text{с}})(1 - \delta_{\text{п}})(1 - \epsilon_{\text{мо}})\frac{6}{d_{\text{ч}}}\sigma(\bar{x}_{\text{ч}}^* - x_0)\bar{I}_{\text{вп}} + \\ & + \int_0^{H_{\text{с}}} A_{\text{п}}H_{\text{оп}}(T_{\text{п}} - T_0)dz + S_{\text{ст}}h_{\text{ст}}(T_{\text{ст}} - T_0) - \int_0^{H_{\text{с}}} \rho_{\text{г}}A_{\text{п}}k_{\text{оп}}(x_0 - x_{\text{п}}) \times \\ & \times I_{\text{во}}dz - (H_{\text{с}}A_{\text{с}})(1 - \delta_{\text{п}})(1 - \epsilon_{\text{мо}})\frac{6}{d_{\text{ч}}}h_{\text{ч}}(T_0 - \bar{T}_{\text{ч}}) = 0, \end{aligned} \quad (6.89)$$

где средняя энтальпия паров воды у поверхности частиц $\bar{I}_{\text{пв}}$ определяется формулой

$$\bar{I}_{\text{пв}} = c_{\text{пв}}(\bar{T}_{\text{ч}} - T_{\text{ст}}) + \gamma_0; \quad (6.90)$$

$I_{\text{вх}}$ — энтальпия газа на входе:

$$I_{\text{вх}} = c_{\text{г}}(T_{\text{вх}} - T_{\text{с}}) + x_{\text{вх}}[c_{\text{пв}}(T_{\text{вх}} - T_{\text{с}}) + \gamma_0]; \quad (6.91)$$

I_0 — энтальпия ожижающего газа:

$$I_0 = c_T(T_0 - T_c) + x_0[c_{пв}(T_0 - T_c) + \gamma_0]; \quad (6.92)$$

\bar{T}_q — средняя температура частиц:

$$\bar{T}_q = \int_0^{\infty} \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) T_q dt; \quad (6.93)$$

T_c — температура в стандартном состоянии; индекс «ст» относится к стенке аппарата.

Определим среднюю температуру газовых пузырей $\bar{T}_п$ и удельную теплопередающую поверхность стенок сушилки $a_{ст}$:

$$T_п = \frac{1}{H_c} \int_0^{H_c} T_п dz, \quad (6.94)$$

$$a_{ст} = S_{ст} / V, \quad (6.95)$$

где $S_{ст}$ — теплопередающая поверхность стенок сушилки; V — объем слоя.

Подставляя выражения (6.90)—(6.95) в уравнение (6.89), получим

$$\begin{aligned} & \frac{\rho_T \nu_{mo}}{H_c} \{c_T(T_{вх} - T_c) + x_{вх}[c_{пв}(T_{вх} - T_c) + \gamma_0] - \\ & - c_T(T_0 - T_c) - x_0[c_{пв}(T_0 - T_c) + \gamma_0]\} + \delta_п H_{оп} \times \\ & \times (\bar{T}_п - T_0) + (1 - \delta_п)(1 - \varepsilon_{mo}) \frac{6\sigma}{d_q} (\bar{x}_q^* - x_0) \times \\ & \times [c_{пв}(\bar{T}_q - T_c) + \gamma_0] + a_{ст} h_{ст}(T_{ст} - T_0) - \\ & - (1 - \delta_п)(1 - \varepsilon_{mo}) \frac{6}{d_q} h_q(T_0 - \bar{T}_q) - \rho_T \delta_п k_{оп} \times \\ & \times (x_0 - x_п)[c_{пв}(T_0 - T_c) + \gamma_0] = 0, \end{aligned} \quad (6.96)$$

или

$$\begin{aligned} & \frac{\rho_T \nu_{mo}}{H_c} \{c_T(T_0 - T_{вх}) + (x_0 - x_{вх})\gamma_0 + c_{пв}[(T_0 - T_c)x_0 - \\ & - (T_{вх} - T_c)x_{вх}]\} = \delta_п H_{оп}(\bar{T}_п - T_0) + (1 - \delta_п) \times \\ & \times (1 - \varepsilon_{mo}) \frac{6}{d_q} \{\sigma(\bar{x}_q^* - x_0)[c_{пв}(\bar{T}_q - T_c) + \gamma_0] - \\ & - h_q(T_0 - \bar{T}_q) + \rho_T \delta_п k_{оп}(\bar{x}_п - x_0)[c_{пв}(T_0 - T_c) - \gamma_0] + \\ & + a_{ст} h_{ст}(T_{ст} - T_0)\}. \end{aligned} \quad (6.97)$$

Член $k_{оп}(\bar{x}_п - x_0)$ можно выразить из уравнения (6.71). Тогда уравнение (6.97) примет вид

$$\frac{\rho_T \nu_{mo}}{H_c} (c_T + c_{пв} x_{вх})(T_0 - T_{вх}) = \delta_п H_{оп}(\bar{T}_п - T_0) +$$



$$+ (1 - \delta_{\Pi})(1 - \varepsilon_{\text{мо}}) \frac{6}{d_{\text{ч}}} (\bar{T}_{\text{ч}} - T_0) [c_{\text{пв}} \sigma(\bar{x}_{\text{ч}}^* - x_0) + h_{\text{ч}}] + \\ + a_{\text{ст}} h_{\text{ст}} (T_{\text{ст}} - T_0), \quad (6.98)$$

где коэффициент теплоотдачи от воздуха к стенке $h_{\text{ст}}$ может быть рассчитан с помощью эмпирического соотношения

$$h_{\text{ст}} d_{\text{ч}} / \lambda_{\Gamma} = 0,16 \text{Re}^{0,93}. \quad (6.99)$$

Запишем уравнение сохранения энергии для твердой частицы в случае нестационарных условий:

$$\rho_{\text{тв}} \frac{dI_{\text{ч}}}{dt} = (1 + \frac{\rho_{\text{тв}}}{\rho_{\text{в}}} u_{\text{кр}}) \frac{6}{d_{\text{ч}}} [q_{\text{ч}} - \sigma(x_{\text{ч}}^* - x_0) I_{\text{пв}}^*], \quad (6.100)$$

где

$$I_{\text{ч}} = c_{\text{ч}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{с}}) + x_{\text{ч}} c_{\text{пв}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{с}}); \quad (6.101)$$

$$I_{\text{пв}}^* = \gamma_0 + c_{\text{пв}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{с}}); \quad (6.102)$$

$\rho_{\text{тв}}$ — плотность сухих твердых частиц; $I_{\text{ч}}$ — энтальпия частицы; $u_{\text{кр}}$ — критическое влагосодержание частицы; $q_{\text{ч}}$ — поток теплоты внутри частицы; $I_{\text{пв}}^*$ — энтальпия паров воды у поверхности частицы.

Баланс энергии для неподвижной пленки, окружающей твердую частицу (рис. 6.5), дает

$$q_{\text{ч}} + \sigma(x_{\text{ч}}^* - x_0) I_{\text{во}} = h_{\text{ч}} (T_0 - T_{\text{ч}}) + \sigma(x_{\text{ч}}^* - x_0) I_{\text{пв}}^*, \quad (6.103)$$

или

$$q_{\text{ч}} - \sigma(x_{\text{ч}}^* - x_0) I_{\text{пв}}^* = h_{\text{ч}} (T_0 - T_{\text{ч}}) + \sigma(x_{\text{ч}}^* - x_0) I_{\text{во}}. \quad (6.104)$$

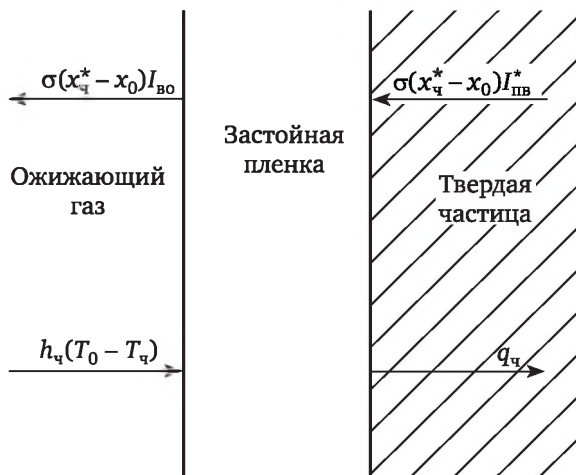


Рис. 6.5. Схема тепловых потоков относительно застойной пленки, окружающей твердую частицу



Подставив выражения (6.101), (6.104), (6.82) в уравнение (6.100) и приведя подобные члены, получаем

$$\rho_{\text{ТВ}} \left[(c_{\text{ч}} + x_{\text{ч}} c_{\text{в}}) \frac{dT_{\text{ч}}}{dt} + c_{\text{в}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{с}}) \frac{du}{dt} \right] = \\ = \left(1 + \frac{\rho_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{в}}} u_{\text{кр}} \right) \frac{6}{d_{\text{ч}}} \{ h_{\text{ч}} (T_0 - T_{\text{ч}}) - \sigma (x_{\text{ч}}^* - x_0) [q_{\text{пв}} (T_0 - T_{\text{с}}) + \gamma_0] \}, \quad (6.105)$$

или с учетом уравнения (6.77)

$$\rho_{\text{ТВ}} (c_{\text{ч}} + u c_{\text{в}}) \frac{dT_{\text{ч}}}{dt} = \left(1 + \frac{\rho_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{в}}} u_{\text{кр}} \right) \frac{6}{d_{\text{ч}}} \{ h_{\text{ч}} (T_0 - T_{\text{ч}}) - \\ - \sigma (x_{\text{ч}}^* - x_{\text{вых}}) [c_{\text{пв}} (T_0 - T_{\text{с}}) - c_{\text{в}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{с}}) + \gamma_0] \}. \quad (6.106)$$

Теплота испарения γ_0 в уравнениях (6.105), (6.106) оценивается при температуре стандартного состояния $T_{\text{с}}$. Значение γ_0 при любой другой температуре T может быть вычислено из соотношения

$$c_{\text{в}} T_{\text{с}} - c_{\text{пв}} T_{\text{с}} + \gamma_0 \big|_{T_{\text{с}}} = c_{\text{в}} T - c_{\text{пв}} T \gamma_0 \big|_T. \quad (6.107)$$

Для удобства выбирают $T = 0^\circ \text{C}$. Тогда

$$c_{\text{в}} T_{\text{с}} - c_{\text{пв}} T_{\text{с}} + \gamma_0 \big|_{T_{\text{с}}} = \gamma_0 \big|_{T=0^\circ \text{C}}. \quad (6.108)$$

Таким образом, уравнение (6.106) примет вид

$$\rho_{\text{ТВ}} (c_{\text{ч}} + u c_{\text{в}}) \frac{dT_{\text{ч}}}{dt} = \left(1 + \frac{\rho_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{в}}} u_{\text{кр}} \right) \frac{6}{d_{\text{ч}}} [h_{\text{ч}} (T_0 - T_{\text{ч}}) - \\ - \sigma (x_{\text{ч}}^* - x_0) (c_{\text{пв}} T_0 - c_{\text{в}} T_{\text{ч}} + \gamma_0)], \quad (6.109)$$

а начальное условие — вид

$$T_{\text{ч}} = T_{\text{чн}} \quad \text{при } t = 0. \quad (6.110)$$

Среднюю температуру частиц $\bar{T}_{\text{ч}}$ находят по формуле

$$\bar{T}_{\text{ч}} = \int_0^\infty \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{t}\right) T_{\text{ч}} dt. \quad (6.111)$$

Влагосодержание $x_{\text{вых}}$ и температуру $T_{\text{вых}}$ газа на выходе из сушилки рассчитывают из уравнений баланса по влаге и энергетического баланса:

$$v_{\text{вых}} x_{\text{вых}} = v_{\text{мо}} x_0 + v_{\text{п}} x_{\text{п}} (H_{\text{с}}), \quad (6.112)$$

$$v_{\text{вх}} [c_{\text{г}} T_{\text{вых}} + x_{\text{вых}} (c_{\text{пв}} T_{\text{вых}} + \gamma_0)] = \\ = v_{\text{мо}} [c_{\text{т}} T_0 + x_0 (c_{\text{пв}} T_0 + \gamma_0)] + v_{\text{п}} [c_{\text{т}} T_{\text{п}} (H_{\text{с}}) + x_{\text{п}} (H_{\text{с}}) (c_{\text{пв}} T_{\text{п}} (H_{\text{с}}) + \gamma_0)]. \quad (6.113)$$

Выражая из последних уравнений искомые величины $x_{\text{вых}}$ и $T_{\text{вых}}$, получаем



$$x_{\text{вых}} = \frac{1}{v_{\text{вх}}} [v_{\text{мо}} x_0 + v_{\text{п}} x_{\text{п}}(H_c)], \quad (6.114)$$

$$T_{\text{вых}} = \frac{1}{v_{\text{вх}}(c_{\text{г}} + x_{\text{вых}} c_{\text{пв}})} \{v_{\text{мо}} [c_{\text{г}} T_0 + x_0 (c_{\text{пв}} T_0 + \gamma_0)] + \\ + v_{\text{п}} [c_{\text{г}} T_{\text{п}}(H_c) + x_{\text{п}}(H_c) (c_{\text{пв}} T_{\text{п}}(H_c) + \gamma_0)] - v_{\text{вх}} x_{\text{вых}} \gamma_0\}. \quad (6.115)$$

Уравнения (6.59), (6.71), (6.77), (6.94), (6.98), (6.109) с соответствующими начальными и граничными условиями составляют математическую модель процесса сушки в аппарате с псевдоожиженным слоем. Уравнения математической модели представляют собой нелинейную интегродифференциальную систему уравнений. Поэтому для ее решения необходимо использовать численные итерационные методы. Для упрощения этой системы и сведения ее к системе обыкновенных дифференциальных уравнений введем три новые промежуточные переменные $x'_{\text{ч}}$, $T'_{\text{ч}}$ и $T'_{\text{п}}$. Положим

$$x'_{\text{ч}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^t x_{\text{ч}}^* \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt, \quad (6.116)$$

откуда получим дифференциальное уравнение

$$dx'_{\text{ч}} / dt = (x_{\text{ч}}^* / \bar{t}) \exp(-t / \bar{t}) \quad (6.117)$$

с граничным условием

$$x'_{\text{ч}} = 0 \quad \text{при } t = 0. \quad (6.118)$$

Аналогично, полагая

$$T'_{\text{ч}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^t T_{\text{ч}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt, \quad (6.119)$$

получим уравнение

$$dT'_{\text{ч}} / dt = (T_{\text{ч}} / \bar{t}) \exp(-t / \bar{t}) \quad (6.120)$$

с начальным условием

$$T'_{\text{ч}} = 0 \quad \text{при } t = 0, \quad (6.121)$$

а полагая

$$T'_{\text{п}} = \frac{1}{H_c} \int_0^z T_{\text{п}} dz, \quad (6.122)$$

получим уравнение

$$dT'_{\text{п}} / dz = T_{\text{п}} / H_c \quad (6.123)$$

с граничным условием

$$T'_{\text{п}} = 0 \quad \text{при } t = 0, \quad (6.124)$$



Тогда переменные \bar{x}_q^* , \bar{T}_q , \bar{T}_n могут быть выражены так:

$$\bar{x}_q^* = \lim_{t \rightarrow \infty} x_q', \quad (6.125)$$

$$\bar{T}_q = \lim_{t \rightarrow \infty} T_q^*, \quad (6.126)$$

$$\bar{T}_n = T_n^*|_{z=H_c}. \quad (6.127)$$

Если время пребывания t превышает некоторую заданную величину t_0 , то x_q^* и T_q в уравнениях (6.116), (6.119) остаются постоянными. В этом случае имеем

$$\begin{aligned} x_q^* &= \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty x_q^* \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt = \frac{t_0}{\bar{t}} \int_0^{t_0} x_q^* \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt + \\ &+ \frac{1}{\bar{t}} \int_{t_0}^\infty x_q^* \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt = x_q' |_{t=t_0} + x_q^* |_{t=t_0} \exp\left(-\frac{t_0}{\bar{t}}\right). \end{aligned} \quad (6.128)$$

Аналогично получаем

$$\bar{T}_q = T_q^* |_{t=t_0} + T_q^* |_{t=t_0} \exp(-t_0 / \bar{t}). \quad (6.129)$$

Таким образом, необходимо решить систему алгебраических и обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Алгоритм расчета состоит в следующем.

1. Задают исходные данные.
2. Задают начальные значения x_0^n и T_0^n .
3. Выбирают величины t_0 ($\frac{\bar{t}}{3} < t_0 < 2\bar{t}$).
4. Рассчитывают величины $x_q' |_{t=t_0}$, $T_q^* |_{t=t_0}$ и $T_n^* |_{z=H_c}$ по уравнениям (6.117), (6.120), (6.123) при соответствующих граничных условиях с помощью метода Рунге — Кутта.
5. Рассчитывают величины \bar{x}_q^* , \bar{T}_q и \bar{T}_n по уравнениям (6.128), (6.129).
6. Оценивают x_0 и T_0 из уравнений (6.71), (6.98).
7. Проверяют выполнение условий на окончание:

$$|x_0^n - x_0| < 10^{-4}, \quad |T_0^n - T_0| < 10^{-2}.$$

Если эти условия выполнены, то расчет оканчивают. В противном случае переходят к п. 2.

6.2.2. Процесс сушки по модели полного перемешивания

При проектировании сушилок со взвешенным слоем надо учитывать, что в реальных сушилках непрерывного действия не всегда ясно, каков механизм сушки. Сопротивление массопередаче может измениться за время пребывания частицы в сушилке, т. е. сушка может начинаться при условии внешнего контроля (лимитирует процесс удаления влаги с поверхности), затем сказывается влияние диффу-

зии и наконец процесс переходит во внутридиффузионную область. Таким образом, в каждый момент времени разные частицы слоя могут подвергаться сушке в различных периодах. Задача проектирования состоит в том, чтобы рассчитанный аппарат обеспечивал поддержание на выходе из него заданное среднее влагосодержание материала. Для этого при математическом моделировании должны учитываться кинетика и гидродинамика процесса сушки.

Время пребывания материала в аппарате

Если известны изменение влагосодержания материала во времени при заданном температурном режиме, а также функция распределения высушиваемого вещества по времени пребывания, то среднее влагосодержание на выходе из аппарата определяют по уравнению

$$\bar{u}_k = \int_0^{\infty} u(\tau, T) C(\tau) d\tau \quad (6.130)$$

или при переходе к безразмерному времени $\theta = \tau / \bar{\tau}$ и безразмерной ФРВП $C(\theta)$

$$\bar{u}_k = \int_0^{\infty} u(\theta, T) C(\theta) d\theta. \quad (6.131)$$

Функция $u(\theta, T)$ описывает механизм влагопереноса при заданной температуре T в сушильной камере. Смена механизма влагопереноса происходит в точках $\theta = \theta_{кр}$ и $\theta = \theta_r$ (находятся экспериментально), поэтому интеграл уравнения (6.131) должен распадаться на три:

$$\begin{aligned} \bar{u}_k = & \int_0^{\theta_{кр}} u_1(\theta, T) C(\theta) d\theta + \int_{\theta_{кр}}^{\theta_r} u_2(\theta, T) C(\theta) d\theta + \\ & + \int_{\theta_r}^{\infty} u_3(\theta, T) C(\theta) d\theta = I_1 + I_2 + I_3, \end{aligned} \quad (6.132)$$

где u_1 , u_2 и u_3 — функции распределения частиц по влагосодержанию в соответствующие периоды сушки; $C(\theta)$ — функция распределения частиц на выходе из аппарата по времени пребывания, которая характеризует гидродинамику процесса.

Если структура потока частиц в аппарате описывается моделью полного перемешивания (МИС), то

$$C(\theta) = e^{-\theta}. \quad (6.133)$$

Тогда расчетное уравнение получается из (6.132) при подстановке в него соотношения (6.133) и интегрирования в определенных пределах.

Значения интегралов I_1 , I_2 и I_3 составляют:

$$I_1 = \int_0^{\theta_{кр}} (u - j\tau\theta) e^{-\theta} d\theta = u_0(1 - e^{-\theta_{кр}}) - j\tau[1 - e^{-\theta_{кр}}(\theta_{кр} + 1)], \quad (6.134)$$



$$I_2 = \int_{\theta_{кр}}^{\theta_r} \left\{ u_r + (u_{кр} - u_r) \exp \left[-\frac{D\pi^2}{R^2} \bar{\tau}(\theta - \theta_{кр}) \right] \right\} e^{-\theta} d\theta =$$

$$= u_r (e^{-\theta_{кр}} - e^{-\theta_r}) + \frac{u_{кр} - u_r}{D\pi^2 \bar{\tau} / R^2 + 1} \times$$

$$\times \left\{ e^{-\theta_{кр}} - \exp \left[-D \frac{\pi^2}{R^2} \bar{\tau}(\theta_r - \theta_{кр}) - \theta_{кр} \right] \right\}, \quad (6.135)$$

$$I_3 = \int_{\theta_{кр}}^{\infty} u_r \exp[-K\bar{\tau}(\theta - \theta_r)] e^{-\theta} d\theta = \frac{u_r}{1 + K\bar{\tau}} e^{-\theta_r}. \quad (6.136)$$

Алгоритм расчета сушильного аппарата, т. е. нахождения среднего времени пребывания, состоит в следующем:

задают входные параметры (температурный режим сушильной камеры T , температуру T_0 , относительную влажность наружного воздуха ϕ [см. уравнение (6.11)] и наконец среднее влагосодержание кристаллогидрата на выходе $\bar{u}_{кр}$, которое необходимо получить);

по уравнениям (6.9)—(6.14) рассчитывают скорость сушки j в первом периоде;

по уравнениям (6.49), (6.52) находят D и K ;

затем определяют критическое и конечное времена сушки, соответствующие $u_{кр}$ и u_r ;

задавая начальным приближением среднего времени пребывания $\bar{\tau}_0$, с учетом $\theta_0 = \tau / \bar{\tau}_0$ рассчитывают $\sum J_j$, по уравнениям (6.134)—(6.136);

сравнивают результат расчета с \bar{u}_k , заданным в левой части уравнений (6.132). Если разница меньше заданной точности ϵ_{ps} :

$$|\bar{u}_k - \sum J_j| \leq \epsilon_{ps}, \quad (6.137)$$

то расчет заканчивают и искомое время составит $\bar{\tau} = \bar{\tau}_0$. Если условие (6.137) не выполняется, то берут новое приближение $\bar{\tau}_i$ и расчет повторяют до тех пор, пока при τ_i не выполнится условие (6.137), причем $\bar{\tau} = \bar{\tau}_i$.

Определив среднее время пребывания $\bar{\tau}$ при заданных нагрузке и температуре в камере, можно найти объем конусной части камеры V через массу высушиваемого материала G в неподвижном состоянии:

$$G = \bar{\tau} G_1,$$

где

$$V = G / \gamma_n = \bar{\tau} G_1 / \gamma_n; \quad (6.138)$$

γ_n , G_1 — насыпная плотность и расход высушиваемого материала соответственно.

При заданных конструктивных параметрах — угле конуса 60° и соотношении верхнего и нижнего диаметров конуса $D_{ан} / d = 4$ —

определяют размеры аппарата, при этом высота цилиндрической части берется вдвое больше конусной: $H_{\text{ц}} = 2h_{\text{к}}$.

Объемный расход воздуха определяют из условий фонтанирования, когда высушиваемые частицы поднимаются вверх осушающим газом в ядре потока, а затем опускаются вниз у стенок аппарата (режим фонтанирования является частным случаем псевдоожижения).

Определение расхода воздуха

Воздух играет в процессе сушки двоякую роль: с одной стороны, как осушающий агент, а с другой — является взвешивающим агентом, обеспечивающим псевдоожижение слоя.

Существование взвешенного слоя определяется двумя границами:

1) начало псевдоожижения: слой из фильтрующего переходит во взвешенный, характеризуемый критической скоростью газа $w_{\text{кр}}$; при этом порозность слоя $\varepsilon = 0,4$;

2) условия витания $w_{\text{вит}}$, когда частицы уносятся воздухом, при этом $\varepsilon = 1$.

Таким образом, рабочая скорость воздуха должна лежать в пределах

$$w_{\text{кр}} < w < w_{\text{вит}}.$$

Рабочий интервал скоростей фонтанирования рассчитывают по эмпирическим уравнениям. Так, критическую скорость псевдоожижения определяют по уравнению

$$\text{Re}_{\text{кр}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}}, \quad (6.139)$$

где $\text{Re} = wd_{\text{ч}}/\nu$, $d_{\text{ч}}$ — диаметр частиц; ν — кинематическая вязкость воздуха. Критерий Архимеда Ar

$$\text{Ar} = \frac{d_{\text{ч}}^3 \rho_{\text{м}} g}{\nu^2 \rho_{\text{г}}},$$

где $\rho_{\text{м}}$, $\rho_{\text{г}}$ — плотности материала и газа.

Скорость витания рассчитывают по аналогичной зависимости:

$$\text{Re}_{\text{вит}} = \text{Ar} / (18 + 0,6\sqrt{\text{Ar}}). \quad (6.140)$$

Величины, необходимые для расчета критериев Рейнольдса и Архимеда, характеризующих гидродинамику среды и частиц материала, для десятиводного тетрабората натрия следующие: $d_{\text{ч}} = 200 \text{ мкм} = 2 \times 10^{-4} \text{ м}$; $\nu = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho_{\text{м}} = 1,73 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;

$$\rho_{\text{г}} = \rho_{\text{г}}^0 \frac{T_0}{T_0 + t} = 1,293 \frac{273}{273 + t}.$$

Пусть $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда $\rho_{\text{г}} = 1,125 \text{ кг/м}^3$. Отсюда $\text{Ar} = 4,72 \cdot 10^2$, а нижняя граница существования слоя $\text{Re}_{\text{кр}} = 0,31$.

Тогда



$$W_{кр} = 0,0383 \text{ м/с},$$

а верхнюю границу следует искать по соотношению

$$Re_{вит} = 15,2,$$

или

$$w_{вит} = 1,87 \text{ м/с}.$$

Оптимальную скорость газа в фонтанирующем слое рассчитывают по уравнению

$$\frac{w_{в.сл}}{w_{вит}} = 0,122\Gamma^{0,2}(\sin \alpha)^{0,27}, \quad (6.141)$$

где $w_{в.сл}$ — скорость газа в верхнем слое — верхнем сечении конусной части камеры; $\Gamma = (S_{вх}/S_{в.сл}) \cdot 100 \%$; $S_{вх}$ и $S_{в.сл}$ — площади входного и верхнего сечений неподвижного слоя соответственно; α — угол конусной части, образованный наклонной стенкой аппарата с вертикалью.

Тогда для конкретного аппарата ($d_{вх}/d_{в.сл} = 1 : 4$ и $\alpha = 30^\circ$) получим $\Gamma = (1/4)^2 \cdot 100 = 6,25 \%$, откуда $w_{в.сл} = 0,293 \text{ м/с}$.

При такой скорости порозность слоя составляет $\epsilon = 0,5$, что явно недостаточно для веществ, склонных в сыром виде к комкованию. Для таких веществ $\epsilon = 0,8 \div 0,85$. Этому значению соответствует скорость $w_{в.сл} = 1,2 \text{ м/с}$. Обработкой большого числа экспериментальных данных (разные размеры камер, температур и влажностей) получено скорректированное уравнение для расчета $w_{в.сл}$:

$$\frac{w_{в.сл}}{w_{вит}} = 0,5\Gamma^{0,2}(\sin \alpha)^{0,27}. \quad (6.142)$$

Теперь, зная скорость воздуха в верхнем сечении конусной части, можно рассчитать расход воздуха:

$$L = S_{в.сл} w_{в.сл}. \quad (6.143)$$

Если известен объем сушильного аппарата, то при $S_{вх}/S_{в.сл} = 1 : 16$ и $\alpha = 30^\circ$ можно определить

$$S_{в.сл} = f(V_{ап}).$$

При скорости $w_{в.сл} = 1,2 \text{ м/с}$ расход воздуха составит

$$L = 1,89 V_{ап}^{2/3} \text{ м}^3 / \text{с} = 6810 V_{ап}^{2/3} \text{ м}^3 / \text{ч}. \quad (6.144)$$

Расчет перепада давления в фонтанирующем слое

Кроме скорости воздуха другим необходимым параметром псевдоожижения является давление — средняя по времени подъемная сила, уравновешивающая все частицы.



Расчет сопротивления фонтанирующего слоя проводят по уравнению

$$\Delta P = k_1 h_0 (1 - \varepsilon_0) \rho_m g, \quad (6.145)$$

где $k_1 = f(h_0, \Gamma)$ — коэффициент, зависящий от высоты слоя и Γ , а также от гидродинамического режима.

При нормальном функционировании слоя

$$k_1 = 0,8(0,92h_0 + 0,5) \div (0,92h_0 + 0,5). \quad (6.146)$$

Очевидно, что при увеличении объема аппарата при заданном Γ сопротивление слоя растет. При $\Gamma = 6,25 \%$ и $\alpha = 30^\circ$ по величине объема аппарата $V_{\text{ап}}$ можно однозначно рассчитать сопротивление слоя:

$$\Delta P = (0,92h_0 + 0,5)(1 - \varepsilon_0)h_0 \rho_M [\text{мм H}_2\text{O}]. \quad (6.147)$$

Расчет камеры сушиллки фонтанирующего слоя

1. Объем камеры находим через время пребывания и нагрузку (рис. 6.6):

масса материала $p = G_1 \bar{\tau}$, объем материала $V = p / \gamma_n$,

где γ_n — насыпная плотность материала, кг/м^3 .

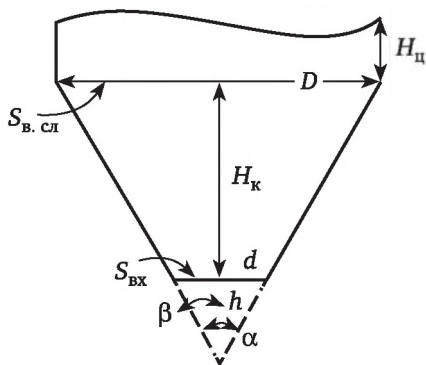


Рис. 6.6. Схема сушилки фонтанирующего слоя (ФС)

2. Расход воздуха через камеру составит

$$L = S_{\text{в.сл}} w_{\text{в.сл}} \text{ м}^3 / \text{с},$$

где $w_{\text{в.сл}} = 0,5\Gamma^{0,2}(\sin \beta)^{0,27} \text{ м/с}$.

Площадь $S_{\text{в.сл}}$ находим через объем V , так как он известен:

$$V = \frac{1}{3} S_{\text{в.сл}} (H_k + h) - \frac{1}{3} S_{\text{вх}} h. \quad (6.148)$$

Учитывая, что соотношение площадей $1/16$, выразим $S_{\text{вх}}$:

$$S_{\text{вх}} = \frac{1}{16} S_{\text{в.сл}}, \quad h = d\sqrt{3}/2, \quad H_{\text{к}} + h = D\sqrt{3}/2, \quad (6.149)$$

$$H_{\text{к}} = (H_{\text{к}} + h) - h = \frac{\sqrt{3}}{2} (D - d) = \frac{3\sqrt{3}}{8} D.$$

Подставляя соотношения (6.149) в уравнение (6.148), определим

$$V = \frac{1}{3} S_{\text{в.сл}} \frac{\sqrt{3}}{2} D - \frac{1}{3} \frac{1}{16} S_{\text{в.сл}} \frac{\sqrt{3}}{2} d = \frac{\sqrt{3}}{6} S_{\text{в.сл}} \left(D - \frac{d}{16} \right). \quad (6.150)$$

Учитывая, что $D/d = 4$ (см. рис. 6.6),

$$V = \frac{\sqrt{3}}{6} S_{\text{в.сл}} \left(D - \frac{1}{16} \frac{D}{4} \right) = \frac{\sqrt{3}}{6} S_{\text{в.сл}} \frac{63}{64} D, \quad (6.151)$$

но

$$S_{\text{в.сл}} = \pi D^2 / 4,$$

тогда

$$D - \left(\frac{4}{\pi} S_{\text{в.сл}} \right)^{1/2}$$

и

$$V = \frac{\sqrt{3}}{6} S_{\text{в.сл}} \frac{63}{6\pi} \frac{2}{\sqrt{\pi}} S_{\text{в.сл}}^{1/2} = A S_{\text{в.сл}}^{2/3},$$

где $A = 0,3206$, а $S_{\text{в.сл}} = (V/A)^{2/3} = 2,13V^{2/3}$.

3. Высота слоя $H_{\text{к}}$ составляет

$$H_{\text{к}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} D = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{2}{\sqrt{\pi}} S_{\text{в.сл}}^{1/2} = B S_{\text{в.сл}}^{1/2}, \quad (6.152)$$

где $B = 0,7329$ и $H_{\text{к}} = BA^{-2/3} V^{1/3} = 0,7329 \cdot 0,3206^{-2/3} V^{1/3} = 1,56V^{1/3}$.

4. Перепад давления в слое

$$\Delta p = k_1 H_{\text{к}} (1 - \varepsilon) \rho_{\text{м}} g \text{ [мм H}_2\text{O]}; \quad (6.153)$$

$$\varepsilon = 0,4, \quad k_1 = 0,92 H_{\text{к}} + 0,5.$$

Если требуется найти температуру горячего воздуха $T_{\text{гор}}$, покидающего калорифер, т. е. на входе в сушильную камеру, то ее можно рассчитать по заданной температуре в камере и уравнению теплового баланса:

$$L c_{\text{в}} T_{\text{гор}} + G_{\text{г}} c_{\text{м}} T_0 - L c_{\text{в}} T - (G_1 - w) c_{\text{м}} T - r w - Q_{\text{пот}} = 0, \quad (6.154)$$

где L — массовый расход воздуха; G_1 — нагрузка на аппарат по высушиваемому веществу; w — количество влаги, удаляемое в единицу времени; r — скрытая теплота парообразования; $c_{\text{в}}$ и $c_{\text{м}}$ — теплоемкость воздуха и материала; $Q_{\text{пот}}$ — потери тепла, принимаемые обычно 10 % от общей тепловой нагрузки.



Таким образом, рассчитав по уравнениям модели процесса объем аппарата, находят конструктивные и технологические параметры сушилки ФС, обеспечивающие заданную степень сушки исходного материала.

6.3. Лабораторная работа по изучению кинетики сушки в аппарате фонтанирующего слоя

Цель работы. Отработать навыки практического исследования процесса сушки твердых веществ и освоить методы определения кинетических параметров, а также ознакомиться с методикой проектного расчета аппарата фонтанирующего слоя (ФС).

Описание установки

Установка (рис. 6.7) состоит из съемной цилиндрической камеры с коническим дном 1, в которую загружается вещество для сушки. Псевдооживление в камере осуществляется горячим воздухом из калорифера 4, нагнетаемым вентилятором ВВД-4 (9). Расход воздуха регулируют заслонкой 8 и замеряют диафрагмой 7 и дифманометром. Температуру воздуха на входе в камеру измеряют термопарой 3 и определяют с помощью милливольтметра 2. Температуру воздуха регулируют путем изменения числа включенных нагревательных элементов на щите и реостатом 10. Работу нагревательных элементов контролируют с помощью амперметров на щите.

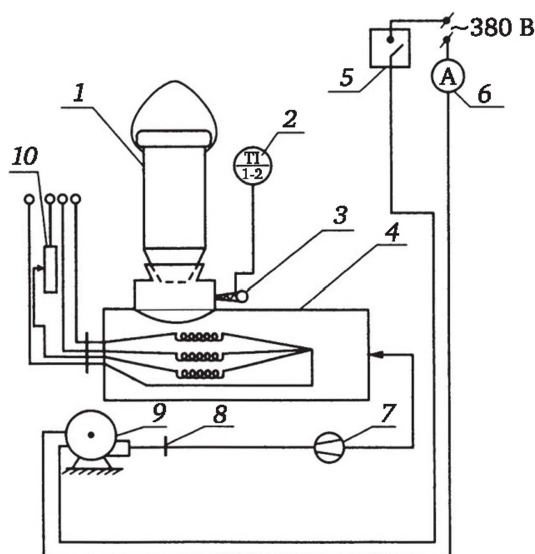


Рис. 6.7. Схема установки для сушки в фонтанирующем слое:

- 1 — сушильная камера; 2 — милливольтметр; 3 — термопара, 4 — калорифер;
5 — выключатель; 6 — амперметр; 7 — диафрагма; 8 — заслонка,
9 — воздуходувка; 10 — реостат



Массу камеры с высушиваемым веществом измеряют на весах. Перепад давления в камере замеряют дифманометром, а влажность воздуха определяют по психрометру.

Пуск установки

1. Включить питание на общем силовом щите лаборатории.
2. Включить вентилятор.
3. Включить нагревательные элементы калорифера на щите установки.

Методика исследования

Снимают кинетическую кривую сушки ($T = \text{const}$) и рассчитывают кинетические параметры. Эксперимент повторяют при различных исходных значениях влажности и при различных температурах, чтобы оценить влияние температуры на кинетику процесса сушки. Находят параметры кинетической модели процесса сушки в различных периодах ее протекания.

Порядок выполнения эксперимента

1. Взять сухое вещество, увлажнить его и осушить с помощью воронки Бюхнера и водоструйного насоса до такой степени влажности, чтобы избежать слипания частиц и их комкования.
2. Загрузить вещество в сушильную камеру.
3. Включить вентилятор.
4. Включить электрообогрев калорифера (в зависимости от рабочей температуры включаются одна или все три обогревающие спирали) и включить воздухоподувку.
5. По достижении требуемой температуры (определяется с помощью термопары) установить необходимый расход воздуха, который обеспечивает нормальный гидродинамический режим работы сушилки (подобрать соответствующую скорость подачи воздуха).
6. После вывода на режим работы приступить к снятию кинетической кривой сушки в координатах $G - \tau$ (вес камеры — время) путем взвешивания рабочей камеры с веществом через определенные промежутки времени.



Глава 7

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

7.1. Общая характеристика теплопередачи

Тепловой процесс — процесс передачи тепла от более горячих теплоносителей к более холодным (рис. 7.1).

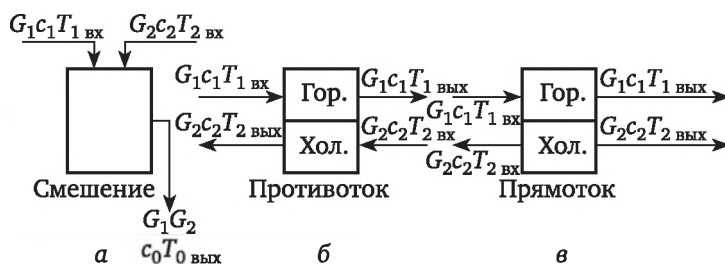


Рис. 7.1. Схемы процессов теплопередачи

По характеру теплопередачи теплообменные аппараты делятся на две группы: теплообменники, в которых происходит непосредственный контакт горячего и холодного теплоносителей, и теплообменники, в которых теплопередача происходит через стенку, разделяющую оба теплоносителя. Последние в свою очередь классифицируют следующим образом:

по изменению агрегатного состояния теплоносителей: для теплопередачи без изменения его (нагреватели, холодильники); для теплопередачи с изменением его (испарители, конденсаторы);

по току теплоносителей: прямоточные, противоточные, смешанного тока, перекрестного тока;

по видам математических моделей гидродинамики: смешения, вытеснения, многопараметрические.

Ниже приведено математическое описание статике и динамики процессов передачи тепла через стенку при изменениях температуры на входе в теплообменник. Основные переменные процесса показаны на рис. 7.2.



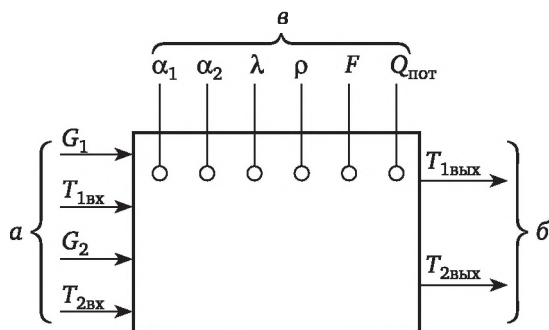


Рис. 7.2. Основные переменные процесса:

а — входные переменные; б — выходные переменные; в — параметры, определяющие условия протекания процесса ($G_{1,2}$ — расход теплоносителя, кг/ч; $\alpha_{1,2}$ — коэффициент теплоотдачи, ккал/($\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$); λ — коэффициент теплопроводности, ккал/($\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$); ρ — плотность, кг/ м^3 ; F — поверхность теплопередачи, м^2 ; $Q_{\text{пот}}$ — потери тепла, ккал)

Основные уравнения теплового баланса:
для двух теплоносителей

$$G_1 c_{1\text{вх}} T_{1\text{вх}} + G_2 c_{2\text{вх}} T_{2\text{вх}} = G_1 c_{1\text{вых}} T_{1\text{вых}} + G_2 c_{2\text{вых}} T_{2\text{вых}} + Q_{\text{пот}}, \quad (7.1)$$

для горячего теплоносителя

$$G_1 c_{1\text{вх}} T_{1\text{вх}} = \alpha_1 F_1 (T_{1\text{ср}} - T_{1\text{ст.ср}}) + G_1 c_{1\text{вых}} T_{2\text{вых}} + Q_{\text{пот}}, \quad (7.2)$$

для холодного теплоносителя

$$G_2 c_{2\text{вх}} T_{2\text{вх}} = \alpha_2 F_2 (T_{2\text{ст.ср}} - T_{2\text{ср}}) = G_2 c_{2\text{вых}} T_{2\text{вых}} + Q_{\text{пот}}. \quad (7.3)$$

Уравнение теплопередачи:

$$Q = KF\Delta T_{\text{ср}}, \quad (7.4)$$

где K — коэффициент теплопередачи, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{K}$):

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1}; \quad (7.5)$$

c — удельная теплоемкость, ккал/(кг · K); $\delta_{\text{ст}}$ — толщина стенки, м; $\lambda_{\text{ст}}$ — коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м · K); α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи со стороны теплоносителей, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{K}$).

Средняя разность температур $\Delta T_{\text{ср}}$:
для противотока (рис. 7.1, б)

$$\Delta T_{\text{ср}} = \frac{(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вых}}) - (T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вх}})}{\ln [(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вых}}) / (T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вх}})]}, \quad (7.6)$$

для прямотока (рис. 7.1, в)

$$\Delta T_{\text{ср}} = \frac{(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}) - (T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вых}})}{\ln [(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}) / (T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вых}})]}. \quad (7.7)$$

В случае если $\Delta T_{\text{вх}} / \Delta T_{\text{вых}} < 2$, можно использовать среднеарифметическую разность температур:

$$\Delta T_{\text{ср}} = (\Delta T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{вых}}) / 2. \quad (7.8)$$

7.2. Математическое описание статики

Если принять, что расход теплоносителей и коэффициент теплопередачи вдоль поверхности нагрева постоянны, то можно записать следующее.

1. Для теплообменника с идеальным вытеснением одного теплоносителя T_2 и полным перемешиванием другого теплоносителя T_1 (рис. 7.3) (T_1 — новое значение температуры в установившемся режиме).

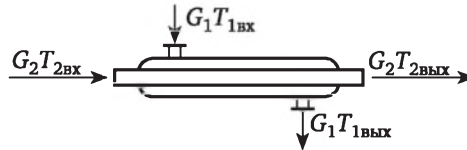


Рис. 7.3. Схема теплообменника с идеальным вытеснением одного теплоносителя и полным перемешиванием другого

При воздействии по $T_{2\text{вх}}$:

$$\frac{T_1 - T'_{2\text{вх}}}{T_1 - T'_{2\text{вых}}} = \frac{T_1 - T_{2\text{вх}}}{T_1 - T_{2\text{вых}}}. \quad (7.9)$$

При воздействии по $T_{1\text{вх}}$:

$$\frac{T'_1 - T_{2\text{вх}}}{T'_1 - T_{2\text{вых}}} = \frac{T_1 - T_{2\text{вх}}}{T_1 - T_{2\text{вых}}}. \quad (7.10)$$

Такие условия приблизительно можно считать приемлемыми в теплообменниках с конденсацией или кипением одного теплоносителя, а также когда скорость или теплоемкость одного потока значительно больше другого.

2. Для теплообменника с идеальным вытеснением обоих теплоносителей (рис. 7.4).

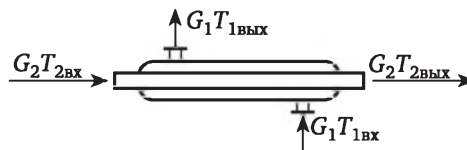


Рис. 7.4. Схема теплообменника с идеальным вытеснением обоих теплоносителей

По каналу $T_{1\text{вх}} \rightarrow T_{1\text{вых}}$:

$$T'_{1\text{вых}} = \frac{(T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вх}})(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}})}{T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}} + T_{2\text{вх}}. \quad (7.11)$$

По каналу $T_{1\text{вх}} \rightarrow T_{2\text{вых}}$:

$$T'_{2\text{вых}} = \frac{(T_{2\text{вых}} - T_{2\text{вх}})(T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}})}{T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}} + T_{2\text{вх}}. \quad (7.12)$$

По каналу $T_{2\text{вх}} \rightarrow T_{2\text{вых}}$:

$$T'_{2\text{вых}} = \frac{(T_{2\text{вых}} - T_{2\text{вх}})(T_{1\text{вх}} - T'_{2\text{вх}})}{T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}} + T'_{2\text{вх}}. \quad (7.13)$$

По каналу $T_{2\text{вх}} \rightarrow T_{1\text{вых}}$:

$$T'_{1\text{вых}} = \frac{(T_{1\text{вых}} - T_{2\text{вх}})(T_{1\text{вх}} - T'_{2\text{вх}})}{T_{1\text{вх}} - T_{2\text{вх}}} + T'_{2\text{вх}}. \quad (7.14)$$

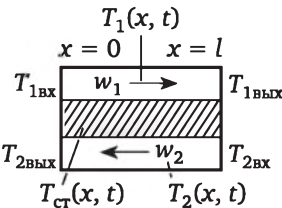
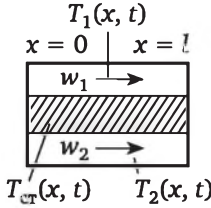
Изменение температуры по длине аппарата показано в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Математическое описание статки процесса

Схема процесса	Система дифференциальных уравнений	Аналитическое решение дифференциальных уравнений
$ \begin{array}{ccc} T_{1\text{вх}} & & T_{1\text{вых}} \\ x = 0 & & x = l \\ \begin{array}{ c } \hline w_1 \longrightarrow \\ \hline w_2 \longrightarrow \\ \hline \end{array} & \longrightarrow & \\ T_{2\text{вх}} & & T_{2\text{вых}} \end{array} $ <p>Возмущение по T_1. Граничные условия: $T_{1\text{вх}} = T_0$; $T_{2\text{вх}} = 0$</p>	$ \begin{aligned} \kappa_1(T_2 - T_1) - w_1 \frac{dT_1}{dx} &= 0, \\ \kappa_4(T_1 - T_2) - w_2 \frac{dT_2}{dx} &= 0 \end{aligned} $	$ \begin{aligned} T_1(x) &= \frac{\kappa_4 w_1 - \kappa_1 w_2 e^{mx}}{\kappa_4 w_1 + \kappa_1 w_2}, \\ T_2(x) &= \frac{w_1 \kappa_4 - w_1 \kappa_4 e^{mx}}{\kappa_4 w_1 + \kappa_1 w_2}, \end{aligned} $ <p>где</p> $ \begin{aligned} m &= \frac{w_1 \kappa_4 + w_2 \kappa_1}{w_2 w_1}, \\ \kappa_1 &= L_1 \alpha_1 / f_1 c_1 \rho_1, \\ \kappa_4 &= L_2 \alpha_2 / f_2 c_2 \rho_2 \end{aligned} $
$ \begin{array}{ccc} T_1(x, t) & & \\ x = 0 & & x = l \\ T_{1\text{вх}} \begin{array}{ c } \hline w_1 \longrightarrow \\ \hline \longleftarrow w_2 \\ \hline \end{array} T_{2\text{вх}} \\ T_2(x, t) \end{array} $ <p>Возмущение по T_1. Граничные условия: $T_{1\text{вх}} = T_0$; $T_{2\text{вх}} = 0$</p>	$ \begin{aligned} \kappa_1(T_2 - T_1) - w_1 \frac{dT_1}{dx} &= 0, \\ \kappa_4(T_1 - T_2) - w_2 \frac{dT_2}{dx} &= 0 \end{aligned} $	$ \begin{aligned} T_1(x) &= \frac{w_1 \kappa_4 e^{\lambda_2 L} - w_2 \kappa_1 e^{\lambda_2 x}}{w_1 \kappa_4 e^{\lambda_2 L} - \kappa_1 w_2}, \\ T_2(x) &= \frac{w_1 \kappa_4 e^{\lambda_2 L} - w_1 \kappa_4 e^{\lambda_2 x}}{w_1 \kappa_4 e^{\lambda_2 L} - w_2 \kappa_1}, \\ \lambda_2 &= \frac{\kappa_4}{w_2} - \frac{\kappa_1}{w_1} \end{aligned} $



Схема процесса	Система дифференциальных уравнений	Аналитическое решение дифференциальных уравнений
 <p>Возмущение по T_1. Граничные условия: $T_{1\text{вх}} = T_0$; $T_{2\text{вых}} = 0$</p>	$w_1 \frac{dT_1}{dx} = \bar{\kappa}_1 (T_2 - T_1),$ $w_2 \frac{dT_2}{dx} = \bar{\kappa}_4 (T_2 - T_1)$	$T_1(x) = \frac{w_1 \bar{\kappa}_4 e^{\lambda L} - w_2 \bar{\kappa}_1 e^{\lambda x}}{w_1 \bar{\kappa}_4 e^{\lambda L} - w_2 \bar{\kappa}_1},$ $T_2(x) = \frac{w_1 \bar{\kappa}_4 e^{\lambda L} - w_1 \bar{\kappa}_4 e^{\lambda x}}{w_1 \bar{\kappa}_4 - w_2 \bar{\kappa}_1},$ <p>где $\bar{\kappa}_1 = \frac{\kappa_1 \kappa_3}{\kappa_2 + \kappa_3}$,</p> $\bar{\kappa}_4 = \frac{\kappa_2 \kappa_4}{\kappa_2 + \kappa_3},$ $\lambda = \frac{\bar{\kappa}_4}{w_2} - \frac{\bar{\kappa}_1}{w_1},$ $\kappa_3 = \frac{L_2 \alpha_2}{f_{\text{ст}} c_{\text{ст}} \rho_{\text{ст}}},$ $\kappa_2 = L_1 \alpha_1 / f_{\text{ст}} c_{\text{ст}} \rho_{\text{ст}}$
 <p>Возмущение по T_1. Граничные условия: $T_{1\text{вх}} = T_0$; $T_{2\text{вых}} = 0$</p>	$w_1 \frac{dT_1}{dx} = \bar{\kappa}_1 (T_2 - T_1),$ $w_2 \frac{dT_2}{dx} = \bar{\kappa}_4 (T_2 - T_1)$	$T_1(x) = \frac{w_1 \bar{\kappa}_4 - w_2 \bar{\kappa}_1 e^{mx}}{w_1 \bar{\kappa}_4 + w_2 \bar{\kappa}_1},$ $T_2(x) = \frac{w_1 \bar{\kappa}_4 - w_1 \bar{\kappa}_4 e^{mx}}{w_1 \bar{\kappa}_4 + w_2 \bar{\kappa}_1}$

Примечание. w_i — линейная скорость среды, м/с; L — периметр поперечного сечения среды или стенки, м; f_i — площадь среды или стенки, м²; α_i — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К).

7.3. Расчет теплообменных аппаратов

При расчете теплообменного аппарата определяются необходимая поверхность теплопередачи, тип аппарата и вариант конструкции по ГОСТу, оптимально удовлетворяющий заданным технологическим условиям.

Поверхность теплопередачи F , м², определяют из основного уравнения теплопередачи:

$$F = Q / (K \Delta T_{\text{cp}}). \quad (7.15)$$

Тепловую нагрузку Q в соответствии с заданными технологическими условиями находят по одному из следующих уравнений:



если агрегатное состояние теплоносителей не изменяется, то

$$Q_i = G_i c_i (T_{\text{ин}} - T_{\text{ик}}), \quad i = 1, 2, \quad (7.16)$$

при конденсации насыщенных паров без охлаждения конденсата и при кипении:

$$Q_i = G_i r_i, \quad i = 1, 2, \quad (7.17)$$

при конденсации перегретых паров с охлаждением конденсата:

$$Q_1^1 = G_1 (I_{1\text{н}} - c_1 I_{1\text{к}}),^1 \quad (7.18)$$

где I — энтальпия перегретого пара, Вт · ч/кг; r_i — теплота испарения (конденсации), Вт · ч/кг; G — массовый расход теплоносителя, кг/ч.

Один из технологических параметров, не указанных в исходном задании (расход одного из теплоносителей или одну из температур), можно найти с помощью уравнения теплового баланса

$$Q_1 = Q_2. \quad (7.19)$$

Тепловые потери при наличии теплоизоляции незначительны, и при расчете теплообменников их можно не учитывать.

Если агрегатное состояние теплоносителя не изменяется, то его среднюю температуру можно определить как среднеарифметическую начальной и конечной температур:

$$T_i = (T_{\text{ин}} + T_{\text{ик}}) / 2, \quad i = 1, 2. \quad (7.20)$$

Более точное значение средней температуры одного из теплоносителей можно получить, используя среднелогарифмическую разность температур $\Delta T_{\text{лн}}$:

$$T_i = T_j \pm \Delta T_{\text{лн}}, \quad (7.21)$$

где T_j — среднеарифметическая температура теплоносителя с меньшим перепадом температуры вдоль поверхности теплообмена.

При изменении агрегатного состояния теплоносителя его температура остается постоянной вдоль всей поверхности теплопередачи и равной температуре кипения (или конденсации), зависящей от давления и состава теплоносителя.

В аппаратах с прямо- или противоточным движением теплоносителей средняя разность температур потоков определяется как среднелогарифмическая между большей (б) и меньшей (м) разностями температур теплоносителей на концах аппарата:

$$\Delta T_{\text{ср}} = \Delta T_{\text{лн}} = (\Delta T_{\text{б}} - \Delta T_{\text{м}}) / \ln(\Delta T_{\text{б}} / \Delta T_{\text{м}}). \quad (7.22)$$

¹ Здесь и далее индекс 1 относится к горячему теплоносителю, а 2 — к холодному.



Если эти разности температур одинаковы или различаются не более чем в два раза, то среднюю разность температур можно определить как среднеарифметическую между ними:

$$\Delta T_{\text{ср}} = (\Delta T_6 + \Delta T_m) / 2. \quad (7.23)$$

В аппаратах с противоточным движением теплоносителей $\Delta T_{\text{ср}}$ при прочих равных условиях больше, чем в случае прямотока; при сложном взаимном движении теплоносителей, например при смешанном или перекрестном токе, $\Delta T_{\text{ср}}$ принимает промежуточное значение.

Для определения поверхности теплопередачи и выбора конкретного варианта конструкции теплообменного аппарата необходимо определить коэффициент теплопередачи K . Его можно рассчитать с помощью уравнения аддитивности термических сопротивлений на пути теплового потока:

$$1 / K = 1 / \alpha_1 + \delta_{\text{ст}} / \lambda_{\text{ст}} + r_{31} + r_{32} + 1 / \alpha_2, \quad (7.24)$$

где r_{31} , r_{32} — термические сопротивления слоев загрязнений с обеих сторон стенки, $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$.

Это уравнение справедливо для передачи тепла через плоскую или цилиндрическую стенку при условии, что $R_{\text{н}} / R_{\text{в}} < 2$ ($R_{\text{н}}$ и $R_{\text{в}}$ — наружный и внутренний радиусы цилиндра соответственно).

Однако на этой стадии расчета точное определение коэффициента теплопередачи невозможно, так как α_1 и α_2 зависят от параметров конструкции рассчитываемого теплообменного аппарата. Поэтому сначала на основании ориентировочной оценки коэффициента теплопередачи приходится приблизительно определять поверхность и выбирать конкретный вариант конструкции, а затем проводить уточненный расчет коэффициента теплопередачи и требуемой поверхности. Сопоставление ее с поверхностью выбранного нормализованного теплообменника позволяет сделать заключение о пригодности выбранного варианта конструкции для данных технологических условий. При значительном отклонении расчетной поверхности от выбранной следует принять другой вариант конструкции и вновь выполнить уточненный расчет. Число повторных расчетов зависит главным образом от степени отклонения ориентировочно оцененного значения коэффициента теплопередачи от уточненного. При многократном повторении однотипных расчетов целесообразно использовать ЭВМ.

Ориентировочные значения коэффициентов теплопередачи K , а также значения теплопроводимости загрязнений стенок $1/r_3$ приведены ниже.

Вид теплообмена	Коэффициент теплопередачи K , $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	
	для вынужденного движения	для свободного движения
От газа к газу	10—40	4—12



Вид теплообмена	Коэффициент теплопередачи K , Вт/(м ² · К)	
	для вынужденного движения	для свободного движения
От газа к жидкости	10—60	6—20
От конденсирующегося пара к газу	10—60	6—12
От жидкости к жидкости: для воды для углеводорода, масел	800—1700 120—270	140—340 30—60
От конденсирующегося водяного пара к воде	800—3500	300—1200
От конденсирующегося водяного пара к органическим жидкостям	120—340	60—170
От конденсирующегося пара органических жидкостей к воде	300—800	230—460
От конденсирующегося водяного пара к кипящей жидкости	—	300—2500

Теплоноситель	$1/r^3$, Вт/(м ² · К)
Вода: загрязненная среднего качества хорошего качества дистиллированная	1400—1860 1860—2900 2900—5800 11 600
Воздух	2800
Нефтепродукты, масла, пары хладагентов	2900
Нефтепродукты сырые	1160
Органические жидкости, рассолы, жидкие хладагенты	5800
Водяной пар, содержащий масла	5800
Пары органических жидкостей	11 600

Трудоемкость таких расчетов может быть несколько уменьшена, если из опыта известна оптимальная область гидродинамических режимов движения теплоносителей вдоль поверхности для выбранного типа конструкции. Такое ограничение уменьшает число возможных вариантов решения задачи.

В любом случае, особенно при использовании ЭВМ, легко получить несколько конкурентоспособных вариантов решения технологической задачи. Дальнейший выбор должен быть сделан на основе технико-экономического анализа по критерию оптимальности (приведенные затраты).

Схема расчета теплообменников приведена на рис. 7.5.



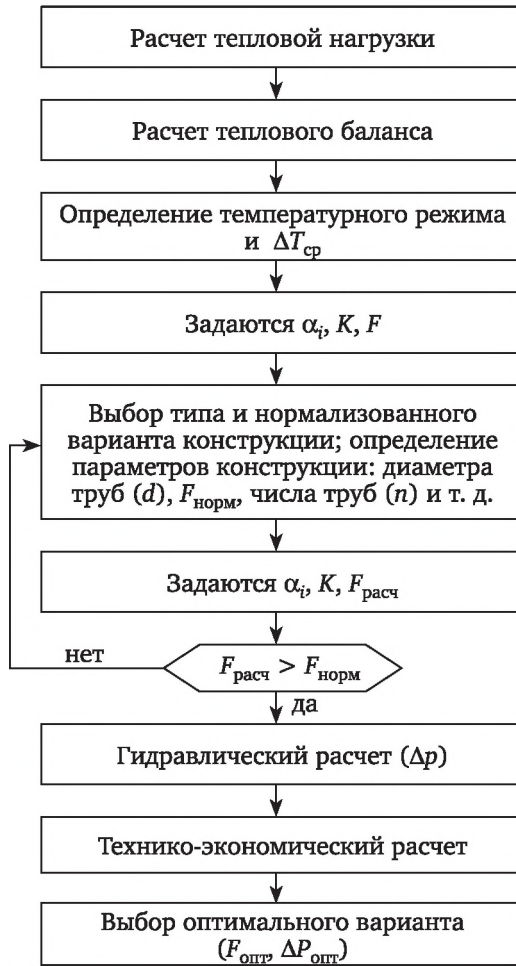


Рис. 7.5. Алгоритм расчета теплообменников

Выбор уравнений для уточненного расчета коэффициентов теплоотдачи зависит от характера теплообмена (без изменения агрегатного состояния, при кипении или при их конденсации), от вида выбранной поверхности теплообмена (плоская, гофрированная, трубчатая, оребренная), от типа конструкции (кожухотрубчатые, двухтрубные, змеевиковые и др.), от режима движения теплоносителя.

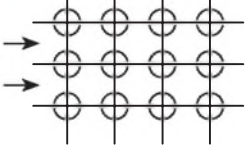
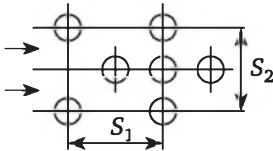
Во многие расчетные формулы для определения коэффициента теплоотдачи в явном или неявном виде входит температура стенки. Ее можно определить из соотношения

$$T_{ci} = T_i \pm K \Delta T_{cp} / \alpha_i, \quad i = 1, 2. \quad (7.25)$$

Поскольку на первой стадии уточненного расчета α_i и K неизвестны, надо задаться их ориентировочными значениями, а в конце расчета проверить правильность предварительной оценки T_{ci} .



Ниже приведены некоторые уравнения для расчета коэффициентов теплоотдачи в наиболее часто встречающихся случаях теплообмена при различном характере обтекания пучков труб жидкостью или газом в трубах.

Характеристика обтекания	Уравнение кинетики теплопередачи* ($Nu = \alpha l / \lambda$; $Pr = c \mu_{ж} / \lambda$; $Re = w l \rho / \mu$)
I. Продольное обтекание	
Для отдельной трубы: $n = 0,11$ (при нагревании); $n = 0,25$ (при охлаждении жидкости); $ct = \sqrt{T_c / T_{ж}}$ (при нагревании газов); $ct = 1$ (при охлаждении газов)	1. $Nu_r = \frac{(\xi / 8) Re Pr ct}{4,5 \sqrt{\xi (Pr^{2/3} - 1)}} + 1,07$, где $Re = 0,6 + 200$; $Pr = 10^4 + 10^6$, $\xi = (1,8 \lg Re - 1,64)^{-2}$; $ct = (\mu_c / \mu_{ж})^n$ 2. $Nu_r = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} ct$, где $Re = 10^4 + 10^6$; $Pr = 0,7 + 2,0$
Для пучка труб: $\epsilon = 1,1(d_3/d)^{0,1}$ — для пучков с любым расположением труб, $\epsilon = 1,1(1,15^2 - 1)^{0,1}$ — для равностоянной треугольной решетки, $\epsilon = 1,1(1,27s^2 - 1)^{0,1}$ — для квадратной решетки	$Nu = \epsilon Nu_r$, где ξ — коэффициент трения в трубе; $\mu_c, \mu_{ж}$ — динамическая вязкость теплоносителя при температуре стенки и потока соответственно; d_3, d — эквивалентный диаметр, диаметр отверстия соответственно; s — шаг между отверстиями; $T_c, T_{ж}$ — температура стенки и потока соответственно
II. Поперечное обтекание	
Для коридорных пучков труб: 	$Nu = 0,56 Re_{ж}^{0,5} Rr_{ж}^{0,36} \left(\frac{Rr_{ж}}{Rr_c} \right)^{0,25},$ $10^2 < Re < 10^3,$ $Nu = 0,22 Re_{ж}^{0,65} Rr_{ж}^{0,36} \left(\frac{Rr_{ж}}{Rr_c} \right)^{0,25},$ $10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$
Для шахматных пучков труб: 	$Nu = 0,56 Re_{ж}^{0,5} Rr_{ж}^{0,36} \left(\frac{Rr_{ж}}{Rr_c} \right)^{0,25},$ $10^2 < Re < 10^3,$ $Nu = 0,4 Re_{ж}^{0,6} Rr_{ж}^{0,36} \left(\frac{Rr_{ж}}{Rr_c} \right)^{0,25},$ $10^3 < Re < 2 \cdot 10^5,$ $Nu = 0,023 Re_{ж}^{0,84} Rr_{ж}^{0,83} \left(\frac{Rr_{ж}}{Rr_c} \right)^{1/4},$ $Re > 2 \cdot 10^5$

* l — длина трубки, м; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К); c — удельная теплоемкость, Вт · ч/(кг · К); $\mu_{ж}$ — вязкость жидкости, сП; w — скорость теплоносителя, м/с; ρ — плотность, кг/м³.



7.4. Оптимизация теплообменных аппаратов

7.4.1. Критерии оптимизации

Различные варианты оформления теплообмена обычно оказываются неравноценными по многим показателям, что требует проведения оптимизации решения по выбранному критерию. Наиболее общим и полным является критерий приведенных затрат Пр.З:

$$\text{Пр.З} = \frac{KЗ}{T_n} + ЭЗ, \quad (7.26)$$

где КЗ — капитальные затраты; T_n — нормативный срок окупаемости капитальных затрат; ЭЗ — эксплуатационные затраты при работе теплообменника в течение одного года.

При расчете критерия оптимальности его необходимо выразить через конструктивные и технологические параметры и переменные, влияющие на работу теплообменника. Общие капитальные затраты КЗ состоят из затрат на теплообменник K_t и нагнетательные устройства K_n (насос, вентилятор, газодувка), которые должны обеспечить прохождение теплоносителей через аппарат, затрат на монтаж теплообменника $K_{т.м}$ и нагнетательных устройств $K_{н.м}$. Обычно считают, что капитальные и монтажные затраты тем значительнее, чем больше величина поверхности теплообмена F : $K_t = k_t F$, $K_{т.м} = k_{т.м} F$, где k_t и $k_{т.м}$ — стоимости изготовления и монтажа, отнесенные к единице поверхности теплообменника. Аналогично принимают, что $K_n = k_n N_{г.с}$, $K_{н.м} = k_{н.м} N_{г.с}$, где k_n и $k_{н.м}$ — стоимость и затраты на монтаж напорных устройств, приходящиеся на единицу мощности электродвигателя; $N_{г.с}$ — мощность, затрачиваемая на перекачивание теплоносителей через теплообменник.

Эксплуатационные затраты ЭЗ состоят, во-первых, из отчислений на капитальные вложения и расходов на текущий ремонт и содержание оборудования, принимаемых пропорциональными капитальным затратам: $k_{э.т} K + k_{э.н} K_n$, где $k_{э.т}$ и $k_{э.н}$ — коэффициенты, учитывающие амортизационные отчисления и расходы на текущий ремонт и содержание теплообменника и нагнетательных устройств.

Вторая группа эксплуатационных расходов не зависит от капитальных затрат, а пропорциональна времени работы теплообменника: $Э_n = N_{г.с} Ц_э \tau_r$, где $Ц_э$ — стоимость 1 кВт · ч электроэнергии; τ_r — число часов работы за год; $M_1 Ц_1 + M_2 Ц_2$ — стоимость теплоносителей и $Ц_n$ — годовая заработная плата персонала. Число $Ц_n$ не зависит от параметров теплообменника, и тогда в качестве постоянного слагаемого она не влияет на поиск оптимума. Кроме того, во многих случаях стоимость одного из теплоносителей не учитывается, так как он является технологическим продуктом, а оплачивается лишь стоимость второго теплоносителя (например, охлаждающей воды).

Подстановка всех составляющих в критерий оптимизации дает следующее общее выражение:



$$\text{Пр.3} = \frac{1}{T_H} [(k_T + k_{T,M})F + (k_H + k_{H,M})N_{Г.с}] + k_{э,Т} k_T F + \\ + k_{э,Н} k_I N_{Г.с} + \Pi_3 N_{Г.с} \tau_T + (M_1 \Pi_1 + M_2 \Pi_2) \tau_T. \quad (7.27)$$

Величина $N_{Г.с}$ непосредственно зависит от скорости теплоносителей, конструктивных размеров теплообменника, свойств теплоносителей. Коэффициенты T_H , k_T , $k_{T,M}$, k_H , $k_{H,M}$, $k_{э,Т}$, $k_{э,Н}$, Π_3 , τ_T , Π_1 , Π_2 , как правило, для конкретных задач известны. Отметим, что некоторые из варьируемых переменных имеют непрерывный характер изменения, в то время как другие изменяются дискретно (например, число ходов), что, вообще говоря, усложняет решение задачи оптимизации.

Рассмотрим теперь алгоритм расчета оптимального теплообменника по критерию приведенных затрат. Для заданной конструкции аппарата выделяют независимые переменные, оптимальные значения которых должны быть найдены (например, температура одного из теплоносителей на выходе из теплообменника, диаметр труб).

Через независимые переменные выражают следующие величины: поверхность теплообмена, гидравлическое сопротивление, массу аппарата, требуемую мощность нагнетательного оборудования. Подстановка указанных величин в критерий оптимизации дает зависимость приведенных затрат от оптимизируемых переменных. Далее ищут минимум критерия и определяют значения искомых переменных.

Пусть задана масса охлаждаемого теплоносителя G_1 , его температура на входе T_{1H} и выходе T_{1K} , а также температура охлаждающегося теплоносителя на входе T_{2H} .

Из условий теплового баланса определяем зависимость расхода хладагента от температуры на выходе T_{2K} :

$$G_2 = G_1 c_1 (T_{1H} - T_{1K}) / c_2 (T_{2K} - T_{2H}). \quad (7.28)$$

Теперь, задавая ряд допустимых температур хладагента на выходе из теплообменника $T_{2K}^{(i)}$, можно по одной из рассмотренных методик рассчитать соответствующие значения площади поверхности теплообмена $F^{(i)}$. При этом коэффициент теплопередачи будет зависеть от скорости движения теплоносителя $K = K(v)$. Поэтому для каждого значения температуры хладагента на выходе из теплообменника $T_{2K}^{(i)}$ определяем необходимую поверхность теплообмена при различных скоростях теплоносителя в трубах ($w = 0,4 \div 2,5$ м/с). На основании расчета получаем зависимость $F = F(T_{2K} w)$ (рис. 7.6).

С другой стороны, поверхность теплообмена в кожухотрубчатом теплообменнике

$$F = nN\pi dl, \quad (7.29)$$

где n — число ходов пучка труб; N — число труб в пучке; d — диаметр труб; l — длина труб (один ход).



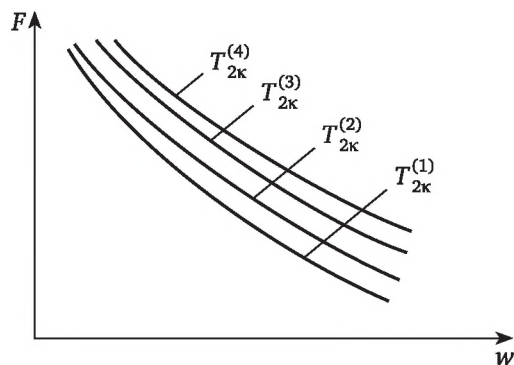


Рис. 7.6. Зависимость необходимой площади поверхности теплообмена F от конечной температуры хладагента $T_{2к}$ и скорости движения теплоносителя w

Согласно уравнению материального баланса число труб в пучке (N) определяется массовым расходом холодного теплоносителя и его скоростью w (ρ — плотность):

$$N = G_2 / w(\pi d^2 / 4) \rho_2. \quad (7.30)$$

Подставляя выражение (7.30) в (7.29), получаем

$$F = n \frac{G_2}{\rho_2(\pi d^2 / 4) w} \pi dl = \frac{4nlG_2}{\rho_2 dw}. \quad (7.31)$$

Расход хладагента G_2 определяется его температурой на выходе $T_{2к}$. Кроме того, при постоянном диаметре и длине труб для различного числа ходов пучка труб $n = 2, 4, 6, 8, \dots$ получают зависимость поверхности F от скорости хладагента [уравнение (7.31)]. Тогда, задавая различную температуру хладагента на выходе $T_{2к}$, т. е. различные расходы хладагента, получают зависимость $F = F(n, w)$ (рис. 7.7).

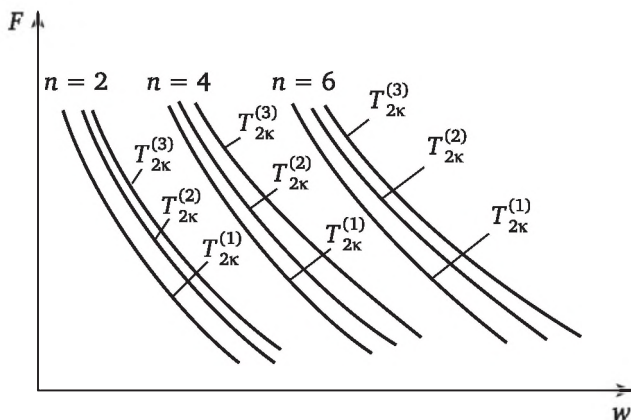


Рис. 7.7. Зависимость необходимой площади поверхности теплообмена от числа ходов n и скорости движения хладагента w



Очевидно, что искомое решение должно одновременно удовлетворять как уравнению теплового баланса (7.28), так и уравнению массового расхода хладагента (7.30). Графически это означает, что искомое решение соответствует точкам пересечения кривых $F(T_{2к}, w)$ и $F(n, w)$ при совмещении графиков на рис. 7.6 и 7.7. Найденным точкам пересечения кривых отвечают требуемые значения поверхности теплообмена F и скорости хладагента w при различных температурах хладагента на выходе и разном числе ходов пучка труб.

Теперь среди возможных решений необходимо выбрать оптимальное, соответствующее минимуму приведенных затрат. Для этого для каждого допустимого решения рассчитывают капитальные и эксплуатационные затраты [уравнение (7.27)] и выбирают такую конструкцию (т. е. поверхность теплообмена, число труб в пучке, число ходов, расход хладагента), которая обеспечивает минимум приведенных затрат. На рис. 7.8 показан алгоритм расчета оптимальной конструкции теплообменника.



Рис. 7.8. Алгоритм расчета оптимальной конструкции теплообменника



7.4.2. Диалоговая система оптимизации теплообменника типа «труба в трубе»

Оптимизация теплообменника «труба в трубе» подразумевает поиск минимума целевой функции (7.26) с помощью варьирования площадей проходных сечений для теплоносителей в теплообменнике. Отыскание оптимального варианта осуществляют путем экспериментирования с математической моделью теплообменника. Многовариантные расчеты теплообменного аппарата ведутся в диалоговом режиме с использованием видеотерминала, когда исследователь может сам целенаправленно изменять ход поиска.

Целевая функция (приведенные затраты) включает две основные статьи затрат: капитальные затраты на теплообменник, определяемые величиной поверхности теплообмена, и эксплуатационные затраты, определяемые требуемой мощностью на перекачку теплоносителей через теплообменник.

Величину капитальных затрат определяют исходя из стоимости единицы площади теплообменной поверхности k_T и необходимой поверхности теплообмена F по формуле

$$K_T = k_T F. \quad (7.32)$$

Расчет эксплуатационных затрат подразумевает предварительное определение мощностей насосов N для прокачки теплоносителей через теплообменный аппарат, а именно:

$$N = G \Delta P / \rho, \quad (7.33)$$

где G — массовый расход теплоносителя; ρ — плотность теплоносителя; ΔP — полное сопротивление при движении теплоносителя через теплообменник.

В зависимости от природы возникновения движения различают сопротивления трения, которые обусловлены вязкостью жидкости, и местные сопротивления. Последние вызываются различными местными препятствиями движению потока (сужения, расширения, повороты и др.).

Полный перепад давления, необходимый для движения жидкости или газа через теплообменник ΔP , определяется выражением

$$\Delta P = \Delta P_T + \sum \Delta P_{мс}, \quad (7.34)$$

где ΔP_T — сопротивление трения при движении теплоносителя; $\Delta P_{мс}$ — потери давления в местных сопротивлениях.

Поскольку природа возникновения составляющих сопротивлений в уравнении (7.34) различна, то и расчет их ведут отдельно.

Потери давления на преодоление сил трения при течении несжимаемой жидкости в каналах в общем случае рассчитывают по формуле

$$\Delta P_T = \xi \frac{l}{d} \frac{\rho w^2}{2}, \quad (7.35)$$



где l — полная длина канала; d — гидравлический диаметр, который в общем случае равен $d = 4f/\Pi$ (f — поперечное сечение канала, Π — его периметр); w — скорость теплоносителя; ξ — коэффициент сопротивления трению, зависящий от режима движения.

Значения местных сопротивлений при движении теплоносителя определяются выражением

$$\Delta P_{\text{мс}} = \xi \rho w^2 / 2. \quad (7.36)$$

Рассмотрим математическую модель теплообменника «труба в трубе». Будем предполагать, что теплоносители в теплообменнике движутся в режиме противотока и их движение не сопровождается фазовыми переходами. Кроме того, структура потоков теплоносителей соответствует идеальному вытеснению, а свойства относятся к средним температурам теплоносителей. При сделанных допущениях модель включает:

уравнение теплового баланса

$$Q = G_1 c_{p1} (T_{1\text{н}} - T_{1\text{к}}) = G_2 c_{p2} (T_{2\text{к}} - T_{2\text{н}}), \quad (7.37)$$

уравнение теплопередачи

$$Q = K \Delta T_{\text{ср}} F, \quad (7.38)$$

уравнение затрат мощности на прокачку

$$P = \left(\xi_1 \frac{l}{d_1} \frac{\rho_1 w_1^2}{2} \right) \frac{G_1}{\rho_1} + \left(\xi_2 \frac{l}{d_{2\text{экз}}} \frac{\rho_2 w_2^2}{2} \right) \frac{G_2}{\rho_2}, \quad (7.39)$$

где l — длина теплообменника; δ — толщина стенки внутренней трубы; w_1 , w_2 — скорости движения теплоносителей во внутренней трубе и в кольцевом пространстве соответственно; d_1 , $d_{2\text{экз}}$ — диаметр внутренней трубы и эквивалентный диаметр кольцевого канала (рис. 7.9).

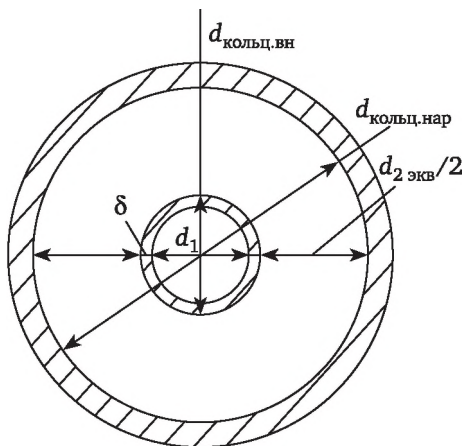


Рис 7.9. Поперечное сечение теплообменника

Поверхность теплообмена F определяют из соотношения

$$F = \pi d_p l, \quad (7.40)$$

и для тонкой цилиндрической стенки расчетное значение диаметра поверхности теплопередачи составляет

$$d_p = d_1 + 2\delta / (1 + \alpha_2 / \alpha_1), \quad (7.41)$$

что соответствует следующему правилу: если $\alpha_1 \ll \alpha_2$, то $d_p = d_1$; если $\alpha_2 \ll \alpha_1$, то $d_p = d_2$; если $\alpha_1 \approx \alpha_2$, то $d_p = (d_1 + d_2)/2$ (где α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи со стороны теплоносителей 1 и 2).

Варьируемыми геометрическими характеристиками теплообменника «труба в трубе» являются внутренний диаметр внутренней трубы и эквивалентный диаметр кольцевого канала. Последний вычисляется по формуле

$$d_{2\text{экв}} = \frac{4(\text{поперечное сечение кольцевого канала})}{(\text{смоченный периметр})} = d_{\text{кольц.нар}} - d_{\text{кольц.вн}}. \quad (7.42)$$

Скорости течения теплоносителей определяют из уравнений расхода:

$$G_1 = \rho_1 w_1 \pi d_1^2 / 4, \quad (7.43)$$

$$G_2 = \rho_2 w_2 \pi / 4 (d_{\text{кольц.нар}}^2 - d_{\text{кольц.вн}}^2). \quad (7.44)$$

Коэффициенты сопротивления трения в трубе и кольцевом канале рассчитывают по следующим формулам:

для турбулентного режима ($Re > 10\,000$)

$$\xi_t = 0,316 / Re^{0,25}, \quad (7.45)$$

для ламинарного режима ($Re < 2300$)

$$\xi_{\text{л}} = 64 / Re \text{ (круглая труба)}, \quad (7.46)$$

$$\xi_{\text{л}} = 96 / Re \text{ (кольцевой канал)}, \quad (7.47)$$

для переходного режима ($2300 < Re < 10\,000$)

$$\frac{\xi}{\xi_t} = \gamma + \frac{\xi_{\text{л}}}{\xi_t} (1 - \gamma), \quad (7.48)$$

где коэффициент перемежаемости

$$\gamma = 1 - \exp(1 - Re/2300). \quad (7.49)$$

Расчет единичного варианта для выбранных значений d_1 и $d_{2\text{экв}}$ проводится, как показано на функциональной схеме рис. 7.10.



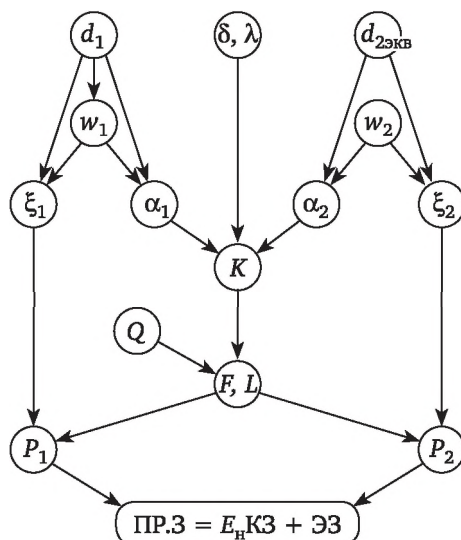


Рис. 7.10. Схема последовательности расчета единичного варианта для выбранных значений d_1 и $d_{2экв}$ [P_1, P_2 — мощности на прокачку теплоносителей; E_n — нормативный коэффициент ($E_n = 1/T_n$)]

В заключение остановимся на поиске оптимального варианта конструкции теплообменника. В рассматриваемой задаче варьируют два параметра — d_1 и $d_{2экв}$ (в программе — переменные $D1$ и $D2$). Соответственно поиск оптимума ведут по двум переменным. Одним из простейших методов многомерной оптимизации является метод покоординатного спуска. Его идея заключается в последовательном применении одномерного поиска для каждого варьируемого параметра. Зафиксировав одну из координат (например, d_1), ищут минимум целевой функции по второй координате ($d_{2экв}$), последовательно перемещаясь вдоль нее с некоторым наперед заданным шагом до тех пор, пока значения целевой функции не начнут убывать с каждым последующим шагом. Если же значение целевой функции после очередного шага возросло, то возвращаются в предыдущую точку, фиксируют переменную $d_{2экв}$ и начинают поиск минимума по переменной d_1 , и т. д. Поиск продолжают до тех пор, пока любое перемещение из некоторой точки не будет приводить к увеличению целевой функции. При необходимости более точного определения минимума из найденной оптимальной точки продолжают поиск, но с меньшим шагом.

На рис. 7.11 показан фрагмент распечатки поиска оптимума по двум переменным. Поиск был начат с точек $D1 = 0,03$ и $D2 = 0,013$. Сначала осуществлялся спуск вдоль координаты $D1$ при фиксированном значении $D2 = 0,013$ и в точке $D1 = 0,018$ была достигнута граница выделенной области поиска. Затем спуск проводился вдоль координаты $D2$ при фиксированном значении $D1 = 0,018$. В точке $D2 = 0,010$ было достигнуто минимальное значение целевой функции $z = 62$ руб/ч.



```

      ПОСЛЕ 7-ГО ШАГА
D1,M      << Z(РУБ/ГОД) >>
0.03600 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.03300 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.03000 * **** * **** * **** * 103 * **** * **** * **** *
0.02700 * **** * **** * **** * 92 * **** * **** * **** *
0.02400 * **** * **** * **** * 83 * **** * **** * **** *
0.02100 * **** * **** * **** * 74 * **** * **** * **** *
0.01800 * **** * 68 * 62 * 67 * **** * **** * **** *
      0.0040 0.0070 0.0100 0.0130 0.0160 0.0190 0.0220 D2,M
      НАЙДЕНО НАИМ. ЗНАЧ. В ОБЛАСТИ ПОИСКА ? [Y/N]
      СЛЕД. ТОЧКА ВЫХОДИТ ЗА ПРЕДЕЛЫ ОБЛАСТИ ? [Y/N]
      КООРД. БАЗОВОЙ ТОЧКИ D1 И D2, И ШАГ ПОИСКА ?

```

Рис. 7.11. Фрагмент распечатки поиска оптимума методом покоординатного спуска

После того как поиск оптимума закончен, распечатываются изображение области поиска (рис. 7.12) и подробные данные о проектируемом оптимальном теплообменнике.

```

      НУЖНЫ ЛИ ПОДРОБНЫЕ ДАННЫЕ О РАССЧИТЫВАЕМОМ
      ВАРИАНТЕ ? [Y/N]
D1   = 0.015 M           D2   = 0.011 M
W1   = 3.432 M/C         W2   = 2.201 M/C
RE1  = 127227.758       RE2  = 30159.738
ALFA1= 16777.523 BT/M**2/K ALFA2= 9353.557 BT/M**2/K
KSI1 = 0.017            KSI2 = 0.024
P1   = 38.775 BT        P2   = 46.828 BT

K     = 5003.801 BT/M**2/K
F     = 0.530 M**2
L     = 9.968 M
P     = 85.603 BT
Z     = 60.790 РУБ/ГОД

```

```

      ПОСЛЕ 15-ГО ШАГА
D1,M      << Z(РУБ/ГОД) >>
0.01800 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.01700 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.01600 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.01500 * **** * **** * 61 * 60 * 61 * **** * **** * **** *
0.01400 * **** * **** * **** * 61 * **** * **** * **** *
0.01300 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
0.01200 * **** * **** * **** * **** * **** * **** *
      0.0070 0.0080 0.0090 0.0100 0.0110 0.0120 0.0130 D2,M

```

Рис. 7.12. Итоговая распечатка поиска оптимальной конструкции теплообменника

В приложении приведен текст программы на языке Фортран диалоговой оптимизации теплообменника типа «труба в трубе».



7.5. Математическое описание динамики

7.5.1. Линеаризация зависимости изменения температуры по длине аппарата

В основу математического описания положены следующие допущения: линеаризация изменения температуры по длине теплообменника и соответственно усреднение движущих сил взаимодействующих сред в аппарате.

В этом случае кинетические и балансовые соотношения для протиточного теплообмена следующие:

$$\frac{dQ_1}{dt} = \alpha_1 F_1 \left(\frac{T_{1\text{вх}} - T_{1\text{вых}}}{2} - T_{\text{ст.ср}} \right), \quad (7.50)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \alpha_2 F_2 \left(T_{\text{ст.ср}} - \frac{T_{2\text{вх}} + T_{2\text{вых}}}{2} \right), \quad (7.51)$$

$$dQ_1 / dt = v_1 c_1 (T_{1\text{вх}} - T_{1\text{вых}}), \quad (7.52)$$

$$dQ_2 / dt = v_2 c_2 (T_{2\text{вых}} - T_{2\text{вх}}), \quad (7.53)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} = G_{\text{ст}} c_{\text{ст}} \frac{dT_{\text{ст}}}{dt}, \quad (7.54)$$

где v_i — объемный расход, м³/ч; F_i — поверхность теплопередачи, м².

Решение системы дифференциальных уравнений дает уравнение изменения температуры по времени:

$$T_{2\text{вых}} = \frac{f}{m} [1 - \exp(-mt/r)], \quad (7.55)$$

где $f = \Delta T_{1\text{вх}} = T_{1\text{вх}} - T_{1\text{вх}}(0)$;

$$m = \frac{v_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} + \frac{v_2 c_2 (2v_1 c_1 + \alpha_1 F_1)}{2v_1 c_1 \alpha_1 F_1}, \quad (7.56)$$

$$r = \frac{G_{\text{ст}} c_{\text{ст}} (2v_1 c_1 + \alpha_1 F_1)}{2v_1 c_1 \alpha_1 F_1} \left(\frac{v_2 c_2}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{2} \right). \quad (7.57)$$

С приемлемой для практики точностью полученные уравнения могут быть применены к теплообменным аппаратам, для которых отношение разностей температур на входе и выходе из теплообменника меньше двух.

В тех случаях, когда это условие не выполняется, рассматриваемый аппарат разбивается на ячейки, каждая из которых описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями, а весь аппарат — системой таких уравнений. Длина элементарной ячейки выбирается такой, чтобы отношение разностей температур горячего и холодного теплоносителей на входе и выходе из ячейки было не больше двух.



7.5.2. Общие уравнения теплообмена

Когда объект характеризуется существенной распределенностью параметров, требуется разбивать его на большее число ячеек. Это приводит к большому числу уравнений системы, анализ которых затруднен.

В этом случае целесообразно проводить анализ распределенного процесса непосредственно без приведения объекта к ячейочной модели, и описывать уравнениями в частных производных.

При этом вводятся следующие допущения:

- одна из жидкостей течет внутри прямой трубы, омываемой другой жидкостью;
- течение жидкости рассматривается как однонаправленное по оси x ;
- имеет место смещение жидкости в направлении, перпендикулярном направлению движения, соответственно скорости и температуре в любой плоскости, перпендикулярной оси x , усредняются;
- смещение теплоносителей и передача тепла к стенке трубы в направлении движения сред не учитываются;
- удельные теплоемкости и удельные плотности жидкостей и стенки в области рассматриваемых температур постоянны;
- коэффициенты теплопередачи постоянны по всей поверхности теплообменника;
- потерями тепла в окружающее пространство пренебрегают;
- сечение и форма потока неизменны.

Для теплообменника с идеальным вытеснением одного теплоносителя и полным перемешиванием другого теплоносителя (см. рис. 7.3) имеем

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{\partial T_2}{\partial x} w_2 = \kappa_4 (T_{\text{ст}} - T_2), \quad (7.58)$$

$$\partial T_{\text{ст}} / \partial t = \kappa_2 (T_1 - T_{\text{ст}}) + \kappa_3 (T_2 - T_{\text{ст}}). \quad (7.59)$$

Для теплообменников с идеальным вытеснением обоих теплоносителей (см. рис. 7.4) в случае, когда тепловая емкость разделяющей стенки мала и не учитывается, имеем:

для противотока $(+w_2)$ и прямотока $(-w_2)$

$$\partial T_1 / \partial t + w_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \kappa_1 (T_2 - T_1), \quad (7.60)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} \mp w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4 (T_1 - T_2); \quad (7.61)$$

для перекрестного тока

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial T_1}{\partial y} \sin \varphi \right) = \kappa_1 (T_2 - T_1), \quad (7.62)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4 (T_1 - T_2), \quad (7.63)$$



где w_i — линейная скорость, м/с; φ — угол между направлением движения потоков.

С учетом тепловой емкости разделяющей стенки:
для противотока $(+w_2)$ и прямотока $(-w_2)$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \kappa_1 (T_{\text{ст}} - T_1), \quad (7.64)$$

$$\partial T_{\text{ст}} / \partial t = \kappa_2 (T_1 - T_{\text{ст}}) + \kappa_3 (T_2 - T_{\text{ст}}), \quad (7.65)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} \mp w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4 (T_{\text{ст}} - T_2); \quad (7.66)$$

для перекрестного тока

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial T_1}{\partial y} \sin \varphi \right) = \kappa_1 (T_{\text{ст}} - T_1), \quad (7.67)$$

$$\partial T_{\text{ст}} / \partial t = \kappa_2 (T_1 - T_{\text{ст}}) + \kappa_3 (T_2 - T_{\text{ст}}), \quad (7.68)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4 (T_{\text{ст}} - T_2), \quad (7.69)$$

где κ_1 — κ_4 см. в табл. 7.1.

7.5.3. Методы решения уравнений динамики

Определение переходных характеристик рассматриваемых тепловых процессов связано с решением систем уравнений в частных производных. Точные решения таких уравнений либо очень громоздки, либо вообще не поддаются определению. Соответствующие передаточные функции являются трансцендентными, и их непосредственный анализ затруднен (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Математическое описание динамики процесса

Система дифференциальных уравнений	$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \kappa_1 (T_2 - T_1),$ $\frac{\partial T_2}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4 (T_1 - T_2)$
Передаточные функции	$W_{11}(p) = e^{A(p)} \left(\text{ch} B(p) - \frac{c(p)}{B(p)} \text{sh} B(p) \right), \quad W_{12}(p) = \frac{\beta_1(p)}{1 + p \frac{l}{\kappa_3}} e^{A(p)} \frac{\text{sh} B(p)}{B(p)},$ $A(p) = \frac{p(\tau_1 + \tau_2) + \bar{\beta}_1(p) + \bar{\beta}_2(p)}{2}, \quad c(p) = \frac{p(\tau_1 + \tau_2) + \bar{\beta}_1(p) - \bar{\beta}_2(p)}{2},$



	$B(p) = \sqrt{c^2(p) + \frac{\bar{\beta}_1(p)\bar{\beta}_2(p)}{\left(1+p\frac{l}{\kappa_3}\right)\left(1+p\frac{l}{\kappa_4}\right)}}, \bar{\beta}_1(p) = \frac{1}{w_1} \frac{\kappa_1\kappa_3}{w_1\kappa_2 + \kappa_3} \frac{1+p\frac{l}{\kappa_3}}{1+p\frac{l}{\kappa_1 + \kappa_3}},$ $\bar{\beta}_2(p) = \frac{1}{w_2} \frac{\kappa_2\kappa_4}{\kappa_2 + \kappa_4} \frac{1+p\frac{l}{\kappa_2}}{1+p\frac{l}{\kappa_2 + \kappa_4}}, \bar{\tau}_1 = \frac{1}{w_1}, \bar{\tau}_2 = \frac{1}{w_2}$
Точное выражение переходного процесса	$W_{11}(p) = \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2} - \left(\frac{\alpha_1}{1+p\frac{l}{\kappa_3}} \frac{1}{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1} \right) \times$ $\times \left(\frac{\alpha_2}{1+p\frac{l}{\kappa_2}} \frac{1}{p\tau_2 + \alpha_2 + \lambda_2} \right) \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1},$ $W_{12}(p) = \frac{\alpha_1}{1+p\frac{l}{\kappa_3}} \frac{1}{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1} \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}),$ <p style="text-align: center;">где</p> $\lambda_{1,2} = \frac{p(\tau_1 + \tau_2) + \alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{p(\tau_1 - \tau_2) + \alpha_1 - \alpha_2}{2} \right]^2 + \left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{\left(1+p\frac{l}{\kappa_3}\right)\left(1+p\frac{l}{\kappa_2}\right)} \right)},$ $T_1 = \frac{1}{2} \left\{ e^{-\alpha_1\eta(t-\tau_1)} \left[e^{(\alpha_1-\alpha_2)(t-\tau_1)} \varphi_1(t-\tau_1) + (\alpha_1 - \alpha_2) \int_0^{t-\tau_1} e^{(\alpha_2-\alpha_1)t} \varphi_1(t) dt \right] + \right.$ $\left. + e^{-\alpha_2\eta(t-\tau_1)} \int_0^{t-\tau_1} e^{(\alpha_2-\alpha_1)t} \varphi_2(t) dt \right\};$ $\varphi_1(t) = 1 + I_0(N_1) - 2\alpha_1\alpha_2 \int_0^t \frac{I_1(N_1)}{N_1} dt; N_1 = \sqrt{4\alpha_1\alpha_2(t^2 - t)};$ $\varphi_2(t) = 1 - I_0(N_2) + 2\alpha_1\alpha_2 \int_0^t \frac{I_1(N_2)}{N_2} dt; N_2 = \sqrt{4\alpha_1\alpha_2(t^2 - t)};$ <p>I_0, I_1 — функции Бесселя действительного аргумента</p>
Система дифференциальных уравнений	$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \kappa_1(T_2 - T_1),$ $\frac{\partial T_2}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \kappa_4(T_1 - T_2)$
Передаточные функции	$W_{11}(p, x) = \frac{a_2 e^{\lambda_1 x} - a_1 e^{\lambda_1 - \lambda_2(1-x)}}{a_2 - a_1 e^{\lambda_1 - \lambda_2}}, W_{12}(p, x) = a_1 \frac{e^{\lambda_2 x} - e^{\lambda_1 - \lambda_2(1-x)}}{a_2 - a_1 e^{\lambda_1 - \lambda_2}},$



	$W_{21}(p, x) = a_2 \frac{e^{\lambda_1 x} - e^{\lambda_1 - \lambda_2(1-x)}}{a_2 - a_1 e^{\lambda_1 - \lambda_2}}, W_{22}(p, x) = \frac{a_2 e^{\lambda_2(x-1)} - a_1 e^{\lambda_1 x - \lambda_2}}{a_2 - a_1 e^{\lambda_1 - \lambda_2}},$ <p>где $a_1 = \lambda_1 + p\tau_1 + \alpha_1$; $a_2 = \lambda_2 + p\tau_1 + \alpha_1$;</p> $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}[p(\tau_2 - \tau_1) + \alpha_2 - \alpha_1] \pm \sqrt{[p(\tau_2 + \tau_1) + \alpha_1 + \alpha_2]^2 - 4\alpha_1\alpha_2};$ $\tau_1 = \frac{l}{w_1}; \tau_2 = \frac{l}{w_2}; \alpha_1 = \frac{l\kappa_1}{w_1}; \alpha_2 = \frac{l\kappa_4}{w_2}$
Точное выражение переходного процесса	$T_1(p) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (4\alpha_1\alpha_2) e^{p \cdot x(n+1)\alpha_1 + p\alpha_2} \varphi(\tau) \times$ $\times \left[e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)\tau} f(\tau) + (\alpha_1 + \alpha_2) \int_0^{\tau} e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)t} f(t) dt \right],$ <p>где $\tau = t - \tau_1 - n$; $f(t) = \frac{d}{dt} \varphi(t) - 4\alpha_1\alpha_2 \int_0^t \varphi(t) dt$;</p> $\varphi(t) = \frac{t^{2n+1} I_{2n+1}(K)}{T^{2n+1}}; T = \sqrt{4\alpha_1\alpha_2 [t^n + (2n+1)t]};$ <p>I_n — функция Бесселя мнимого аргумента порядка n;</p> $\alpha_1 = \frac{l\kappa_1}{w_1}; \alpha_2 = \frac{l\kappa_4}{w_2}; \tau_1 = \frac{l}{w_1}; \tau_2 = \frac{l}{w_2}$
Система дифференциальных уравнений	$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\partial T_1}{\partial x} w_1 = \kappa_1(T_{ст} - T_1), \frac{\partial T_{ст}}{\partial t} = \kappa_2(T_1 - T_{ст}) + \kappa_3(T_2 - T_{ст}),$ $\frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{\partial T_2}{\partial x} w_2 = \kappa_4(T_{ст} - T_2)$
Передачные функции	$W_{11}(p) = \frac{T_{вых}(p)}{T_{вх}(p)} = \frac{K_1}{1 + w_{12}w_{21}K_1K_2},$ $W_{12}(p) = \frac{T_{2вых}(p)}{T_{1вх}(p)} = w_{12} + \frac{w_{12}K_1K_2}{1 + w_{12}w_{21}K_1K_2},$ <p>где $K_1(p) = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{p\tau_1 + \gamma_1 + \lambda_1} e^{\lambda_2}, K_2(p) = \frac{p\tau_1 + \gamma_1 + \lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} e^{\lambda_1},$</p> $w_{21}(p) = \frac{\gamma}{1 + p \frac{l}{\kappa_4}} \frac{1}{p\tau_2 + \gamma_2 + \lambda_2}, w_{12}(p) = \frac{\gamma_1}{1 + p \frac{l}{\kappa_3}} \frac{1}{p\tau_1 + \gamma_1 + \lambda_1},$ $w_{12} = \frac{w_{12}(p)}{1 + w_{21}w_{12}K_1K_2}, \tau_1 = \frac{l}{w_1}, \tau_2 = \frac{l}{w_2},$ $\lambda_{1,2} = \frac{p(\tau_1 + \tau_2) + \gamma_1 + \gamma_2}{2} \pm \sqrt{\frac{p(\tau_1 - \tau_2) + \gamma_1 - \gamma_2}{2} + \left(1 + p \frac{l}{\kappa_3}\right) \left(1 + p \frac{l}{\kappa_4}\right)},$ $\gamma_1 = \frac{1}{w_1} \left(\frac{\kappa_3\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \right) \frac{1 + p \frac{l}{\kappa_3}}{1 + p \frac{l}{\kappa_2 + \kappa_3}}, \gamma_2 = \frac{1}{w_2} \left(\frac{\kappa_3\kappa_4}{\kappa_2 + \kappa_3} \right) \frac{1 + p \frac{l}{\kappa_3}}{1 + p \frac{l}{\kappa_2 + \kappa_3}}$



Точное выражение переходного процесса	$W_{11}(p) = \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2} - \left(\frac{\alpha_1}{1 + p \frac{l}{\kappa_3}} \frac{1}{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1} \right) \times$ $\times \left(\frac{\alpha_2}{1 + p \frac{l}{\kappa_2}} \frac{1}{p\tau_2 + \alpha_2 + \lambda_2} \right) \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1},$ $W_{12}(p) = \frac{\alpha_1}{1 + p \frac{l}{\kappa_3}} \frac{1}{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1} \frac{p\tau_1 + \alpha_1 + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}),$ <p style="text-align: center;">где</p> $\lambda_{1,2} = \frac{p(\tau_1 + \tau_2) + \alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{p(\tau_1 - \tau_2) + \alpha_1 - \alpha_2}{2} \right]^2 + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left(1 + p \frac{l}{\kappa_3}\right) \left(1 + p \frac{l}{\kappa_2}\right)}}$
---------------------------------------	--

В связи с этим ниже приведены формулы приближенного представления переходных процессов, имеющие сравнительно простые аналитические выражения, что облегчает возможность их использования для инженерных расчетов. Трансцендентные передаточные функции с любой степенью точности аппроксимируются дробно-рациональными выражениями, а для приближения переходной функции используются ортогональные разложения, основанные на интегральных оценках кривой переходного процесса. Остановимся на некоторых приближенных методах решения.

1. Представление переходного процесса с помощью рядов Бурмана — Лагранжа.

Переходный процесс на выходе может быть получен из разложения изображения $W(p, x)$ функции $T(t)$ в ряд Бурмана — Лагранжа:

$$W(p) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x) \left(\frac{p}{p+z} \right)^n, \quad (7.70)$$

где $z = S_n/S_{n+1}$ выбирается при наибольшем значении n ;

$a_n(x) = \sum_{m=0}^{n-1} (-1)^{n-m} C_{n-1}^m z^{n-m} S_{n-m}(x)$ — коэффициент разложения;

$C_{n-1}^m = \frac{(n-1)!}{m!(n-m-1)!}$ — биномиальный коэффициент;

S_n — обобщенные инерционности процесса:

$$S_0 = W(0), \quad S_1 = -\lim_{p \rightarrow 0} \frac{d}{dp} W(p), \quad (7.71)$$

$$S_n = (-1)^n \frac{1}{n!} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d^n}{dp^n} W(p), \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (7.72)$$



Инерционностью процесса называется свойство процесса противостоять возмущениям, направленным на резкое изменение его показателей. Величина инерционности может быть выражена через площадь, заключенную между кривой переходного процесса при ступенчатом возмущении и прямой, соответствующей новому установившемуся режиму.

Значения инерционностей можно найти также аналитически из следующих систем уравнений.

1. Для противоточного теплообменника без учета влияния теплоемкости разделяющей стенки система дифференциальных уравнений относительно инерционностей имеет вид

$$\frac{d}{dx} S_{1n}(x) + \beta_1 [S_{1n}(x) - S_{2n}(x)] = 0, \quad (7.73)$$

$$\frac{d}{dx} S_{2n}(x) + \beta_2 [S_{1n}(x) - S_{2n}(x)] = -S_{2(n-1)}(x), \quad (7.74)$$

где

$$\beta_1 = \frac{\kappa_1 l}{w_1}, \quad \beta_2 = \frac{\kappa_4 l}{w_2}.$$

2. Для противоточного теплообменника с учетом теплоемкости разделяющей стенки система дифференциальных уравнений относительно инерционностей S_i имеет вид

$$\frac{d}{dx} S_{in} + \rho_1 (S_{in} - S_{2n}) = \sum_{m=0}^{n-1} \frac{1}{\kappa^{n-m}} [\beta_1 S_{im} - \rho_1 (S_{im} - S_{2m})], \quad (7.75)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} S_{2n} + \rho_2 (S_{in} - S_{2n}) = \\ & = -S_{2,n-1} - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{1}{\kappa^{n-m}} [\rho_2 (S_{im} - S_{2m}) + \beta_2 S_{2m}], \end{aligned} \quad (7.76)$$

где

$$\begin{aligned} \kappa &= (\kappa_2 + \kappa_3) \left(\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} \right), \\ \rho_1 &= \beta_1 \kappa_3 / (\kappa_2 + \kappa_3), \quad \rho_2 = \beta_2 \kappa_2 / (\kappa_2 + \kappa_3). \end{aligned}$$

Начальные условия для систем (7.73)—(7.76)

$$S_{1n}(0) = 0 \quad \text{при } n \neq 0, \quad (7.77)$$

$$S_{10}(0) = 1, \quad (7.78)$$

$$S_{2n}(1) = 0 \quad \text{при } n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.79)$$

Граничные условия: $T_{1\text{вх}} = 1$, $T_{2\text{вх}} = 0$, $l = 1$.

Возмущение по T_1 .

Соответствующее разложение для переходного процесса имеет вид



$$T(x, t) = T(x, \infty) + e^{-xt} \sum_{n=1}^{\infty} a_n(x) L_{n-1}(z, t), \quad (7.80)$$

где $L_{n-1}(z, t)$ — полином Лагерра n -й степени.

II. Применение специальной системы полиномов, коэффициентами разложения по которым являются инерционности процесса:

$$T(t) = T(\infty) + e^{-zt} [z_1 S_1 \Phi_1(t) + z_2 S_2 \Phi_2(t) + \dots + z^{n+1} + S_{n+1} \Phi_{n+1}(t)]. \quad (7.81)$$

При $n = 1$

$$T(t) = S_0 + e^{-zt} [z S_1 (-2 + zt) + z^2 S_2 (1 - zt)], \quad (7.82)$$

при $n = 2$

$$T(t) = S_n + z e^{-zt} [(3S_1 + 3S_2 z - S_3 z^2) + (3S_1 + 5S_2 z + 2S_3 z^2)(zt) + (1/2 S_1 + S_2 z - 1/2 S_3 z^2)(zt)]. \quad (7.83)$$

7.6. Пример составления передаточной функции теплообменника

Рассмотрим составление передаточной функции для противоточного теплообменника без учета влияния теплоемкости разделяющей стенки.

Исходные данные для расчета:

$$l = 12,96 \text{ м}; w_1 = 0,705 \text{ м/с}; w_2 = 1,122 \text{ м/с}; \alpha_1 = 0,113 \text{ с}^{-1}; \\ \alpha_2 = 0,112 \text{ с}^{-1}.$$

Приближенное выражение изображения переходной функции имеет вид

$$Q(x, p) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x) \left(\frac{p}{p+z} \right)^n. \quad (7.84)$$

Ограничимся значением $n = 3$. Инерционности процесса $S_{1n}(x)$, $S_{2n}(x)$, которые входят в уравнение переходной функции, определяем по формулам

$$\frac{d}{dx} S_{1n}(x) + \beta_1 [S_{1n}(x) - S_{2n}(x)] = 0, \quad (7.85)$$

$$\frac{d}{dx} S_{2n}(x) + \beta_2 [S_{1n}(x) - S_{2n}(x)] = S_{2(n-1)}(x), \quad (7.86)$$

где $\beta_1 = \kappa_1 l / w_1 = 2,074$, $\beta_2 = \kappa_1 l / w_1 = 1,294$.

Для определения $S_{10(n=0)}$ уравнения инерционностей имеют вид

$$\frac{d}{dx} S_{10}(x) + 2,074 [S_{10}(x) - S_{20}(x)] = 0, \quad (7.87)$$



$$\frac{d}{dx} S_{20}(x) + 1,294[S_{10}(x) - S_{20}(x)] = 0 \quad (7.88)$$

с начальными условиями $S_{10}(0) = 1, S_{20}(1) = 0$.

Решая эту систему методом последовательного исключения неизвестных функций, получим

$$S_{10} = 1,4005e^{-0,78x} - 0,4005, \quad (7.89)$$

$$S_{20} = 0,8733 e^{-0,78x} - 0,4005 \quad (7.90)$$

при $x = 1$, т. е. на выходе из теплообменника $S_{10} = 0,2415$.

Для нахождения $S_{11}(x)$ подставляем в систему уравнений инерционностей значения S_{20} и получаем

$$\frac{d}{dx} S_{11}(x) + 2,074[S_{11}(x) - S_{21}(x)] = 0, \quad (7.91)$$

$$\frac{d}{dx} S_{21}(x) + 1,294[S_{11}(x) - S_{21}(x)] = 0,4005 - 0,8738e^{-0,78x} \quad (7.92)$$

с начальными условиями $S_{11}(0) = 0, S_{21}(1) = 0$.

Решая эту систему методом исключения неизвестных функций и вариации постоянной, находим $S_{11} = 0,0391$, аналогично $S_{12} = 0,01298, S_{13} = 0,004097$.

Параметр $z = S_2/S_3 = 3,168$.

Величина $a_n(x) = \sum_{m=0}^{n-1} (1)^{n-m} C_{n-1}^m z^{n-m} S_{n-m}(x)$,
где

$$C_{n-1} = \frac{(n-1)!}{m!(n-m-1)!}; \quad a_0 = S_{10} = 0,2415;$$

$$a_1 = (-1)zC_0^0 S_{11} = -0,1239;$$

$$a_2 = (-1)^2 C_1^0 z^2 S_{12}(x) + (-1)C_1^1 z S_n(x) = 0,0064;$$

$$a_3 = (-1)^3 C^0 z^3 S_{13}(x) + (-1)^2 C_2 z^2 S_{12}(x) + (-1)C_2^2 z S_{11}(x) = 0,0064.$$

Окончательно приближенное выражение для изображения переходного процесса в данном случае численно равно передаточной функции:

$$W(p) = 0,2415 - 0,1239 \frac{p}{p+3,168} + 0,0064 \left(\frac{p}{p+3,168} \right)^2 + 0,0064 \left(\frac{p}{p+3,168} \right)^3. \quad (7.93)$$



Глава 8

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ГИДРОДИНАМИКИ РЕАКТОРОВ

8.1. Классификация реакторов с мешалкой и общая характеристика реакционных процессов в них

Реактор с мешалкой является одним из самых распространенных типов реактора в химической промышленности.

В основу классификации таких реакторов могут быть положены следующие признаки:

способ ведения процесса (реакторы периодического, полупериодического и непрерывного действия);

принятая гидродинамическая модель (полное перемешивание, комбинированные модели);

число фаз, участвующих в реакции (реакторы гомогенные и гетерогенные);

тепловой режим (реакторы изотермические, адиабатические, политропические);

конструкционные особенности реактора (конструкция перемешивающих и теплообменных устройств).

Наиболее часто реакторы с мешалкой применяют для проведения жидкофазных реакционных процессов. Особый интерес с точки зрения экономики и простоты управления представляют реакторы непрерывного действия (*проточные реакторы*).

Проточный реактор с мешалкой представляет собой емкость, снабженную устройством для перемешивания (мешалкой, диффузором и др.) и теплообменными элементами (рубашкой, змеевиком, погружными стаканами и др.) (рис. 8.1).

Основными переменными, характеризующими материальные и энергетические потоки реакционного процесса в проточном реакторе с мешалкой, являются:

входные

v_{i0} — объемный расход входного потока, содержащего i -й компонент, $\text{м}^3/\text{ч}$;

C_{i0} — содержание i -го компонента во входном потоке, мол. доли;



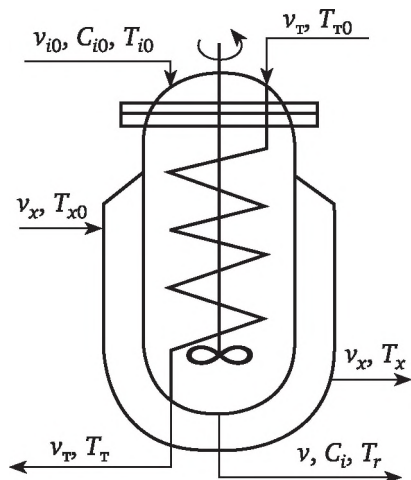


Рис. 8.1. Схема типового проточного реактора с мешалкой и теплообменным устройством

T_{i0} — температура входного потока, °C;

v_x — объемный расход хладагента, м³/ч;

T_{x0} — температура хладагента на входе, °C;

v_T — объемный расход теплоносителя, м³/ч;

T_{T0} — температура теплоносителя на входе, °C;

$Q_{пр}$ — скорость подвода энергии (тепла), ккал/ч;
выходные

v — объемный расход реакционной массы, м³/ч;

C_i — содержание i -го компонента в выходном потоке, мол. доли;

T_r — температура реакционной массы, °C;

T_x — температура хладагента на выходе, °C;

T_T — температура теплоносителя на выходе, °C;

$Q_{от}$ — скорость оттока энергий (тепла) в окружающую среду, ккал/ч.

Константы, характеризующие кинетику реакций, физикохимические свойства реагентов, хладагента, теплоносителя: k — константа скорости реакции при данной температуре; E — энергия активации реакции, ккал/кмоль; n — порядок реакции; c_p — удельная теплоемкость, ккал/(кг · K); ρ — плотность, кг/м³.

Параметры, характеризующие оборудование:

V_r — объем реакционной массы в реакторе, м³; F — площадь теплообмена, м²; K_F — общий коэффициент теплопередачи от реакционной смеси к тепловому агенту через поверхность теплообмена, ккал/(м² × ч · K).

Эффективность работы реактора характеризуется его производительностью и выходом целевого продукта.

Производительность реактора определяется скоростью реакционного процесса, которая в свою очередь является функцией кинетики протекающей реакции и структуры потоков в реакторе.

Скорость химической реакции w_{ri} представляет собой функцию состава реакционной массы, температуры, давления и других факторов. Она определяется изменением числа молей i -го компонента (N_i) в единице объема реагирующей смеси в единицу времени:

$$w_{ri} = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt}. \quad (8.1)$$

Химические реакции классифицируют по следующим признакам:

по числу фаз, участвующих в реакции, — на гомогенные и гетерогенные;

по сложности — на простые (одностадийные) и сложные (многостадийные);

по обратимости — на обратимые и необратимые;

по числу молекул реагентов, принимающих участие в элементарном акте реакции, — на моно-, би- и тримолекулярные;

по порядку — на реакции нулевого, первого, второго и дробного порядков;

по тепловому эффекту — на экзотермические и эндотермические.

Приведенная классификация не является исчерпывающей. Более полную классификацию можно найти в литературе по химической кинетике.

В одностадийной химической реакции концентрация любого из компонентов, участвующих в реакции, однозначно определяет концентрацию всех остальных. В случае сложных (многостадийных) химических реакций для однозначного определения состава реагирующей смеси необходимо задание концентрации ключевых компонентов.

Математическое описание работы проточного химического реактора с мешалкой базируется на законах сохранения вещества и энергии.

Стехиометрическое уравнение в общем виде записывается так:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} A_i = 0,$$

где $i = 1, 2, \dots, m$ — число компонентов реакций; $j = 1, 2, \dots, n$ — число реакций.

Уравнение кинетики протекающей реакции эквивалентно по существу выражению (8.1) — уравнению скорости химической реакции, записанной в общем виде. Уравнение кинетики данной реакции имеет свое конкретное выражение — например, для одностадийной необратимой химической реакции оно выглядит следующим образом:

$$w_{ri} = -k \prod_{i=1}^m C_i^{n_i},$$

где $k = k_{\infty} \exp(-E/RT)$ — уравнение Аррениуса.

Уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial(V_r C_i)}{\partial \tau} = \frac{1}{M_i} \Delta G_i + V_r w_{ri},$$



где ΔG_i — изменение массового потока i -го компонента; в общем случае может быть сложной функцией материальных и энергетических потоков реакционного процесса.

Уравнение теплового баланса:

$$\frac{\partial(V_r \rho U)}{\partial \tau} = -\Delta(hG) + Q_{\text{пр}} - Q_{\text{от}},$$

где U — внутренняя энергия системы, отнесенная к единице массы, ккал/кг; h — удельная энтальпия, ккал/кг; G — массовый поток вещества, кг/ч.

8.2. Математическое описание статике проточного политропического реактора полного перемешивания

Отличительной особенностью проточного политропического реактора является теплообмен между реакционной массой и тепловым агентом с целью поглощения выделяющегося в результате реакции тепла или подвода тепла для интенсификации реакционного процесса.

Основные допущения:

- а) режим полного перемешивания реакционной массы;
- б) режим полного перемешивания хладагента в рубашке;
- в) режим идеального вытеснения теплоносителя в змеевике;
- г) постоянство объема реакционной массы в реакторе;
- д) постоянство расходов реакционной смеси, хладагента, теплоносителя.

Уравнение материального баланса для i -го компонента реакции имеет вид

$$v_{i0}C_{i0} = vC_i \pm V_r w_{ri}. \quad (8.2)$$

Тепловой баланс для реакционной массы¹:

$$\sum_{i=1}^m v_{i0} c_{pi0} \rho_{i0} T_{i0} = v c_p \rho T_r \pm V_r \sum_{i=1}^m w_{ri} \Delta H_{ri} + \alpha_1 F_1 (T_r - T_{\text{ст}}) - \frac{\alpha_3 F_3}{L} \int_0^L (T_r - T_l) dl. \quad (8.3)$$

Уравнения (8.2) и (8.6) составлены для общего случая, когда одновременно работают рубашка и змеевик. Если рубашка охлаждает, а змеевик нагревает реакционную массу, соответствующие члены в уравнениях имеют разные знаки. В конкретных случаях возможно исключение того или иного члена.

Тепловой баланс для стенки рубашки, отделяющей реакционную смесь от хладагента в рубашке, описывается уравнением

¹ Здесь и далее индексы: l — стенка змеевика; ст — стенка реактора; t — теплоноситель; x — хладагент; r — реактор.



$$\alpha_1 F_1 (T_r - T_{\text{ст}}) = \alpha_2 F_2 (T_{\text{ст}} - T_x).$$

Тепловой баланс для хладагента в рубашке:

$$\alpha_2 F_2 (T_{\text{ст}} - T_x) = v_x c_{px} \rho_x (T_x - T_{x0}). \quad (8.4)$$

Тепловой баланс для стенки змеевика:

$$\alpha_3 F_3 (T_l - T_r) = \alpha_4 F_4 (T_r - T_l).$$

Тепловой баланс для теплоносителя в змеевике:

$$c_{\tau\tau} v_{\tau} \rho_{\tau} \frac{dT_{\tau}}{dl} = \alpha_4 2\pi r (T_r - T_l),$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ — коэффициенты теплоотдачи между реакционной массой и стенкой реактора, между стенкой реактора и хладагентом в рубашке, между реакционной массой и стенкой змеевика, между стенкой змеевика и теплоносителем соответственно, $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$; F_1, F_2, F_3, F_4 — площади теплообмена между реакционной массой и стенкой реактора, между стенкой реактора и хладагентом в рубашке, между реакционной массой и стенкой змеевика, между стенкой змеевика и теплоносителем в змеевике соответственно, м^2 ; L — длина змеевика, м ; $V_{\text{ст}}$ — объем материала стенки реактора, м^3 .

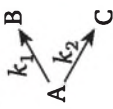
Статические характеристики вида $C_i = f_1(V_r, v_i, T_r)$, $T_r = f_2(V_r, v_i, T_x, T_r)$ и др. можно найти непосредственно из балансных соотношений для стационарного состояния реактора. Частным случаем политропического реактора является изотермический реактор.

Математическое описание статики проточного изотермического реактора полного перемешивания для типовых химических реакций приведено в табл. 8.1.



Таблица 8.1

**Математическое описание статики и оптимальные параметры проточного изотермического реактора полного перемешивания
для типовых химических реакций**

Порядок и тип реакции	Кинетика реакции, начальные условия	Система уравнений	Система превращений $x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$	Выход реакции $\psi_B = \frac{C_B}{C_{A0}}$	Оптимальное время пребывания	Оптимальная температура
					Критерий оптимальности — максимальное количество продукта В	
Необратимая реакция I порядка	$A \xrightarrow{k} B$ $\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A$ $\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A$ $C_{A, \text{вх}} = C_{A0}$ $C_{B, \text{вх}} = C_{B0}$	$C_{A0} - C_A = k\bar{\tau}_n C_A$ $C_{B0} - C_B = -k\bar{\tau}_n C_A$	$x_A = \frac{k\bar{\tau}_n}{1 + k\bar{\tau}_n}$	$\psi_B = \frac{k\bar{\tau}_n}{1 + k\bar{\tau}_n} + M$, где $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$	$\frac{d\psi_B}{d\bar{\tau}_n} = \frac{k}{(1 + k\bar{\tau}_n)^2}$ $\psi_B \rightarrow \text{max, если}$ $\bar{\tau}_n \rightarrow \infty$	$\frac{d\psi_B}{dT_r} = \frac{k_{\infty} \bar{\tau}_n (E / RT_r^2)}{(1 + k\bar{\tau}_n)^2}$ $\psi_B \rightarrow \text{max, если}$ $T_r \rightarrow \infty$
Параллельные реакции I порядка	 $\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2)C_A$ $\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A$ $\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_A$ $C_{A, \text{вх}} = C_{A0}$ $C_{B, \text{вх}} = C_{B0}$ $C_{C, \text{вх}} = C_{C0}$	$C_{A0} - C_A = (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n C_A$ $C_{B0} - C_B = -k_1 \bar{\tau}_n C_A$ $C_{C0} - C_C = -k_2 \bar{\tau}_n C_A$	$x_A = \frac{(k_1 + k_2)\bar{\tau}_n}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n}$	$\psi_B = \frac{k_1 \bar{\tau}_n}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n} + M$, где $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$	$\frac{d\psi_B}{d\bar{\tau}_n} = \frac{k_1}{[1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n]^2}$ $\psi_B \rightarrow \text{max, если}$ $\bar{\tau}_n \rightarrow \infty$	$\psi_B \rightarrow \psi_{B\text{max}}, \text{ если}$ $\frac{dk_1}{dT_r} (1 + k_2 \bar{\tau}_n) = \bar{\tau}_n k_1 \frac{dk_2}{dT_r}$ $T_r = \frac{E_2}{R \ln \left[k_{2\infty} \bar{\tau}_n \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \right]}$



По- рядок и тип реакции	Кинетика реакции, начальные условия	Система уравнений	Система превращения $x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$	Выход реакции $\psi_B = \frac{C_B}{C_{A0}}$	Оптимальное время пребывания		Оптимальная температура
					Критерий оптимальности — максимальное количества продукта В		
	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A$ $\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B$ $\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B$ $C_{A, \text{вх}} = C_{A0}$ $C_{B, \text{вх}} = C_{B0}$ $C_{C, \text{вх}} = C_{C0}$	$C_{A0} - C_A = k_1 \bar{\tau}_n C_A$ $C_{B0} - C_B = \bar{\tau}_n (k_2 C_B - k_1 C_A)$ $C_{C0} - C_C = -k_2 \bar{\tau}_n C_B$	$x_A = \frac{k_1 \bar{\tau}_n}{1 + k_1 \bar{\tau}_n}$	$\psi_B = \frac{M + k_1 \bar{\tau}_n (1 + M)}{(1 + k_1 \bar{\tau}_n) \times \frac{1}{\times (1 + k_2 \bar{\tau}_n)}},$ где $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$	$\frac{d\psi_B}{d\bar{\tau}_n} = \frac{1 + k_1 k_2 \bar{\tau}_n^2 - M k_2 (1 + k_1 \bar{\tau}_n)^2}{\times (1 + k_2 \bar{\tau}_n)^2}$ $\bar{\tau}_{n, \text{opt}} = \frac{\sqrt{M(k_1 - k_2) + 1} + 1}{\sqrt{k_1 k_2 (M k_1 + 1)}} - \frac{1}{M}$	$\psi_B \rightarrow \psi_{B \text{max}},$ если $E_2 [\bar{\tau}_n k_2 (1 + \bar{\tau}_n k_1) + M \frac{k_2}{k_1} (1 + k_2 \bar{\tau}_n)^2] = E_1 (1 + \bar{\tau}_n k_2)$	
	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k$ $\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{dC_A}{d\tau}$ $C_{A, \text{вх}} = C_{A0}$ $C_{B, \text{вх}} = C_{B0}$	$C_{A0} - C_A = \bar{\tau}_n (k_1 C_A - k_2 C_B)$ $C_{B0} - C_B = \bar{\tau}_n (k_2 C_B - k_1 C_A)$	$x_A = \frac{\bar{\tau}_n (k_1 - M k_2)}{1 + \bar{\tau}_n (k_1 + k_2)},$ где $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$	$\psi_B = \frac{M + k_1 \bar{\tau}_n (1 + M)}{1 + \bar{\tau}_n (k_1 + k_2)}$	$\frac{d\psi_B}{d\bar{\tau}_n} = \frac{k_1 - M k_2}{[1 + \bar{\tau}_n (k_1 + k_2)]^2}$ $\psi_B \rightarrow \text{max, если } \bar{\tau}_n \rightarrow \infty$	$\psi_B \rightarrow \psi_{B \text{max}},$ если $(E_1 - E_2) (1 + M) \times k_1 k_2 \bar{\tau}_n = E_2 k_2 M - E_1 k_1$	



Порядок и тип реакции	Кинетика реакции, начальные условия	Система уравнений	Система превращения	Выход реакции	Оптимальное время пребывания	
					Критерий оптимальности — максимальное количество продукта В	
	$A + C \xrightarrow{k} B + D$ $\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = -kC_A C_C$ $\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = kC_A C_C$ $C_{A, \text{вх}} = C_{A0}$ $C_{B, \text{вх}} = C_{B0}$ $C_{C, \text{вх}} = C_{C0}$ $C_{D, \text{вх}} = C_{D0}$	$C_{A0} - C_A =$ $= k\bar{\tau}_n C_A C_C$ $C_C = C_{C0} - (C_{A0} - C_A)$ $C_{B0} - C_B = -k\bar{\tau}_n C_A C_C$ $C_D = C_{D0} + k\bar{\tau}_n C_A C_C$	$x_A = \frac{1}{2} \left[M + 1 + \frac{1}{k\bar{\tau}_n C_{A0}} \pm \sqrt{\left(M + 1 + \frac{1}{k\bar{\tau}_n C_{A0}} \right)^2 - 4M} \right]$, где $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$	$\psi_B = \frac{C_B}{C_{A0}}$ $\psi_B = \frac{C_{B0} + C_A(1 + k_1\bar{\tau}_n C_A C_C + k_1\bar{\tau}_n C_C)}{C_{A0}}$	$\psi_B \rightarrow \max$, если $\bar{\tau}_n \rightarrow \infty$ $\psi_B \rightarrow \max$, если $\bar{\tau}_n \rightarrow \infty$	Оптимальная температура

Примечание. $\bar{\tau}_n$ — среднее время пребывания в реакторе, ч; τ — время текущее, ч



8.3. Математическое описание динамики проточного политропического реактора полного перемешивания

8.3.1. Система уравнений динамики

При математическом описании динамики принимаются допущения, приведенные в параграфе 8.2.

Уравнение материального баланса для i -го компонента:

$$V_r \frac{dC_i}{d\tau} = v_{i0}C_{i0} - vC_i \pm V_r w_{ri}. \quad (8.5)$$

Уравнения тепловых балансов:
для реакционной смеси

$$V_r c_p \rho \frac{dT_r}{d\tau} = \sum_{i=1}^m v_{i0} c_{pi0} \rho_{i0} T_{i0} - v c_p \rho T_r \pm V_r \sum_{i=1}^m w_{ri} \Delta H_{ri} - \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ст}) + \frac{\alpha_3 F_3}{L} \int_0^L (T_r - T_l) dl, \quad (8.6)$$

для стенки рубашки, отделяющей реакционную смесь от хладагента в рубашке,

$$V_{ст} \rho_{ст} c_{p,ст} \frac{dT_{ст}}{d\tau} = \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ст}) - \alpha_2 F_2 (T_{ст} - T_x), \quad (8.7)$$

для хладагента в рубашке

$$V_x \rho_x c_{px} \frac{dT_x}{d\tau} = \alpha_2 F_2 (T_{ст} - T_x) - v_x c_x \rho_{px} (T_x - T_{x0}), \quad (8.8)$$

для стенки змеевика

$$V_l c_{pl} \rho_l \frac{dT_l}{d\tau} = \alpha_4 F_4 (T_r - T_l) - \alpha_3 F_3 (T_l - T_r), \quad (8.9)$$

для теплоносителя в змеевике

$$\frac{dT_r}{d\tau} + \frac{v_r}{S} \frac{dT_r}{dl} = \frac{2\pi r l}{\delta_r c_{pr} S} \alpha_4 (T_r - T_l), \quad (8.10)$$

где S — площадь поперечного сечения трубки змеевика, m^2 ; δ_r — толщина стенки змеевика.

Из уравнений (8.5)—(8.10) как частные могут быть получены уравнения динамики проточных химических реакторов полного перемешивания для следующих случаев.


1. Проточный изотермический реактор полного перемешивания, динамика которого для типовых химических реакций рассмотрена в табл. 8.2.

2. Проточный адиабатический реактор полного перемешивания, рассмотренный в параграфе 8.4 (пример 2).

3. Проточный реактор полного перемешивания с теплоотводом, рассмотренный в параграфе 8.4 (примеры 1 и 2).



Математическое описание динамики проточного изотермического реактора полного перемешивания для типовых химических реакций

Кинетика реакции	Система уравнений	Аналитическое решение для начальных условий	Передаточные функции по каналу «концентрация на входе — концентрация на выходе»	Передаточные функции по каналу «объемный расход реагентов — концентрация реагентов на выходе»
$A \xrightarrow{k} B$ $\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$ $\frac{dC_B}{dt} = kC_A$	$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{A0} - C_A) - kC_A$ $\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{B0} - C_B) + kC_A$	$C_A = \frac{C_A}{1 + k\bar{\tau}_n} + \frac{\Delta C_{A0}}{1 + k\bar{\tau}_n} \times \{1 - \exp[-(1 + k\bar{\tau}_n)\theta]\}$ $C_B = C_{B0} - k\bar{\tau}_n C_A$ $\theta = \bar{\tau} / \bar{\tau}_n$	$\frac{C_A(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{1}{\bar{\tau}_n p + k\bar{\tau}_n + 1}$ $\frac{C_B(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + 1)(\bar{\tau}_n p + k\bar{\tau}_n + 1)}$	$\frac{C_A(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \frac{(k\bar{\tau}_n + \bar{\tau}_n p)}{(\bar{\tau}_n p + k\bar{\tau}_n + 1)^2}$ $\frac{C_B(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{\bar{\tau}_n^2 (p + k)}{(\bar{\tau}_n p + 1)(\bar{\tau}_n p + k\bar{\tau}_n + 1)^2}$
 $\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)C_A$ $\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A$	$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{A0} - C_A) + (k_1 + k_2)C_A$ $\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{B0} - C_B) + k_1 C_A$ $\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (C_{C0} - C_C) + k_2 C_A$	$C_A = \frac{C_A}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n} + \frac{\Delta C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)k\bar{\tau}_n} \times \{1 - \exp[-(1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n)\theta]\}$ $C_B = C_{B0} + k\bar{\tau}_n C_A$ $\theta = \bar{\tau} / \bar{\tau}_n$	$\frac{C_A(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{1}{\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1}$ $\frac{C_B(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{k_1 \bar{\tau}_n}{(\bar{\tau}_n p + 1)[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]}$	$\frac{C_A(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{\bar{\tau}_n (k_1 + k_2 + p)}{[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]^2}$ $\frac{C_B(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{\bar{\tau}_n^2 (k_1 + k_2 + p)}{(\bar{\tau}_n p + 1)[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]^2}$



Кинетика реакции	Система уравнений	Аналитическое решение для начальных условий	Передаточные функции по каналу «концентрация на входе — концентрация на выходе»	Передаточные функции по каналу «объемный расход реагентов — концентрация реагентов на выходе»
$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A$ $\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B$	$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{A0} - C_A) - k_1 C_A$ $\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{B0} - C_B) + k_1 C_A - k_2 C_B$ $\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{C0} - C_C) + k_2 C_B$	$C_A = \frac{C_A}{1 + k_1 \bar{\tau}_n} + \frac{\Delta C_{A0}}{1 + k_1 \bar{\tau}_n} \times \{1 - \exp[-(1 + k_1 \bar{\tau}_n)\theta]\}$ $C_B = \frac{C_{B0}}{1 + k_2 \bar{\tau}_n} + \frac{k_1 \bar{\tau}_n C_A}{1 + k_2 \bar{\tau}_n} + \frac{\Delta C_{B0}}{1 + k_2 \bar{\tau}_n} \{1 - \exp[-(1 + k_2 \bar{\tau}_n)\theta]\}$ $\theta = \bar{\tau} / \bar{\tau}_n$	$\frac{C_A(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)}$ $\frac{C_B(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{k_1 \bar{\tau}_n}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)(\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)}$ $= \frac{k_1 k_2 \bar{\tau}_n^2}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)(\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)} \times \frac{C_C(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + 1)(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)} \times \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)}$	$\frac{C_A(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \frac{\bar{\tau}_n (k_1 + p)}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)^2}$ $\frac{C_B(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{\bar{\tau}_n^2 k_1 (k_1 + p)}{(\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)} \times \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)^2}$
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A + k_2 C_B$ $\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{dC_A}{d\tau}$	$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{A0} - C_A) - k_1 C_A + k_2 C_B$ $\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{B0} - C_B) + k_1 C_A - k_2 C_B$	Существует приближенное решение	$\frac{C_A(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{C_A(p)}{\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1}$ $= \frac{C_B(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{k_1 \bar{\tau}_n + 1}{(\bar{\tau}_n p + 1)[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]}$	$\frac{C_A(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{1}{(\bar{\tau}_n p + k_1 \bar{\tau}_n + 1)(\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)^2}$ $\times \frac{C_B(p)}{v(p)} = \frac{C_{A0}}{v} \times \frac{\bar{\tau}_n^2 k_1 (\bar{\tau}_n p + k_2 \bar{\tau}_n + 1)(k_1 + k_2 + p)}{\{(\bar{\tau}_n p + 1)[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]\}^2}$ $\times \frac{1}{\{(\bar{\tau}_n p + 1)[\bar{\tau}_n p + (k_1 + k_2)\bar{\tau}_n + 1]\}^2}$



Кинетика реакции	Система уравнений	Аналитическое решение для начальных условий	Передаточные функции по каналу «концентрация на входе — концентрация на выходе»	Передаточные функции по каналу «объемный расход реагентов — концентрация реагентов на выходе»
$A + C \xrightarrow{k} B + D$ $\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = -kC_A C_C$ $\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_C$	$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{A0} - C_A) - k_1 C_A C_C$ $\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} (C_{B0} - C_B) + k C_A C_C$	Существует приближенное решение	Выражения для передаточных функций можно получить в приближенном виде	Приближенное решение

Примечание. $\bar{\tau}_n$ — среднее время пребывания в реакторе, ч.



8.3.2. Общая схема получения передаточных функций реактора

Уравнения (8.5)—(8.10) можно использовать для получения передаточных функций объекта по всем каналам возмущений.

Обозначим переменные в этих уравнениях через x , а возмущающие воздействия — через y .

В общем виде систему уравнений (8.5)—(8.10) можно представить следующим образом:

$$dx_{\alpha} / d\tau = F_{\alpha}(x_1, x_2, \dots, x_v, y_1, y_2, \dots, y_{\xi}),$$

где $\alpha = 1, 2, \dots, v$ — искомые переменные при x ; $\beta = 1, 2, \dots, \xi$ — возмущения при y .

Обозначим $x = x_s + \Delta x$, $y = y_s + \Delta y$, где x_s, y_s — значения переменных x и y в установившемся состоянии; $\Delta x, \Delta y$ — отклонения.

Для получения уравнений передаточных функций реактора в общем виде систему дифференциальных уравнений (8.5)—(8.10) необходимо линеаризовать.

Введем безразмерные значения переменных x и возмущений y :

$$X = \frac{x}{x_s}, \quad Y = \frac{y}{y_s}, \quad \Delta X = \frac{\Delta x}{x_s}, \quad \Delta Y = \frac{\Delta y}{y_s}.$$

После замены переменных и линеаризации уравнений (8.5)—(8.10) получим линеаризованное математическое описание динамики реактора:

$$\frac{d\Delta X_{\alpha}}{d\tau} = \sum_{\alpha=1}^v \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial \Delta X_{\alpha}} \Delta X_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\xi} \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial \Delta X_{\beta}} \Delta X_{\beta}. \quad (8.11)$$

Более сжато систему уравнений (8.11) можно записать в матричном виде:

$$d\bar{X} / d\tau = \bar{A}\bar{X} + \bar{B}\bar{Y}.$$

Используя преобразование Лапласа, эту систему уравнений можно привести к виду

$$(\bar{A} - p\bar{E})\bar{X} = \bar{B}\bar{Y}.$$

Обозначим $(\bar{A} - p\bar{E}) = -\bar{M}$, тогда

$$\bar{X} = -\bar{M}^{-1}\bar{B}\bar{Y}, \quad (8.12)$$

где \bar{M}^{-1} — обратная матрица \bar{M} ; \bar{E} — единичная матрица

Элементы матриц \bar{M} и \bar{B} вычисляются путем интегрирования функции $F_{\alpha}(X, Y)$, заданной аналитически.

В результате решения системы линейных дифференциальных уравнений можно найти значение передаточной функции по любому каналу:



$$W_{\beta d}(p) = \frac{x_\alpha(p)}{y_\beta(p)} = \frac{|D_{\beta d}|}{|D|}, \quad (8.13)$$

где $|D|$ — характеристический определитель матрицы \bar{M} , составленной для уравнения (8.12); $|D_{\beta d}|$ — определитель матрицы \bar{M} , у которой α -столбец заменен на β -столбец матрицы \bar{B} .

В правой части уравнения (8.12) находится матрица коэффициентов при переменных возмущений \bar{B} . При возникновении возмущающего воздействия по любому входу (остальные возмущения равны нулю) матрица \bar{B} принимает вид вектора — столбца.

8.3.3. Передаточные функции и структурная схема динамики реактора с теплоотводом

Представление передаточных функций с помощью уравнений типа (8.13) позволяет расчленить математическое описание реактора на отдельные звенья, соединенные между собой в определенную схему — структурную схему математической модели. Звенья структурной схемы характеризуют элементарные процессы, а направления и характер связей — взаимосвязь элементарных процессов в химическом реакторе.

Число элементарных звеньев и их связи в структурной схеме зависят от вида математического описания реактора.

Рассмотрим математическое описание динамики реактора, снабженного рубашкой, принимая объем хладагента в рубашке небольшим. В реакторе проводится химическая реакция типа $aA + bB + \dots \rightarrow$ Продукты, кинетика которой описывается уравнением

$$w_{rA} = kT_r C_A^n,$$

где n — порядок реакции; C_A — ключевой компонент.

Параметры T_r и C_A можно рассматривать в качестве выходных, так как при постоянном объемном расходе и неизменных других входных переменных процесс полностью характеризуется температурой в аппарате T_r и конечной концентрацией ключевого компонента C_A . Входными параметрами ключевого компонента являются v_{A0} , C_{A0} , T_{A0} .

Уравнения (8.5)—(8.7) в данном случае будут иметь вид

$$V_r = \frac{dC_A}{d\tau} = v_{A0}C_{A0} - vC_A - V_r k C_A^n, \quad (8.14)$$

$$V_r c_p \rho \frac{dT_r}{d\tau} = \sum_{i=1}^m v_{i0} c_{pi0} \rho_{i0} T_{i0} - v T_r c_p \rho + V_r k C_A^n \Delta H_{rA} - \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ct}), \quad (8.15)$$

$$V_{ct} c_{p,ct} \rho_{ct} \frac{dT_{ct}}{d\tau} = \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ct}) - v_x c_{px} \rho_x (T_{x0} - T_x), \quad (8.16)$$

$$v_x \rho_x c_{px} (T_{x0} - T_x) = \alpha_2 F_2 (T_x - T_{ct}). \quad (8.17)$$



Уравнение (8.17) получено из (8.8) при допущении, что объем хладагента в рубашке V_x мал.

После линеаризации уравнений (8.14)—(8.17), основанной на разложении нелинейных членов в ряд Тейлора с точностью до первого члена, получаем

$$V_r = \frac{dC_A}{d\tau} = v_{A0}C_{A0} - vC_A - V_r k C_{As}^n \left(1 + \frac{n}{C_{As}} \Delta C_A + \frac{E}{RT_{rs}^2} \Delta T_r \right),$$

$$V_r \rho c_p \frac{dT_r}{d\tau} = \sum_{i=1}^m v_{i0} c_{pi0} \rho_{i0} T_{i0} - v c_p \rho T_r +$$

$$+ V_r k C_{As}^n \Delta H_{rA} \left(1 + \frac{n}{C_{As}} \Delta C_A + \frac{E}{RT_{rs}^2} \Delta T_r \right) - \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ct}).$$

Основные связи между входными и выходными параметрами реактора можно представить схемой, изображенной на рис. 8.2. На этом рисунке и далее $W_T(p)$ — передаточные функции по каналам «выходные параметры — температура смеси в реакторе»; $W_C(p)$ — передаточные функции по каналам «входные параметры — концентрация ключевого компонента в реакционной смеси».

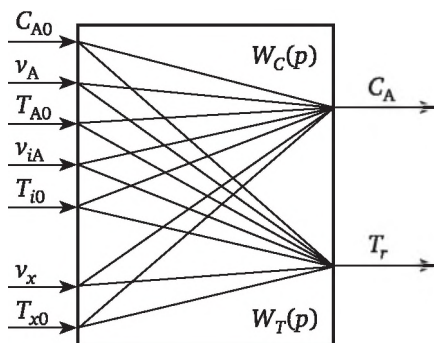


Рис. 8.2. Схема связи между входными и выходными параметрами проточного химического реактора с теплоотводом

Структурная схема математического описания динамики проточного реактора показана на рис. 8.3. Передаточные функции по каждому каналу возмущения изображены в квадратах. Входные и выходные параметры отмечены стрелками. Элементарные физико-химические звенья рассматриваемого процесса обозначены римскими цифрами и заключены в прямоугольники.

Звено I характеризует тепловую емкость реакционной массы, находящейся в аппарате. Выходным параметром является температура в реакторе. Передаточные функции по отдельным каналам звена имеют вид

$$W_1(p) = \frac{T_{A0} \rho_{A0} c_{pA0} / v c_{pP}}{(V_r / v)p + 1}, \quad W_2(p) = \frac{T_{i0} \rho_{i0} c_{pi0} / v c_{pP}}{\tau_{rn} p + 1},$$



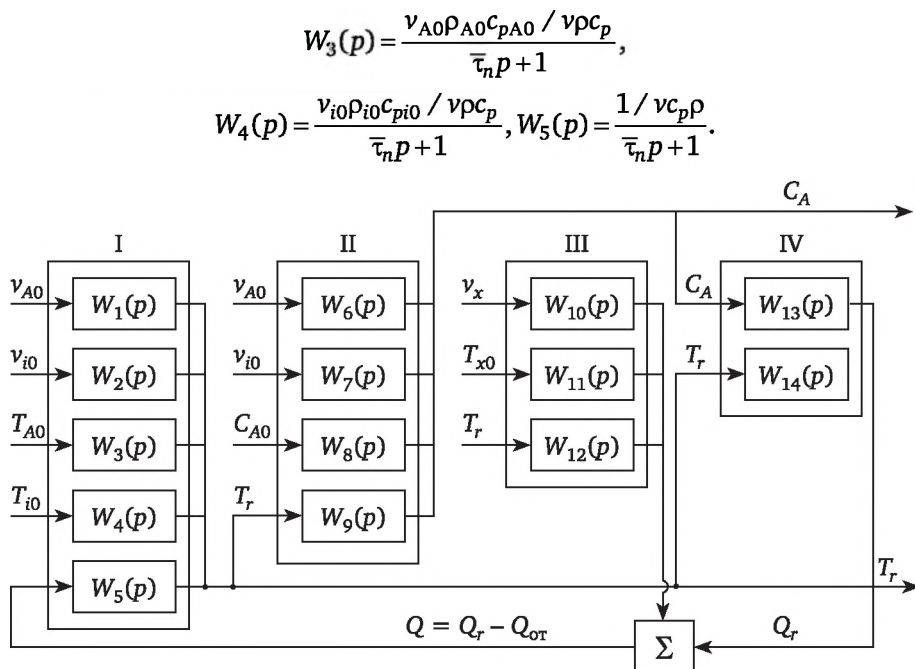


Рис. 8.3. Структурная схема динамической модели проточного реактора полного перемешивания с теплоотводом

Звено II характеризует химическое превращение в реакторе. Выходной параметр — конечная концентрация компонента А. Передаточные функции по отдельным каналам звена имеют вид

$$W_6(p) = \frac{C_{A0} / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})}{(V_r / v + nV_r k C_{As}^{n-1})p + 1},$$

$$W_7(p) = \frac{C_{i0} / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})}{[V_r / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})]p + 1},$$

$$W_8(p) = \frac{v_{A0} / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})}{[V_r / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})]p + 1},$$

$$W_9(p) = \frac{V_r k C_{As}^n / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})}{[V_r / (v + nV_r k C_{As}^{n-1})]p + 1}.$$

Звено III характеризует процесс теплопередачи между реакционной смесью в аппарате и хладагентом в рубашке. Выходной параметр — количество отводимого тепла $Q_{от}$:

$$W_{10}(p) = \pm \frac{(T_x - T_{x0}) - [(\alpha_1 F_1 / v_x \rho_x) \exp(\alpha_1 F_1 / v_x \rho_x c_{px})](T_r - T_{x0})}{(V_{ст} c_{p, ст} \rho_{ст} / \alpha_1 F_1)p + 1},$$

$$W_{11}(p) = \pm \frac{v_x c_{px} \rho_x [1 - \exp(-\alpha_1 F_1 / v_x c_{px} \rho_x)]}{(V_{ст} c_{p, ст} \rho_{ст} / \alpha_1 F_1)p + 1},$$

$$W_{12}(p) = \pm \frac{(V_{\text{CT}} c_{p, \text{CT}} \rho_{\text{CT}}) p + v_x c_{\text{px}} \rho_x [1 - \exp(-\alpha_1 F_1 / v_x c_{\text{px}} \rho_x)]}{(V_{\text{CT}} c_{p, \text{CT}} \rho_{\text{CT}} / \alpha_1 F_1) p + 1}.$$

Звено IV определяет тепловой эффект реакции в проточном реакторе. Выходной параметр — количество выделившегося тепла Q_r :

$$W_{13}(p) = \pm \Delta H_{rA} n V_r k C_{As}^{n-1},$$

$$W_{14}(p) = \pm \Delta H_{rA} V_r k C_{As}^n E / RT_s^2.$$

Зависимость Q_r от концентрации C_A и температуры T_r в аппарате определяется уравнением

$$Q_r = V_r k T_r C_A^n \Delta H_{rA}.$$

Звено V определяет суммарное количество тепла в соответствии с уравнением

$$Q = Q_r - Q_{\text{от}}.$$

Структурная схема химического реактора рассматриваемого типа (см. рис. 8.3) представляет собой замкнутую систему, состоящую из двух контуров. Первый контур включает звенья I, III, IV и V и определяет тепловые процессы в реакторе. Второй контур состоит из звеньев II, IV, V и I и характеризует химическое превращение и сопровождающий его тепловой эффект. Оба контура связаны между собой общим для них звеном IV, что отражает связь между тепловыми и химическими процессами, происходящими в реакторе.

Из структурной схемы процесса находят аналитические выражения для передаточных функций.

Можно записать:

$$\begin{aligned} T_r [1 + W_5(p) W_9(p) W_{13}(p) + W_5(p) W_{12}(p) + W_5(p) W_{14}(p)] = \\ = v_{A0} [W_1(p) + W_6(p) W_{13}(p) W_5(p)] + v_{i0} [W_2(p) + W_7(p) W_{13}(p) \times \\ \times W_5(p)] + T_{A0} W_3(p) + T_{i0} W_4(p) + C_{A0} W_8(p) W_{13}(p) W_5(p) + \\ + T_{x0} W_{11}(p) W_5(p) \pm v_x W_{10}(p) W_5(p), \\ C_A = v_{A0} W_6(p) + v_{i0} W_7(p) + C_{A0} W_8(p) + T_r W_9(p). \end{aligned}$$

Обозначим

$$T(p) = 1 + W_5(p) W_9(p) W_{13}(p) + W_5(p) W_{12}(p) + W_5(p) W_{14}(p),$$

тогда передаточные функции по основным каналам будут иметь вид

$$W_{C1}(p) = \frac{C_A(p)}{v_{A0}(p)} = \frac{W_1(p) W_9(p) + W_8(p) [1 + W_5(p) W_{12}(p) - W_{14}(p) W_5(p)]}{T(p)},$$

$$W_{C2}(p) = \frac{C_A(p)}{v_{i0}(p)} = \frac{W_2(p) W_9(p) + W_7(p) [1 + W_5(p) W_{12}(p) - W_{14}(p) W_5(p)]}{T(p)},$$

$$W_{C3}(p) = \frac{C_A(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{W_8(p) [1 + W_{12}(p) W_5(p) - W_{14}(p) W_5(p)]}{T(p)},$$



$$\begin{aligned}
W_{C4}(p) &= \frac{C_A(p)}{T_{A0}(p)} = \frac{W_3(p)W_9(p)}{T(p)}, \\
W_{C5}(p) &= \frac{C_A(p)}{T_{i0}(p)} = \frac{W_4(p)W_9(p)}{T(p)}, \\
W_{C6}(p) &= \frac{C_A(p)}{T_{x0}(p)} = \frac{W_{11}(p)W_5(p)W_9(p)}{T(p)}, \\
W_{C7}(p) &= \frac{C_A(p)}{v_{x0}(p)} = \frac{W_{10}(p)W_5(p)W_9(p)}{T(p)}, \\
W_{T1}(p) &= \frac{T_r(p)}{v_{A0}(p)} = \frac{W_1(p) + W_6(p)W_5(p)W_{13}(p)}{T(p)}, \\
W_{T2}(p) &= \frac{T_r(p)}{v_{i0}(p)} = \frac{W_2(p) + W_7(p)W_5(p)W_{13}(p)}{T(p)}, \\
W_{T3}(p) &= \frac{T_r(p)}{C_{A0}(p)} = \frac{W_8(p)W_{13}(p)W_5(p)}{T(p)}, \\
W_{T4}(p) &= \frac{T_r(p)}{T_{A0}(p)} = \frac{W_3(p)}{T(p)}, \quad W_{T5}(p) = \frac{T_r(p)}{T_{i0}(p)} = \frac{W_4(p)}{T(p)}, \\
W_{T6}(p) &= \frac{T_r(p)}{T_{x0}(p)} = \frac{W_{11}(p)W_5(p)}{T(p)}, \quad W_{T7}(p) = \frac{T_r(p)}{v_x(p)} = \frac{W_{10}(p)W_5(p)}{T(p)}.
\end{aligned}$$

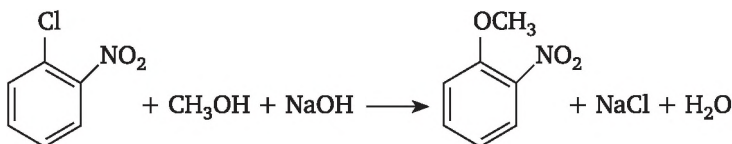
Представление реакторного процесса как совокупности элементарных физико-химических звеньев с известными передаточными функциями упрощает задачу моделирования химического реактора.

8.4. Примеры расчета реактора и каскада реакторов полного перемешивания

Пример 1. Оценить тепловую устойчивость и найти передаточные функции проточного реактора полного перемешивания с теплоотводом, в котором проводится экзотермическая реакция метоксилирования *орто*-нитрохлорбензола (онхб).

Исходные данные: $C_{\text{онхб},0} = C_{\text{NaOH},0} = C_0 = 3 \text{ кмоль/м}^3$; $T_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{x0} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; $\nu_{rcp} = 770 \text{ ккал/}(\text{ч} \cdot \text{K})$; $c_{px} = 1 \text{ ккал/кмоль}$; $\Delta H_r = 16\,600 \text{ ккал/кмоль}$; $k_\infty = 6,4 \cdot 10^6 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$; $E = 11\,000 \text{ ккал/кмоль}$; $V_r = 2 \text{ м}^3$; $F_1 = 3 \text{ м}^3$; $\tau_n = 1,45 \text{ ч}$; $\alpha_1 = 120 \text{ ккал/}(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{K})$.

Реакция метоксилирования *орто*-нитрохлорбензола протекает по уравнению



и при достаточном избытке CH_3OH имеет второй порядок.

Уравнение скорости реакции, записанное для данного случая при одинаковых начальных концентрациях *орто*-нитрохлорбензола и NaOH , имеет вид

$$dC / d\tau = -kT_r C^2 = -kTC_0^2(1-x)^2,$$

где C_0 и C — входная и выходная концентрации орто-нитрохлорбензола;
 $x = (C_0 - C) / C_0$ — степень превращения.

Уравнения материального (8.5) (при $i = 1$) и теплового (8.6) балансов в данном случае имеют вид

$$\begin{aligned} V_r dC / d\tau &= v(C_0 - C) - V_r k C^2, \\ V_r c_p \rho dT_r / d\tau &= v c_p \rho (T_0 - T_r) + V_r k C_0^2 (1-x)^2 \Delta H_r + \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ст}), \end{aligned}$$

где

$$V_r k C_0^2 (1-x)^2 \Delta H_r = Q_r = Q_{пр}, \quad (8.18)$$

$$v c_p \rho (T_r - T_0) + \alpha_1 F_1 (T_r - T_{ст}) = Q_{от}. \quad (8.19)$$

Подставив числовые значения параметров в уравнения (8.18) и (8.19), получим:

$$\begin{aligned} Q_r &= 3 \cdot 10^5 k(T_r)(1-x)^2 \text{ ккал/ч}, \\ Q_{от} &\approx 770(T_r - 50) + 360(T_r - T_{ст}) \text{ ккал/ч}. \end{aligned}$$

Построим зависимости Q_r и $Q_{от}$ от температуры в реакторе T_r (рис. 8.4).

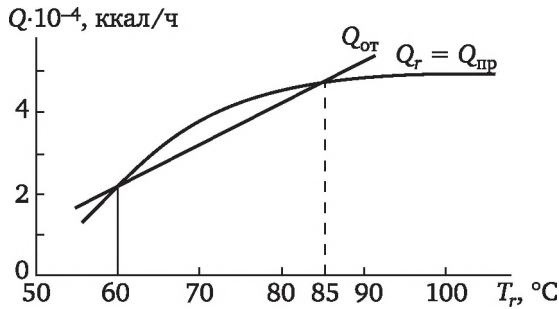


Рис. 8.4. Зависимость $Q_{от}$ и Q_r от T_r

Как видно, стационарные состояния работы реактора достигаются при температурах 60 и 85 °С. Режим, соответствующий $T_r = 60$ °С, является динамически неустойчивым, а режим, соответствующий $T_r = 85$ °С, — динамически устойчивым, что следует из сопоставления скоростей подвода и отвода тепла.

Запишем уравнения материального (8.2) (при $i = 1$) и теплового (8.3) балансов статики реактора в удобном для линеаризации виде:

$$\begin{aligned} C_0 - C - \bar{\tau}_n k C^2 &= 0, \quad (8.20) \\ T_0 - T_r - \frac{\alpha_1 F_1}{v \rho c_p} (T_r - T_{ст}) + \bar{\tau}_n k C^2 \frac{\Delta H_r}{\rho c_p} &= 0, \\ (1 + \frac{\alpha_1 F_1}{v \rho c_p}) T_r - (T_0 + \frac{\alpha_1 F_1}{v \rho c_p} T_{ст}) &= \bar{\tau}_n k C^2 \frac{\Delta H_r}{\rho c_p}. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Обозначим

$$\alpha^* = \frac{\alpha_1 F_1}{v c_p \rho} = \frac{120 \cdot 3}{770} = 0,468,$$



$$\Delta H_r^* = \frac{\bar{c}_n \Delta H_r}{\rho c_p} = \frac{V_r \Delta H_r}{v c_p \rho} = 43,2 \text{ м}^3 \cdot \text{ч} \cdot \text{К} / \text{кмоль}.$$

Тогда уравнение (8.21) будет иметь вид

$$(1 + \alpha^*) T_r - (T_0 + \alpha^* T_{cr}) = \Delta H_r^* k C^2.$$

Используя уравнение (8.4), можно получить значение объемного расхода хладагента, необходимого для поддержания выбранного стационарного режима:

$$\alpha_1 F_1 (T_{rs} - T_{crs}) = v_{xs} c_{px} \rho_x (T_{xs} - T_{xs0}),$$

$$v_{xs} = \frac{\alpha_1 F_1 (T_{rs} - T_{crs})}{\rho_x c_{px} (T_{xs} - T_{xs0})} = \frac{120 \cdot 3(85 - 25)}{1000 \cdot 1(40 - 10)} = 0,6 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Тогда

$$\alpha^* (T_{rs} - T_{cr}) = \alpha^* \frac{v_{xs}}{v_x + \beta} (T_{xs} - T_{xs0}),$$

где $\beta = \alpha_1 F_1 / 2c_{px}$.

С учетом новых обозначений уравнение теплового баланса (8.3) примет вид

$$\bar{c}_n \frac{dT_r}{d\tau} = T_r - T_0 - \alpha^* \frac{v_x}{v_x + \beta} (T_r - T_{x0}) + \Delta H_r^* k C^2. \quad (8.22)$$

После линеаризации членов kC^2 , $v_x/(v_x + \beta)$, $v_x T_r/(v_x + \beta)$, основанной на их разложении в ряд Тейлора около k_s , C_s , v_{xs} , T_{rs} (значения параметров при установившемся режиме) с точностью до первого члена разложения получим

$$kC^2 = k_s C_s^2 + 2k_s C_s (C - C_s) + k_s C_s \frac{E}{RT_{rs}^2} (T_r - T_{rs}),$$

$$\frac{v_x}{v_x + \beta} = \frac{v_{xs}}{\beta + v_{xs}} + \frac{\beta}{(\beta + v_{xs})^2} \Delta v_x. \quad (8.23)$$

Подставляя эти линеаризованные выражения в (8.22), получим уравнение теплового баланса, удобное для составления передаточных функций:

$$\bar{c}_n p T_r = T_r - T_0 + \Delta H_r^* \left[k_s C_s^2 + 2k_s C_s \Delta C + k_s C_s \frac{E}{RT_{rs}^2} \Delta T_r \right] -$$

$$- \alpha^* \left[\frac{v_{xs} T_{rs}}{\beta + v_{xs}} + \frac{v_{xs}}{\beta + v_{xs}} \Delta T_r + \frac{\beta T_{rs}}{(\beta + v_{xs})^2} \Delta v_{xs} + \right.$$

$$\left. + \frac{v_{xs}}{\beta + v_{xs}} T_{x0} + \frac{\beta T_{x0}}{(\beta + v_{xs})^2} \Delta v_x \right]. \quad (8.24)$$

Из (8.20) с учетом (8.23) имеем

$$\Delta C = \frac{C_0 - \bar{c}_n k_s C_s \left(\frac{E}{RT_{rs}^2} \right) \Delta T_r - k_s C_s^2}{\bar{c}_n p + 2\bar{c}_n k_s C + 1}.$$

После подстановки числовых значений параметров в уравнение (8.24) получаем

$$\bar{c}_n p \Delta T_r = \Delta T_r - 2,52 \Delta T_r + 111 \Delta C - 0,364 \Delta T_r - 10,5 \Delta v_x + \text{const} =$$

$$= -1,156 \Delta T_r + 111 \frac{\Delta C_0 - 0,085 \Delta T + k_s C_s^2}{p \bar{c}_n + 4,74} - 10,5 \Delta v_x + \text{const}.$$



Передаточные функции по основным каналам имеют вид

$$W_{T3}(p) = \frac{T_r(p)}{C_0(p)} = \frac{111}{\bar{\tau}_n^2 p^2 + 3,584 \bar{\tau}_n p + 3,94} \text{ м}^3 \cdot \text{К/кмоль},$$

$$W_{T7}(p) = \frac{T_r(p)}{v_x(p)} = \frac{10,5 \bar{\tau}_n (p + 4,74 / \bar{\tau}_n)}{\bar{\tau}_n^2 p^2 + 3,584 \bar{\tau}_n p + 3,94} \text{ ч} \cdot \text{К/м}^3.$$

Пример 2. Оценить тепловую устойчивость каскада, состоящего из трех реакторов полного перемешивания, в которых проводится экзотермическая реакция I порядка. Первый реактор работает в автотермическом режиме, в двух остальных осуществляется теплоотвод (рис. 8.5).

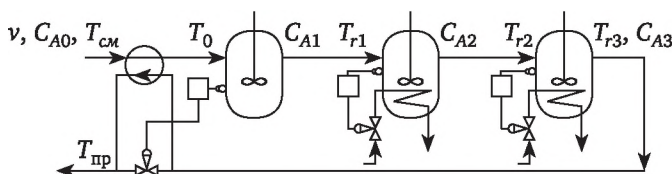


Рис. 8.5. Принципиальная схема каскада реакторов

Исходные данные: $w_r = kC_A$ кмоль/м³ · с, $k = 4 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{7900}{T_r}\right) \text{ с}^{-1}$, $\Delta H_r = 1,67 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\rho_p = 4,2 \cdot 10^6$ Дж/(м³ · К), $C_{A0} = 1$ кмоль/м³, $M_A = 100$ кг/кмоль, $x_{A3} = (C_{A0} - C_{A3}) / C_{A0} = 0,9$, $v = 0,416 \cdot 10^{-3}$ м³/с, $T_{cm} = 20$ °С, $T_{r1} = T_{r2} = T_{r3} = T_r = 95$ °С, $T_{ct2} = T_{ct3} = T_{ct} = 20$ °С, $\alpha_1 = 1180$ Вт/(м² · К).

При постоянных плотности, температуре смеси в каждом реакторе и реакционном объеме каждого аппарата уравнения материальных балансов статики имеют вид

$$\begin{aligned} 1 - x_{A1} &= (1 + k\bar{\tau}_n / 3) - 1, \\ 1 - x_{A2} &= (1 - x_{A1})(1 + k\bar{\tau}_n / 3)^{-1} = (1 + k\bar{\tau}_n / 3)^{-2}, \\ 1 - x_{A3} &= (1 - x_{A2})(1 + k\bar{\tau}_n / 3)^{-1} = (1 + k\bar{\tau}_n / 3)^{-3}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Так как $x_{A3} = 0,9$, из приведенных уравнений находим, что $x_{A1} = 0,538$, $x_{A2} = 0,735$, $k\bar{\tau}_n / 3 = 1,15$.

Константа скорости реакции при 95 °С

$$k = k_\infty \exp(-E/RT_r) = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900 / 368) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Среднее время пребывания для всей системы реакторов

$$\bar{\tau}_n = 3 \cdot 1,15 / 1,92 \cdot 10^{-3} = 1800 \text{ с}.$$

Общий реакционный объем

$$V_r = v\bar{\tau}_n = 1800 \cdot 0,416 \cdot 10^{-3} = 0,75 \text{ м}^3$$

и распределяется между тремя реакторами поровну.

Температуру на входе в первый реактор T_0 с учетом адиабатического режима работы можно определить из уравнения теплового баланса (8.3):

$$v c_p \rho (T_{r1} - T_0) = V_{r1} k C_{A0} (1 - x_{A1}) M_A \Delta H_r,$$

откуда

$$T_0 = T_{r1} - \frac{V_{r1} \Delta H_r}{v c_p \rho} M_A k C_{A0} (1 - x_{A1}) =$$

$$= 95 - \frac{600 \cdot 1,67 \cdot 10^3 \cdot 0,38}{4,2 \cdot 10^{-6}} = 73,6^\circ\text{C}.$$

Необходимую поверхность теплообмена для второго и третьего реакторов найдем из уравнений тепловых балансов (V_r , T_r и $T_{\text{ст}}$ одинаковы для всех трех реакторов):

$$M_A V_{r2} k C_{A1} (1 - x_{A2}) \Delta H_r = \alpha_1 F_{12} (T_{r2} - T_{\text{ст}2}),$$

$$M_A V_{r3} k C_{A2} (1 - x_{A3}) \Delta H_r = \alpha_1 F_{13} (T_{r3} - T_{\text{ст}3}),$$

откуда $F_{12} = 0,19 \text{ м}^2$, $F_{13} = 0,09 \text{ м}^2$.

При условии

$$\Delta T_{\text{ад}} = -C_{A0} M_A \Delta H_r / c_p \rho = 39,9^\circ\text{C}$$

получим:

для первого реактора

$$x_{A1} \Delta T_{\text{ад}} = T_{r1} - T_0,$$

для второго реактора

$$(x_{A2} - x_{A1}) \Delta T_{\text{ад}} = \frac{\alpha_1 F_{12}}{v \rho c_p} (T_{r2} - T_{\text{ст}2}),$$

для третьего реактора

$$(x_{A3} - x_{A2}) \Delta T_{\text{ад}} = \frac{\alpha_1 F_{13}}{v \rho c_p} (T_{r3} - T_{\text{ст}3}).$$

Подставляя в уравнение тепловых балансов значения x_{A1} , x_{A2} , x_{A3} из уравнений материальных балансов (8.25), получим:

для первого реактора

$$\frac{k \bar{\tau}_n}{1 + k \bar{\tau}_n} = \frac{1}{\Delta T_{\text{ад}}} (T_{r1} - T_0),$$

для второго реактора

$$\frac{k \bar{\tau}_n}{1 + k \bar{\tau}_n} = \frac{1}{\Delta T_{\text{ад}} (1 - x_{A1})} \frac{\alpha_1 F_{12}}{v \rho c_p} (T_{r2} - T_{\text{ст}2}),$$

для третьего реактора

$$\frac{k \bar{\tau}_n}{1 + k \bar{\tau}_n} = \frac{1}{\Delta T_{\text{ад}} (1 - x_{A2})} \frac{\alpha_1 F_{13}}{v \rho c_p} (T_{r3} - T_{\text{ст}3}).$$

Полученную систему уравнений можно решить, построив графические зависимости правых и левых частей уравнений от рабочих температур T_{r1} , T_{r2} , T_{r3} соответственно. Левые части одинаковы: они выражены на рис. 8.6 кривой 1, построенной для $\bar{\tau}_n = 600 \text{ с}$ и $k = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T_r)$. После подстановки данных задачи правые части уравнений становятся равными соответственно

$$\frac{1}{39,9} (T_{r1} - 73,6), \frac{1}{18,4} [0,128 (T_{r2} - 20)] \text{ и } \frac{1}{8,6} [0,061 (T_{r3} - 20)].$$

Отвечающие им линии отвода тепла 2—4 также показаны на рис. 8.6, откуда очевидно, что все три реактора работают в устойчивом режиме.



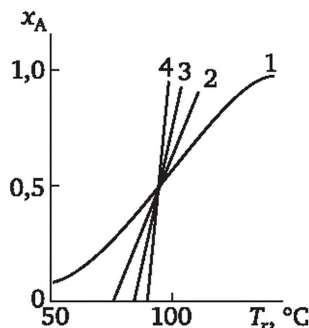


Рис. 8.6. Зависимость x_A от T_r

8.5. Определение параметров математической модели гидродинамики реакторов с мешалкой

Математическая модель позволяет определить условия, при которых будут достигаться наивысшая экономичность и эффективность процесса. Исследование математической модели можно разделить на две части: 1) экспериментальное исследование гидродинамики (статические и динамические характеристики) структуры потоков и 2) исследование массо- и теплообмена, определяющих конверсию химической реакции.

Для реакторов с плоскостными мешалками доминирующим является радиальный поток, который у стенок разбивается на два потока, величины которых зависят от высоты расположения лопастей (рис. 8.7).

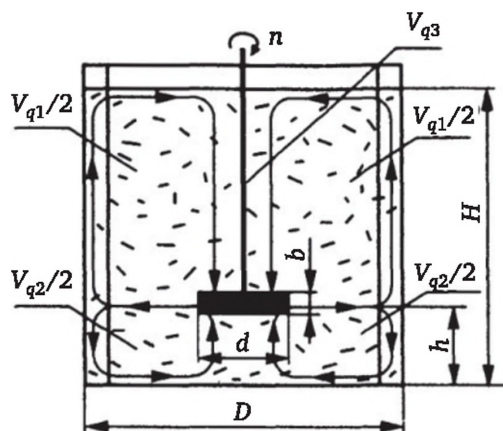


Рис. 8.7. Структура потоков в аппарате с лопастной мешалкой:

D — диаметр аппарата, см; H — уровень жидкости в аппарате, см; h — высота расположения мешалки, см; d — диаметр лопастей мешалки, см; b — ширина лопастей мешалки, см



Известно, что при интенсификации перемешивания над мешалкой происходит образование центральной воронки, что очень нежелательно. Для борьбы с этим явлением в реакционное пространство ставятся отражательные перегородки. Их следует устанавливать у стенок реактора, а ширину брать в пределах 0,06—0,12 диаметра D аппарата. Обычно достаточно в таких случаях установить четыре перегородки.

Из представленной на рис. 8.7 схемы потоков, полученной экспериментально, предложена двухконтурная циркуляционная модель, состоящая из двух циркуляционных зон (V_{q1}, V_{q2}) с переменным числом ячеек полного перемешивания, соединяющихся с зоной V_{q3} вокруг мешалки, представляющей ячейку полного перемешивания (рис. 8.8).

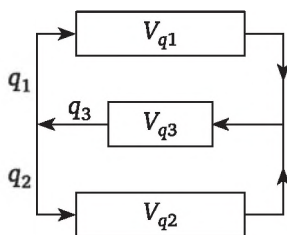


Рис. 8.8. Двухконтурная циркуляционная модель с переменной структурой (V_{qi} — объемы зон, м^3)

Объем зон в каждом контуре определяется положением мешалки и легко вычисляется по формулам

$$V_{q1} = \frac{\pi D^2}{4} (H - h) - \frac{V_{q3}}{2}, \quad (8.26)$$

$$V_{q2} = \frac{\pi D^2}{4} h - \frac{V_{q3}}{2}, \quad V_{q3} = \frac{\pi b}{12} (5D^2 + Dd + d^2). \quad (8.27)$$

Число ячеек в каждой зоне (m_1 — в верхней, m_2 — в нижней) находят из соотношения

$$\gamma = m_1 / m_2, \quad (8.28)$$

где $\gamma = 1, 2, 3, \dots$ — округленное до целого числа отношение объема большей зоны к объему меньшей.

При изменении положения мешалки модель будет трансформироваться согласно соотношениям

$$\begin{aligned} m_1 &= 1, \quad m_2 = \gamma, \quad \text{если } h/H > 0,5; \\ m_1 &= m_2 = 1, \quad \text{если } h/H = 0,5; \\ m_1 &= \gamma, \quad m_2 = 1, \quad \text{если } h/H < 0,5. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Основной поток q , создаваемый мешалкой, можно найти по формулам насосной производительности для лопастной мешалки:

$$q = q_1 + q_2 = \beta d^2 b n, \quad q_1 / q_2 = h / (H - h), \quad (8.30)$$

где β — коэффициент, зависящий от конструкции мешалки (для шестилопастной мешалки $\beta = 2,3$); n — число оборотов мешалки, об/мин; q_1 — поток в верхнем контуре, см³/мин; q_2 — поток в нижнем контуре, см³/мин.

Переменное число ячеек в большом циркуляционном контуре создает градиент концентраций, что и наблюдается в действительности, а меньший поток через больший объем аналогичен потоку через застойную зону. Таким образом, параметры модели находят из конструктивных особенностей аппарата.

Предлагается для моделирования проточных турбулентных систем с циркуляционными ячейечными моделями использование математического аппарата цепей Маркова, в основе которого лежит стохастический характер распределения вероятностей нахождения фиксированной частицы трассера в системе.

Для простоты рассмотрим конкретный случай получения динамических характеристик модели на ЦВМ, когда $h/H = 0,8$, вход вверху, а выход внизу (рис. 8.9).

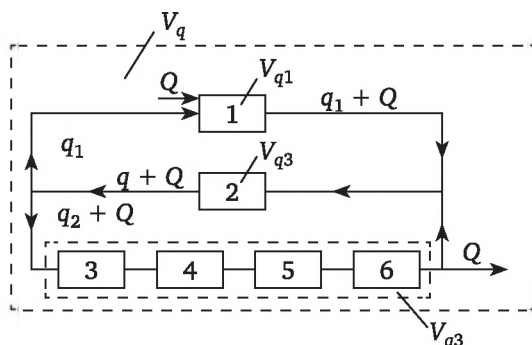


Рис. 8.9. Структурная схема модели для рассматриваемого примера

По формулам (8.26)—(8.30) находим объем зон и число ячеек в каждом контуре:

$$V_{q1} = 0,18V_q, \quad V_{q2} = 0,72V_q, \quad V_{q3} = 0,1V_q, \\ m_1 = 1, \quad m_2 = 4, \quad q_1 = 0,8q, \quad q_2 = 0,2q,$$

где V_q — объем реактора, см³.

За промежуток времени $\Delta\tau$ меченая частица в ячейке 1 может либо остаться в ней, либо перейти в ячейку 2. Из предположения экспоненциального закона распределения в каждой ячейке вероятности этих альтернатив соответственно составляют:

$$P_{11} = \exp\left(-\frac{q_1 + Q}{V_{q1}} \Delta\tau\right), \quad P_{12} = 1 - \exp\left(-\frac{q_1 + Q}{V_{q1}} \Delta\tau\right),$$

где Q — объемная скорость, см³/мин.

Вероятности перехода в другие ячейки равны нулю, т. е.

$$P_{13} = P_{14} = P_{15} = P_{16} = P_{17} = 0.$$

Символ M для системы из $(M - 1)$ ячеек присваивается выходу из системы, в данном случае $M = 7$. Меченая частица из ячейки 2 может перейти в ячейку 7 или 3 либо остаться в ячейке 2:

$$P_{22} = \exp\left(-\frac{q+Q}{V_{q3}}\Delta\tau\right), \quad P_{24} = P_{25} = P_{26} = P_{27} = 0,$$

$$P_{21} = \frac{q_1}{q+Q}\left[1 - \exp\left(-\frac{q+Q}{V_{q3}}\Delta\tau\right)\right], \quad P_{23} = \frac{q_2+Q}{q+Q}\left[1 - \exp\left(-\frac{q+Q}{V_{q3}}\Delta\tau\right)\right].$$

Подставляя полученные значения для объемов и потоков в выражения для вероятностей переходов и заменяя $\Delta\tau$ на безразмерное $\Delta\theta$ по формуле

$$\Delta\theta = \Delta\tau Q / V_q,$$

имеем

$$P_{11} = \exp\left(-\frac{0,8q/Q+1}{0,18}\Delta\theta\right), \quad P_{21} = \frac{0,8q/Q}{q/Q+1}\{1 - \exp[-10(q/Q+1)\Delta\theta]\}$$

и т. д.

Записывая выражения остальных вероятностных элементов аналогичным образом, получим матрицу вероятностных переходов для данного конкретного случая, где

$$x = \left(-\frac{0,8q/Q+1}{0,18}\Delta\theta\right), \quad y = [-10(q/Q+1)\Delta\theta], \quad z = \left(-\frac{0,2q/Q+1}{0,18}\Delta\theta\right).$$

Матрица вероятностных переходов имеет следующий вид:

$$P = \begin{vmatrix} e^x & (1-e^x) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{0,8q/Q}{q/Q+1}(1-e^y) & e^y & \frac{0,2q/Q+1}{q/Q+1}(1-e^y) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^z & (1-e^z) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^z & (1-e^z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^z & (1-e^z) & 0 \\ 0 & \frac{q/Q}{q/Q+5}(1-e^z) & 0 & 0 & 0 & e^z & \frac{5}{q/Q+5}(1-e^z) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

где элементы седьмой строки характеризуют вероятностную обстановку на выходе.

Меченая частица входит в ячейку 7, и в нулевой момент времени вероятность ее нахождения в других ячейках равна нулю. Тогда вектор первоначальных вероятностных состояний $S(0)$ запишется в виде



$$S(0) = [1000000].$$

Стохастическая матрица P вместе с начальным вероятностным распределением $S(0)$ вполне определяет состояние системы в любой момент времени через i переходов, которое можно найти из следующего алгоритма:

$$S(i + 1) = S(i)P.$$

Так, $S(1) = S(0)P$, $S(2) = S(1)P$ и т. д., где $S(0)$, $S(1)$, ..., $S(i)$ — векторы вероятностных состояний через время 0 , $\Delta\theta$, $2\Delta\theta$, ..., $i\Delta\theta$.

Таким образом, имеем типичную задачу из процессов Маркова — случайного блуждания «с поглощающим экраном».

Вектор $S(i)$ будет содержать всю информацию о распределении времени пребывания частиц в системе. Координата $s_m(i)$ вектора характеризует распределение времени пребывания в m -й ячейке, а $s_m(i)\Delta\tau$ — вероятность того, что частица будет находиться в m -й ячейке в промежутке времени между $(i - 1)\Delta\tau$ и $i\Delta\tau$, т. е. является откликом m -й ячейки на импульсное возмущение. Координата $s_m(i)$, а в нашем конкретном случае $s_7(i)$, определяющая вероятность выхода частицы из системы за время $i\Delta\tau$, является интегральной оценкой распределения времени пребывания частиц для всей системы, состоящей из нескольких ячеек, т. е. откликом системы на ступенчатое возмущение. Следовательно, можно записать

$$s_7(i) = \sum_{i=0}^i s_6(i)\Delta\tau.$$

Итак, с использованием дискретного вероятностного метода моделирования можно выяснить гидродинамическую обстановку во всех точках турбулентной системы, которая описывается ячейечной циркуляционной моделью, т. е. получить гидродинамические характеристики модели и их вероятностные оценки, такие как среднее время пребывания $\bar{\tau}$, размерная и безразмерная дисперсии (σ_τ^2 , σ_θ^2), функция интенсивности $\lambda(\theta)$ и др.

Аналитически трудно получить уравнения для расчета степени превращения в случае нелинейных реакций, осуществляемых в системах, которые описываются сложными комбинированными и циркуляционными моделями.

С использованием же дискретного вероятностного метода моделирования, когда возможен учет изменения концентрации во всех ячейках модели, удастся рассчитывать нелинейные химические реакции, зная кинетическое уравнение реакции и рассматривая каждую ячейку системы как периодически действующий на время $\Delta\tau$ реактор полного перемешивания на микроуровне:

реакция первого порядка

$$C_{\text{вых}} / C_{\text{вх}} = \exp(-k\Delta\tau) = \exp(-k\bar{\tau}\Delta\theta),$$

реакция второго порядка



$$\frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} = \frac{1}{1 + C_{\text{вх}} k \Delta \tau} = \frac{1}{1 + C_{\text{вх}} k \bar{\tau} \Delta \theta},$$

реакция n -го порядка:

$$C_{\text{вых}} / C_{\text{вх}} = [1 + (n-1) C_{\text{вх}}^{n-1} k \bar{\tau} \Delta \theta]^{1/(1-n)},$$

где k — константа скорости реакции; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ — соответственно входная и выходная концентрации в реакторе; $\Delta \theta = \Delta \tau / \bar{\tau}$ — безразмерное время.

8.6. Лабораторная работа по исследованию гидродинамики реактора и каскада реакторов с мешалками

Цель работы. Исследовать гидродинамику в реакторах с вертикальными перегородками и плоскостными мешалками при различных вариантах их использования. Получить экспериментальные кривые отклика и их вероятностные оценки для сравнения с теоретическими. Определить параметры математической модели (см. параграф 8.5).

Описание установки

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 8.10.

Каскад реакторов состоит из трех цилиндрических стеклянных аппаратов 9 с плоскими стальными днищами и крышками, которые скреплены между собой шпильками. Диаметр каждого аппарата составляет 16,0 см, а высота $H = 25,0$ см. Каждый аппарат снабжен змеевиком, изготовленным из нержавеющей стали. Для предотвращения нежелательного воронкообразования в аппаратах установлены вертикальные отражательные перегородки шириной 20 мм. Число перегородок в каждом аппарате равно четырем.

Переток из одного реактора в другой осуществляется за счет гидростатического напора, так как реакторы расположены на различной высоте. Уровень в аппарате регулируется высотой перелива жидкости через переливное устройство, а регистрируется при помощи обычного стеклянного уровнемера 12. Концентрация и температура на выходе из каждого реактора замеряются при помощи концентрационных ячеек 14 переменного тока и голых термпар 13 типа «ХК» и регистрируются электронными мостами и потенциометрами. Для установления нужных пределов измерения моста используются три магазина сопротивления.

В реакторах применяются четырехлопастные мешалки, которые приводятся в действие при помощи электродвигателей 10, обеспечивающих плавную регулировку числа оборотов. Включение общего питания электродвигателей для мешалок осуществляется при помощи двухпозиционного переключателя, который расположен на щите установки, а включение каждого в отдельности — при помощи кнопок, расположенных у каждого реактора.



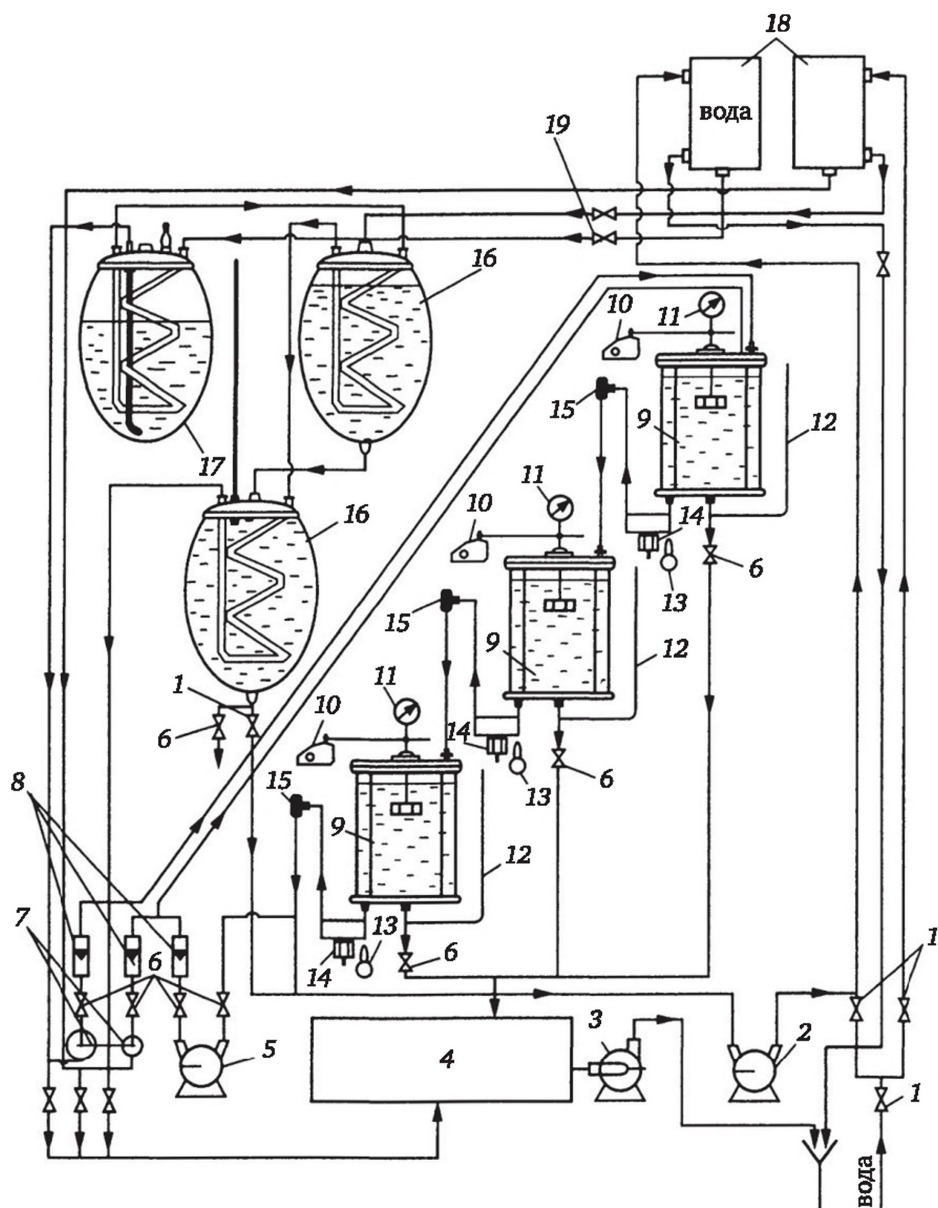


Рис. 8.10. Принципиальная схема установки:

- 1 — вентили; 2 — насос вихревой ВСК-1М; 3 — насос центробежный S-25;
 4 — резервуар для слива продуктов; 5 — насос для создания рецикла;
 6 — зажимы лабораторные; 7 — кран трехходовой; 8 — ротаметры
 стеклянные РС-3; 9 — реакторы с лопастными мешалками и перегородками;
 10 — электродвигатели для мешалок с плавной регулировкой числа оборотов;
 11 — тахометры; 12 — стеклянные уровнемеры; 13 — термодатчики голые ХК;
 14 — концентрационные ячейки; 15 — тройники для обеспечения перелива
 жидкости; 16 — теплообменники со змеевиками; 17 — емкость; 18 — напорные
 емкости; 19 — вентиль



Для постоянства расходов потоков через каскад реакторов используются два напорных бака 18, которые можно соединить с линией водопровода при помощи запорных вентилей 1.

Для обеспечения изотермических условий в некоторых экспериментах используются два стеклянных теплообменника 16 со змеевиками, соединенных последовательно; причем через змеевики протекает поток воды постоянного расхода из левого напорного бака 18, предварительно проходя через змеевик стеклянного сосуда 17, который расположен на верхнем этаже установки и предназначен для приготовления раствора одного из реагентов и хранения его в течение эксперимента. Приготовленный раствор другого реагента находится в этих двух теплообменниках 16 и при помощи вихревого насоса 2 может непрерывно циркулировать в замкнутом контуре: правый напорный бак 18 → теплообменники 16 → насос 2 → правый напорный бак 18. Емкость каждого из трех сосудов составляет 50 л. Включение и выключение насоса 2 осуществляется при помощи кнопки магнитного пускателя, которая находится на щите установки.

Потоки реагентов и воды подаются на вход верхнего реактора через ротаметры 8. Переключением трехходовых кранов 7, установленных перед ротаметрами, можно скачкообразно изменять концентрацию реагентов, подавая на вход реактора воду вместо реагентов, и наоборот.

При помощи насоса 5 можно организовать рециркуляцию части потока, выходящего из последнего реактора. Расход рециркулирующего потока регистрируется ротаметром 8.

Почти все соединительные магистральные линии установки — из резинового шланга. Подача жидкости регулируется при помощи лабораторных зажимов 6.

Предусмотрена возможность слива содержимого реакторов и теплообменников в резервуар 4, расположенный внизу установки. Периодически его содержимое перекачивается насосом 3 в канализационную сеть.

Пуск установки

1. Перед началом экспериментальных исследований проверить качество соединительных шланговых линий и работу аварийного центробежного насоса.

2. Для приготовления раствора реагента, который будет храниться в двух нижних емкостях 16, открыть правый вентиль 1 на линии подачи воды из водопровода и подать нужное количество воды, которое регистрируется по уровню в емкостях, имеющих градуировочные шкалы.

3. При помощи пусковой кнопки подать 220 В на щит установки и включить для прогрева электронные приборы.

4. Открыть левый вентиль на линии подачи воды из водопровода в змеевики теплообменных емкостей и установить этим вентилем нормальный сброс воды в канализацию из левого напорного бака.



5. Для обеспечения циркуляции раствора реагента включить вихревой насос 2, затем при помощи трехходовых кранов 7 соединить входную магистраль реакторов с линией подачи воды из левого напорного бака 18 и открыть зажимы 6 для наполнения реакторов водой. При помощи этих зажимов установить требуемые расходы через ротаметры; по высоте перелива через переливные устройства 15 установить требуемые уровни в реакторах.

6. Если этого требует эксперимент, подать подогретую до определенной температуры в термостате воду в змеевики реакторов.

7. Включить мешалки и по показаниям тахометров 11, плавно поворачивая движки реостатов электродвигателей, установить требуемую скорость вращения мешалок.

8. После достижения устойчивых температурных режимов в реакторах и теплообменниках, что фиксируется электронным потенциометром и стеклянным эталонным термометром, проверить наличие воздушных пузырей в концентрационных ячейках 14 и, если они есть, устранить их.

9. Установить при помощи магазинов сопротивлений показания электронного моста на требуемом концентрационном уровне.

10. Приступить к выполнению эксперимента.

Аварийное выключение оборудования и противопожарные меры

1. Перекрыть вентиль 1 на магистрали подачи воды на установку.

2. Выключить общее электропитание установки.

3. В случае повреждения коммуникационных и соединительных линий необходимо выполнить п. 1 и 2; открыть зажимы 6 для слива содержимого реакторов в резервуар 4.

4. В случае переполнения резервуара для слива продуктов включить центробежный насос 3.

5. При возникновении ситуаций, опасных в пожарном отношении, необходимо:

а) выключить общий электрорубильник лаборатории;

б) принять соответствующие меры к ликвидации возникшего очага пожара.

При работе на установке запрещается:

1) оставлять установку в рабочем состоянии без надзора;

2) производить механические работы на установке во избежание вывода из строя стеклянного оборудования.

6. При работе с легковоспламеняющимися реагентами запрещается:

а) курить в лаборатории;

б) работать с электронагревательными приборами вблизи установки;

в) выполнять работы с применением открытого пламени вблизи установки;

г) хранить вблизи установки химикаты, которые могут также явиться причиной пожара.



Методика исследования

При исследовании гидродинамики реактора с лопастной мешалкой в качестве типового возмущающего воздействия было выбрано ступенчатое изменение концентрации трассера, т. е. снятие F -кривых распределения, поскольку F -эксперимент по ряду соображений является более точным, чем более доступный C -эксперимент.

В качестве трассера при определении гидродинамических характеристик реактора и каскада реакторов используется раствор поваренной соли в воде (0,1 г NaCl в 1 г воды). Анализ концентрации трассера на выходе из реактора проводится автоматически; электропроводность между электродами концентрационной ячейки фиксируется электронным автоматическим мостом, который имеет линейную характеристику в заданном пределе изменения концентрации.

Порядок выполнения эксперимента

1. Установить необходимый диаметр мешалки на определенной высоте от дна реактора в соответствии с табл. 8.3.

Таблица 8.3

Параметры	Обозначение (единицы измерения)	Числовые значения
Уровень	H (см)	16,0; 20,0; 24,0
Диаметр мешалки	d (см)	3,5; 5,5; 7,5
Число оборотов мешалки	n (об/мин)	10—600
Положение мешалки	h/H	0,2; 0,5; 0,8
Взаимное расположение входа и выхода	Различные варианты	

2. Проверить качество соединительных линий, перекрыть зажимы, расположенные перед ротаметрами, а также зажимы, при помощи которых осуществляется слив содержимого реакторов и теплообменников в резервуар.

3. Приготовить раствор поваренной соли заданной концентрации (открыть правый вентиль 1 для подачи определенного количества воды в теплообменники, после чего закрыть вентиль и растворить определенное количество реактива).

4. Подать напряжение на щит установки и включить для прогрева-ния электронные приборы.

5. Открыть вентиль 19 на линии водопровода для подачи воды из левого напорного бака в змеевики теплообменников.

6. Включить вихревой насос 2 для обеспечения циркуляции раствора трассера через теплообменники.

7. Соединить при помощи трехходового крана 7 входную магистраль реакторов с линией подачи воды через змеевики теплообменников и открыть зажимы 6 для заполнения реакторов водой.



8. Установить при помощи зажимов необходимые расходы воды через ротаметры, для данного режима по высоте перелива через переливные устройства 15 установить необходимые уровни в реакторах.

9. Включить мешалки и по показателям тахометров 11 установить требуемую скорость вращения (см. табл. 8.3).

10. Устранить воздушные пузыри в концентрационных ячейках, дожидаться установления устойчивых температурных режимов в реакторах.

11. Установить при помощи магазинов сопротивлений показания электронного моста на требуемом концентрационном уровне.

12. Быстро переключить трехходовой кран 7 на линию подачи раствора трассера в реакторы.

13. Отметить на диаграммной бумаге самописцев момент скачка, температурные уровни в реакторах.

14. В ходе эксперимента следить за показаниями приборов для поддержания данного режима и не допускать скопления воздушных пузырей в концентрационных ячейках 14.

Примечание. Для обеспечения рециркуляции части выходящего из последнего реактора потока после выполнения п. 7 необходимо открыть зажим на линии рециркуляции и включить рециркуляционный насос 5.

Выключение установки

1. Выключить электронные приборы, вихревой 2 и рециркуляционный 5 насосы, приводы мешалок 10 и отключить электропитание щита установки.

2. Слить жидкость из реакторов и теплообменников и промыть их водой, перекрыть зажимы на входной магистрали реакторов.

3. Закрыть вентиль 1 на линии подачи воды и при помощи центробежного насоса 3 слить содержимое резервуара 4 в канализацию.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Экспериментально полученные кривые распределения, зафиксированные на диаграммной бумаге самописца, необходимо скорректировать, а затем построить в приведенных координатах $[1 - F(\theta)] - \theta$, определив соответствующие масштабы по обеим осям.

Вероятностные оценки кривых распределения рассчитываются приближенным способом по методу трапеций по следующим формулам: среднее время пребывания

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} [1 - F(\tau)] d\tau \approx \frac{\Delta\tau}{2} \sum_{i=1}^{i+1} [(1 - F_i) + (1 - F_{i+1})],$$

дисперсия

$$\sigma_{\tau}^2 = 2 \int_0^{\infty} \tau [1 - F(\tau)] d\tau \approx \frac{\Delta\tau}{2} \sum_{i=1}^{i+1} [(1 - F_i) + (1 - F_{i+1})] (\tau_i + \tau_{i+1}) - \bar{\tau}^2,$$

безразмерная дисперсия

$$\sigma_{\theta}^2 = \sigma_{\tau}^2 / \bar{\tau}^2.$$



Форма отчетности

Отчет по работе должен содержать:

1. Принципиальную схему и краткое описание лабораторной установки.
2. Описание методики экспериментов и экспериментальные данные.
3. Резюме о модели реактора с мешалкой и ее решении вероятностным методом, формулы для расчета параметров модели.
4. Расчеты параметров модели в соответствии с конструктивным оформлением экспериментов.
5. Сравнение экспериментальных данных с расчетными.
6. Выводы.

8.7. Лабораторная работа по установлению адекватности математической модели эксперименту с химической реакцией

Цель работы. Провести необратимую химическую реакцию второго порядка при изотермических условиях с целью выявления влияния степени перемешивания на степень превращения и сравнить экспериментально установленную степень превращения с рассчитанной теоретически по модели.

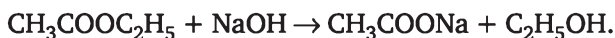
Описание, пуск и выключение установки

Приведены в параграфе 8.6.

Методика исследования

При проведении химических реакций в реакторе и каскаде реакторов в зависимости от физико-химических свойств реагентов и продуктов возможны различные способы анализа концентрации. Так, при проведении реакции I порядка гидролиза сахарозы можно использовать изменение угла поляризации раствора сахарозы в зависимости от концентрации.

В случае реакции II порядка разложения уксусно-этилового эфира щелочью можно автоматически анализировать концентрацию, как и в случае исследования гидродинамики реакции



Поскольку в этой реакции получают слабые электролиты за счет расходования сильного электролита NaOH, можно фиксировать ход реакции по изменению концентрации ионов OH^- .

Порядок выполнения эксперимента

Здесь необходимо в той же последовательности выполнить все подпункты работы в параграфе 8.6, за исключением п. 3 — в данной работе он означает следующее:



а) приготовить раствор заданной концентрации одного реагента (эфира) в воде (открыть правый вентиль 1 на линии водопровода для подачи определенного количества воды в теплообменники, после чего закрыть вентиль и растворить определенное количество реактива);

б) приготовить раствор заданной концентрации другого реагента (щелочи) в воде (залить в верхнюю емкость определенное количество воды и растворить необходимое количество NaOH). Кроме того, необходимо включить термостат и в змеевики реакторов подавать подогретую в термостате до определенной температуры воду для поддержания изотермических условий.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Экспериментально полученные на диаграмме динамические характеристики реактора с учетом химического взаимодействия необходимо скорректировать, а затем построить в приведенных координатах $C_{\text{вых}}/C_{\text{вх}} - \theta$, определив соответствующие масштабы по обеим осям, и сравнить с расчетными данными (см. параграф 8.5).

Форма отчетности аналогична приведенной в параграфе 8.6.

8.8. Определение параметров математических моделей противоточных барботажных реакторов с мешалкой

В настоящее время широкое применение в химической промышленности получили газожидкостные барботажные реакторы, в которых проводят процессы окисления, гидрирования, хлорирования, ацилирования и др.

На характер протекания барботажа газа через жидкость влияют размеры аппарата, физические параметры фаз, расходы фаз, мощность, расходуемая на перемешивание.

С практической точки зрения целесообразно для изучения зависимостей, характеризующих процесс, применять математическое моделирование, в котором сочетаются теоретический и эмпирический подходы к изучаемой проблеме. На основании теоретических предпосылок или исходя из физической сущности процесса выбирается структура модели, позволяющая описать гидродинамику обеих фаз. Параметры модели определяют экспериментально в различных режимах работы реактора. Модель процесса позволяет провести расчет реактора в проектной стадии, оптимизировать процессы в реакторах, создать систему автоматического управления процессом.

Применяемые в настоящее время полые барботажные реакторы по своим гидродинамическим характеристикам близки к аппаратам полного перемешивания, которые выгодно использовать лишь в некоторых случаях (например, когда продукт реакции является ее катализатором). В большинстве случаев полые реакторы являются сравнительно малоэффективными аппаратами из-за продольного перемешивания



в них. Поэтому значительный практический интерес представляет поиск способов снижения этого нежелательного явления. Одним из таких способов является секционирование аппаратов, что дает положительные результаты для аппаратов с псевдоожиженным слоем и проточных барботажных аппаратов.

Гидродинамика жидкой фазы полого противоточного барботажного реактора достаточно хорошо описывается диффузионной моделью. Уравнение диффузионной модели, составленное исходя из материального баланса элемента слоя (рис. 8.11), имеет вид

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \tau},$$

с граничными условиями

$$D_L \frac{\partial c}{\partial x} - wc = 0 \text{ при } x = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \text{ при } x = L,$$

где D_L — коэффициент продольной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; w — скорость жидкой фазы, $\text{м}/\text{с}$; c — концентрация трассера, $\text{г}/\text{л}$; x — пространственная координата, м ; τ — временная координата, с .

В безразмерной форме уравнение примет вид

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \xi^2} - \text{Pe} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \xi} = \frac{\partial \bar{C}}{\partial \theta},$$

где $\text{Pe} = wL/D_L$ — параметр Пекле, характеризующий продольную диффузию в реакторе; $\bar{C} = c/c_0$ — концентрация трассера, отнесенная ко входной концентрации трассера c_0 , безразмерная, $\xi = x/L$ — пространственная координата, отнесенная к длине реактора L , безразмерная; $\theta = \tau/\bar{\tau}$ — временная координата, отнесенная к среднему времени пребывания фазы в реакторе $\bar{\tau}$, безразмерная.

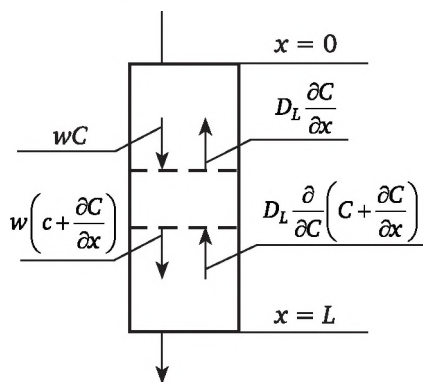


Рис. 8.11. Структура потоков в противоточных барботажных реакторах с мешалкой в соответствии с диффузионной моделью

Параметрами этой модели являются коэффициент продольного перемешивания D_L и скорость фазы w , которые определяют экспериментально.



Для противоточного секционированного барботажного реактора гидродинамика жидкой фазы хорошо описывается ячеечной моделью с обратным потоком. Структурная схема модели представлена на рис. 8.12, а уравнения модели, составленные исходя из материального баланса каждой ячейки, имеют вид

$$d(V_1 C_1) / d\tau = v C_0 + \alpha v C_2 - (1 + \alpha) v C_1,$$

$$d(V_i C_i) / d\tau = (1 + \alpha) v C_{i-1} + \alpha v C_{i+1} - (1 + 2\alpha) v C_i, \quad i = 2, \dots, n-1$$

$$d(V_n C_n) / d\tau = (1 + \alpha) v C_{n-1} - (1 + \alpha) v C_n,$$

где V_i, V_n — объемы фаз в i -й и n -й ячейках, м^3 ; C_i, C_n — концентрации фаз в i -й и n -й ячейках, мол. доли; α — величина обратного потока; τ — время, с; v — объемная скорость фазы, $\text{м}^3/\text{с}$.

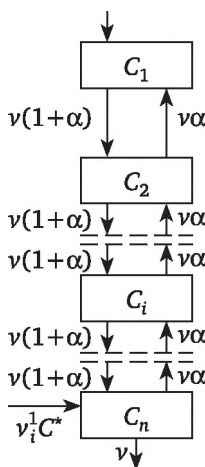


Рис. 8.12. Структурная схема ячеечной модели с обратным потоком

Параметрами этой модели являются число ячеек n , которое, как правило, задают исходя из физических соображений; величина обратного потока α и скорость фазы v ; их определяют экспериментально.

8.9. Лабораторная работа по определению параметров модели по C - или F -кривой

Цель работы. Определение параметров моделей полого и секционированного барботажного реакторов с мешалкой в различных режимах работы.

Описание установки

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 8.13. Жидкость подается из бака 2 центробежным насосом 1 через напорный



бак 21 в верхнюю часть барботажного реактора 19. Расход жидкости регулируется вентилем 3 и измеряется ротаметром 4. Воздух подается в нижнюю часть реактора воздуходувкой 8 типа РГН-95. Расход воздуха регулируется вентилем 9 и измеряется диафрагмой 11, работающей в комплекте с U-образным дифманометром. Слив воды осуществляется через утку 5; уровень газожидкостной смеси в реакторе поддерживается постоянным. Трассер жидкой фазы подается из бака 14 центробежным насосом 15 через напорный бак 17 в верхнюю часть реактора, расход его измеряется ротаметром 12 и регулируется вентилем 13. Концентрация трассера на выходе из реактора измеряется кондуктометрической ячейкой, работающей в комплекте с самопишущим электронным мостом. Во избежание попадания пузырьков воздуха в ячейку жидкость в нее подается через гидрозатвор 6; расход жидкости регулируется вентилем 7.

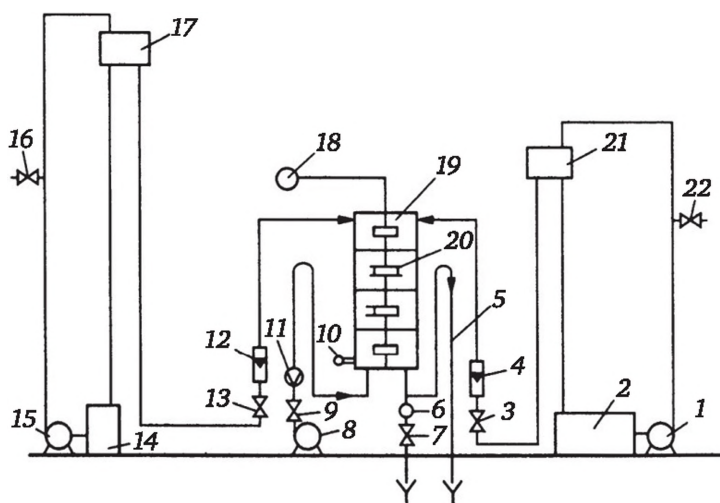


Рис. 8.13. Схема экспериментальной установки с секционированным барботажным реактором (пояснения в тексте)

Температура жидкости в реакторе измеряется термометром сопротивления 10, работающим в комплекте с самопишущим электронным мостом.

Перемешивание содержимого реактора осуществляется лопастной мешалкой 20, которая приводится во вращение от двигателя переменного тока 18. Для изменения числа оборотов от 80 до 900 об/мин применяется двухступенчатый редуктор.

Реактор 19 состоит из четырех секций, диаметр каждой секции 15 см, высота ее — 30 см. Секционная конструкция аппарата предпочтительнее цельной, так как позволяет при помощи перегородок, устанавливаемых между фланцами, менять гидродинамику.

Заполнение баков 2 и 14 осуществляется из водопроводной линии при открывании вентилей 16 и 22.

Пуск установки

1. Включить питание приборов.
2. Открыть вентили 16 и 22, заполнить водой баки 2 и 14, закрыть вентили 16 и 22.
3. Приготовить в баке раствор NaCl (0,1 г/л).
4. Установить на заданной высоте утку 5.
5. Включить насос 1, заполнить водой реактор 19, в дальнейшем поддерживать расход воды на заданном уровне вентилем 3.
6. Открыть вентиль 9, включить воздухоудвку 8, в дальнейшем поддерживать расход воздуха на заданном уровне.
7. Установить на редукторе требуемое положение, включить электродвигатель 18.
8. После 2—5-минутной выдержки, в течение которой установится режим работы реактора, открыть вентиль 13, включить насос 15 и установить требуемый расход трассера.

Выключение установки

1. Отключить питание воздухоудвки 8, закрыть вентиль 9.
2. Отключить питание электродвигателя 18.
3. Отключить питание насосов 1 и 75, закрыть вентили 3 и 13.
4. Отключить питание приборов.

В аварийной ситуации

1. Отключить питание воздухоудвки 8.
2. Закрыть вентили 3 и 13, отключить питание насосов 7 и 75.

Методика исследования

Параметры модели определяют при нанесении на вход аппарата ступенчатого или импульсного возмущения по концентрации трассера и фиксации вызванного этим изменения концентрации трассера на выходе из аппарата.

Порядок выполнения эксперимента

1. Установить в реакторе стационарный режим с заданными расходами фаз и числом оборотов мешалки, которые приведены в табл. 8.4.
2. На вход реактора подается возмущение трассером (раствор NaCl) в виде ступеньки, момент ввода фиксируется всплеском линии самописца.
3. Выходная кривая снимается до того момента, когда перо самописца выйдет на шкале на прямую линию.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Обычно определение параметров модели производится исходя из первого и второго моментов кривой распределения.

Для диффузионной модели (см. рис. 8.11) аналитически была получена зависимость между вторым центральным моментом кривой рас-



пределения и критерием Пекле, характеризующим степень продольной диффузии:

$$\sigma_0^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} [1 - \exp(-Pe)],$$

где σ_0^2 — второй центральный момент кривой распределения $C(\tau)$. Эта зависимость представлена на рис. 8.14.

Таблица 8.4

Расход жидкости L , л/ч	Расход газа G , м ³ /ч	Число оборотов мешалки n , об/мин	Расход жидкости L , л/ч	Расход газа G , м ³ /ч	Число оборотов мешалки n , об/мин
200	5	80	100	5	80
		800			800
	10	80		10	80
		800			800
	20	80		20	80
		800			800

По экспериментальной кривой $C(\tau)$ приближенным методом (при аппроксимации нелинейной кривой $C(\tau)$ кусочно-линейной функцией), как показано на рис. 8.15, на ЭВМ находят значения нулевого M_0 , первого M_1 и второго M_2 начальных моментов кривой распределения.

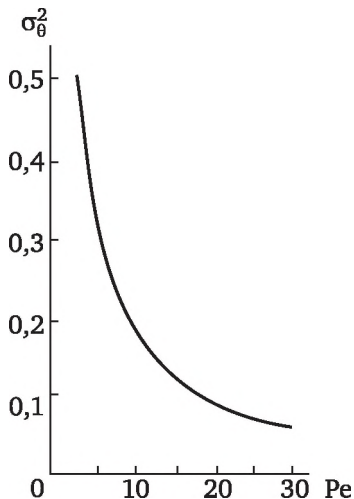


Рис. 8.14. Графическое представление зависимости $Pe = f(\sigma^2)$

Из графика рис. 8.14 по найденному из экспериментальной кривой значению σ_0^2 определяют Pe , из которого может быть получено значение коэффициента продольного перемешивания D_L :

$$D_L = wL / Pe.$$



Значение скорости фазы w определяют по формуле

$$w = L / \bar{\tau} = LM_0 / M_1. \quad (8.31)$$

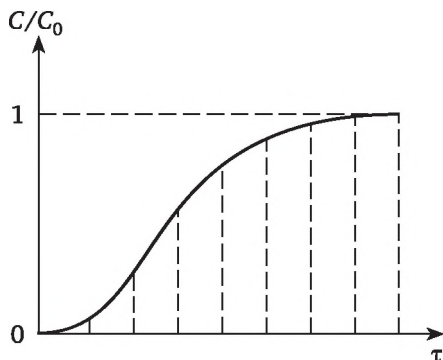


Рис. 8.15. Аппроксимация кривой отклика кусочно-линейной функцией

Для ячеечной модели (см. рис. 8.12) с обратным потоком получены следующие зависимости параметров этой модели от центральных моментов кривой распределения:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{\gamma^{n-1}} \frac{1}{n^2} \sum_{k=0}^{n-2} \gamma^k \alpha^{n-2-k} C_{k+2}^2,$$

где $\gamma = \alpha + 1$; n — число ячеек; C_{k+2}^2 — число сочетаний из $(k + 2)$ по 2.

Графики зависимостей $\alpha = f(\sigma_0^2)$ приведены на рис. 8.16. Экспериментальную кривую распределения обрабатывают по методике, описанной выше. По найденному из экспериментальной кривой значению σ_0^2 получают значение α .

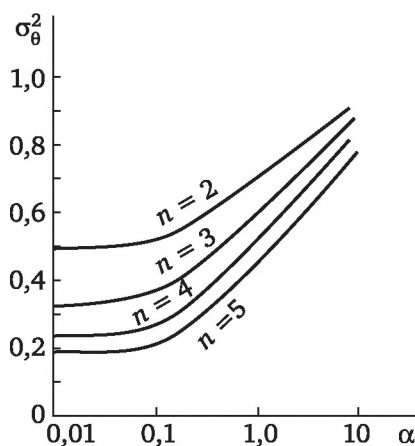


Рис. 8.16. График зависимости $\alpha = f(\sigma_0^2)$ для $n = 2, 3, 4$ и 5

Скорость фазы w может быть определена по формуле (8.31).



Форма отчетности

1. Нарисовать принципиальную схему той части установки и приборов, которая используется в соответствии с заданием.
2. Описать методику проведения эксперимента и методику обработки результатов.
3. Занести в журнал результаты эксперимента.
4. Обобщить результаты экспериментального исследования.

8.10. Лабораторная работа по определению параметров модели барботажного секционированного реактора методом установившегося состояния

Методика исследования

Определение параметров модели проводится стационарным методом, суть которого видна на рис. 8.12. Трассер подается в точку вблизи выхода фазы ($v'C^*$), его распространение вверх (против движения фазы) может осуществляться лишь за счет обратного потока.

Из полученного градиента концентрации трассера по высоте аппарата можно определить параметры модели.

Порядок выполнения эксперимента

1. Установить в реакторе стационарный режим, характеризуемый заданными расходами фаз и чисел оборотов мешалки, приведенными в табл. 8.4.
2. Ввести трассер (водный раствор NaCl) в нижнюю часть реактора.
3. По достижении стационарного состояния распределения трассера по высоте реактора (о чем свидетельствует выход пера самописца на прямую линию) в измерительную кондуктометрическую ячейку последовательно подавать пробы жидкости из различных точек по высоте реактора; вторичный прибор фиксирует градиент концентраций по высоте реактора.

Анализ и обработка результатов эксперимента

Параметры модели определяют исходя из снятого профиля концентрации трассера по высоте аппарата. Уравнения модели, записанные исходя из материального баланса для каждой ячейки в стационарном состоянии (см. рис. 8.12), имеют следующий вид:

$$v'C^* + v(1 + \alpha)C_{n-1} - v(1 + \alpha)C_n = 0,$$

.....

$$v(1 + \alpha)C_{i-1} + \alpha C_{i+1} - v(1 + 2\alpha)C_i = 0 \quad (i = 2, \dots, n-1),$$

.....

$$\alpha C_2 - v(1 + 2\alpha)C_1 = 0.$$



Из этих уравнений параметры модели можно определить по формулам

$$\alpha = \frac{C_i - C_{i-1}}{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}} \quad (i = 2, \dots, n-1),$$

$$\alpha = \frac{C_1}{C_{i+1} - C_i} \quad (i = 1), \quad \alpha = \frac{\nu' / \nu C^* - C_n - C_{n-1}}{C_n - C_{n-1}}.$$

К сожалению, результаты, получаемые по этим формулам, очень чувствительны к погрешности измерения концентрации трассера, так как разность $(C_{i+1} - C_i)$ невелика; расхождения, получаемые при расчете α по отдельным ячейкам, достигают 30 %.

Более устойчивы результаты, получаемые по формуле

$$\alpha = \frac{1}{[(C_s / C_k)^{1/(s-k)} - 1]} \quad (s > k),$$

где C_s и C_k — концентрации трассера на ступенях s и k , г/см³.

8.11. Общая характеристика гетерогенных газофазных каталитических процессов и реакторов

В рассматриваемых в настоящей главе каталитических реакторах исходные вещества и продукты находятся в паро(газо)фазном состоянии, катализатор — в виде слоя твердых неподвижных частиц — таблеток, гранул, зерен и т. п., через который пропускается поток реагентов.

Классификация гетерогенных газофазных каталитических процессов (табл. 8.5) возможна на простые и сложные реакции, обратимые — необратимые, по областям протекания процесса на зерне и по временным характеристикам.

Таблица 8.5

Классификация гетерогенных газофазных каталитических процессов

Признак классификации	Процессы	
Число протекающих реакций и их схема	Единственная реакция (простая схема)	
	Несколько реакций (сложная схема)	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; text-align: left;"> параллельные последовательные смешанная схема </div> </div>
Характер протекающих реакций	Обратимые Необратимые Общий случай (для сложных схем)	
Тепловой эффект реакции	Экзотермические Эндотермические Общий случай (для сложных схем)	



Признак классификации	Процессы
Область протекания	Кинетическая Переходная область Внутридиффузионная Переходная область Внешнедиффузионная
Стационарность	Стационарный процесс С изменяющейся активностью катализатора

Классификация реакторов (табл. 8.6) основана на признаках, характеризующих способ проведения каталитических процессов, технологические схемы реакторов и состояние катализатора.

Таблица 8.6

Классификация реакторов для гетерогенных газофазных каталитических процессов

Признак классификации		Реакторы	
Катализатор	Состояние	Неподвижный Движущийся Взвешенный	
	Стационарность	Стационарная активность Быстроменяющаяся активность	
Тепловая схема реактора	Способ теплообмена	Адиабатический Комбинированный Непрерывный отвод тепла Комбинированный Промежуточный отвод тепла	
	Тип теплообменника	Поверхность Теплообменник смешения	
	Теплоноситель	Посторонний Реакционная смесь Катализатор	{ исходного состава другого состава
Временные характеристики работы реактора		Периодический Непрерывный	

Основные технологические схемы реакторов приведены на рис. 8.17.



Состояние катализатора	Способ теплообмена	Без теплоносителя	Теплоноситель		
			посторонний	комбинированный	реакционный газ
Неподвижный слой катализатора	адиабатический				
	внутренний				
	промежуточный				
	комбинированный				
Псевдоподвижный слой катализатора					
		Регенерация катализатора	Подогрев катализатора		

Рис. 8.17. Основные технологические схемы гетерогенно-каталитических газофазных реакторов (P — реакционный газ, Π — продукты реакции, Γ — дополнительный газовый поток, X — хладагент, T — теплоноситель, K — катализатор)

8.11.1. Математические модели реакторов с неподвижным слоем катализатора

Под математической моделью реактора понимают систему уравнений, позволяющих рассчитать в реакторе изменение концентрации, температуры и давления.

Двухпараметрическая диффузионная модель

В этой модели учитывается перенос веществ и тепла в продольном (l) и радиальном (r) направлениях, поэтому модель характеризуется коэф-



коэффициентами продольной (D_L) и радиальной (D_R) диффузии и теплопроводности (соответственно λ_L , λ_R).

При этом вводятся следующие допущения:

- 1) имеется цилиндрическая симметрия;
- 2) профиль скорости плоский;
- 3) параметры D_L , D_R , λ_L , λ_R не зависят от расстояний от оси (r) и входа (l), а также от температуры;
- 4) перепад давления в слое незначителен.

Составим материальный баланс по компоненту i для стационарного режима:

$$D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} + D_R \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - v \frac{\partial C_i}{\partial l} + w_i = 0. \quad (8.32)$$

Уравнение теплового баланса:

$$L_L \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_R \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - v c_p \frac{\partial T}{\partial l} + \Sigma \Delta H_j w_j = 0. \quad (8.33)$$

Для решения уравнений (8.32) и (8.33) необходимо задать по четыре граничных условия для каждого.

Граничные условия

1. На входе в слой катализатора продольный поток вещества и продольный поток тепла составляют, соответственно,

$$\left(v C_i - D_L \frac{\partial C_i}{\partial l} \right) \Big|_{l=0} = v C_{i0}, \quad \left(c_p v T - \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l} \right) \Big|_{l=0} = v c_p T_0. \quad (8.34)$$

2. На выходе из слоя катализатора продольный поток вещества и продольный поток тепла составляют, соответственно,

$$D_L \frac{\partial C_i}{\partial l} \Big|_{l=L} = 0, \quad \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l} \Big|_{l=L} = 0, \quad (8.35)$$

3. На наружной поверхности слоя катализатора радиальный поток вещества

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (8.36)$$

а радиальный поток тепла равен теплу, отводимому от слоя охлаждающей средой:

$$\left[\lambda_R \frac{\partial T}{\partial r} + K_v (T - T_{ст}) \right] \Big|_{r=R} = 0, \quad (8.37)$$

где K_v — коэффициент теплопередачи от слоя к охлаждающей среде; $T_{ст}$ — температура стенки реактора.

4. На оси слоя выполняются условия симметрии:

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (8.38)$$



Уравнения (8.32) и (8.33) с граничными условиями (8.34)—(8.38) учитывают как радиальные, так и продольные градиенты концентраций и температуры и являются наиболее полными. Однако в промышленных трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора, как правило, длина слоя много больше диаметра зерен катализатора, поэтому продольный перенос вещества и тепла можно не учитывать. В этом случае используют однопараметрическую радиальную диффузионную модель.

Однопараметрическая радиальная диффузионная модель

В этой модели учитывается радиальный перенос вещества и тепла, продольным же переносом вещества и тепла пренебрегают. В этом случае материальный баланс по компоненту i

$$D_R \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - v \frac{\partial C_i}{\partial l} + w_i = 0. \quad (8.39)$$

Уравнение теплового баланса:

$$\lambda_R \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - v c_p \frac{\partial T}{\partial l} + \sum \Delta H_j w_j = 0. \quad (8.40)$$

Для решения уравнений (8.39) и (8.40) необходимо задать по два граничных условия для каждого (8.36)—(8.38).

При достаточно больших диаметрах охлаждаемых трубок высокая температура и большая скорость реакции в центральной части цилиндрического реактора приводят к быстрому расходу реагентов в этой зоне. Тем самым создаются предпосылки для резкого изменения поперечных градиентов концентрации, которые приводят к радиальной диффузии реагента и продукта реакции соответственно к центру и периферии потока.

Уравнения (8.39) и (8.40) с граничными условиями (8.36)—(8.38) учитывают градиенты концентрации и температуры. Обычно в реакторах с внутренним теплообменом допускаются относительно небольшие радиальные перепады температуры и концентрации, поскольку значительная поперечная неравномерность неблагоприятно влияет на ход процесса. Поэтому, выбрав диаметр трубки, обеспечивающий незначительную степень радиальной неравномерности, значения всех остальных переменных можно считать постоянными по сечению реактора и пользоваться одномерными уравнениями.

Однопараметрическая продольная диффузионная модель

Основу модели составляет модель идеального вытеснения, осложненная обратным переносом вещества и тепла. Параметрами, характеризующими продольный перенос вещества и тепла, являются эффективные коэффициенты продольной диффузии D_L и теплопроводности λ_L .

Составим материальный баланс по компоненту i :

$$D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} - v \frac{\partial C_i}{\partial l} + w_i = 0. \quad (8.41)$$



Уравнение теплового баланса

$$\lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \nu c_p \frac{\partial T}{\partial l} + \sum \Delta H_j w_j - \frac{4K_v}{D_L} (T - T_{\text{ст}}) = 0, \quad (8.42)$$

где $4K_v(T - T_{\text{ст}})/D_L$ — плотность теплоотвода, равная количеству тепла, отводимого от единицы объема слоя катализатора в единицу времени; эта величина положительна в экзотермических процессах и отрицательна в эндотермических.

Для решения уравнений (8.41) и (8.42) необходимо задать по два граничных условия.

Граничные условия

1. На входе в слой катализатора продольный поток вещества

$$(\nu C_i - D_L dC_i / dl)|_{l=0} = \nu C_{i0},$$

а продольный поток тепла

$$\left(\nu c_p T - \lambda_L \frac{dT}{dl} \right) \Big|_{l=0} = \nu c_p T.$$

Переход к уравнениям (8.41) и (8.42) оправдан, во-первых, при малом диаметре трубки и большой поперечной теплопроводности слоя, а во-вторых, в адиабатических реакторах, когда нет теплообмена с внешней средой, т. е. $K_v = 0$ в уравнении (8.42) и соответственно $4K_v(T - T_{\text{ст}})/D_L = 0$.

Дальнейшее упрощение математической модели реактора с неподвижным слоем катализатора связано с гидродинамическим режимом идеального вытеснения, который реализуется при $D_L \rightarrow \infty$.

Модель идеального вытеснения

В соответствии с этой моделью принимается поршневое течение потока без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении субстанции в направлении, перпендикулярном движению.

Иными словами, под режимом идеального вытеснения понимается идеализированное состояние потока, характеризующееся следующими свойствами.

1. В любом поперечном сечении, нормальном к движению газа, объемная скорость и свойства газа (давление, температура и состав) однородны.

2. Диффузия вдоль потока пренебрежимо мала по сравнению с объемной скоростью потока.

Первое условие означает, что все элементы среды проходят через реактор за одинаковое время и претерпевают одну и ту же последовательность изменений давления, температуры и концентрации.

Второе условие означает, что молекулы и конгломераты молекул реагентов и продуктов реакции не диффундируют из одного элемента среды в другой при прохождении через реактор.



Основываясь на этих представлениях, запишем уравнение материального баланса по компоненту i :

$$v dC_i / dl - w_i = 0.$$

Уравнение теплового баланса:

$$v c_p \frac{dT}{dl} - \sum \Delta H_j w_j + \frac{4K_v}{D_L} (T - T_{ст}) = 0.$$

Для этих уравнений необходимо задать по одному граничному условию на входе в реактор:

$$C_i|_{l=0} = C_{i0}, \quad T|_{l=0} = T_0.$$

Модель идеального вытеснения является наиболее распространенной моделью. Остановимся на причинах, ограничивающих ее применение.

Существуют три различных вида нарушений однородности в поперечном сечении реактора, сужающих границы применения модели идеального вытеснения.

1. Отклонения вследствие температурных градиентов, перпендикулярных направлению потока и обусловленных теплотой химической реакции и характером теплоотвода.

2. Отклонения вследствие эффективной диффузии и теплопроводности из одного элемента слоя катализатора в другой.

3. Отклонения вследствие наличия градиентов скорости, нормальных к направлению потока.

Для реакторов со стационарным слоем катализатора первый из указанных факторов является преобладающим. Эффективную диффузию, перпендикулярную направлению потока, необходимо учитывать во всех случаях, когда учитываются температурные градиенты в том же направлении. Продольная диффузия обычно играет значительно меньшую роль. Третий вид отклонения от модели идеального вытеснения обусловлен градиентами скорости, направленными перпендикулярно движению потока. В стационарном слое катализатора на поверхности частиц скорость газа падает до нуля. Этот эффект торможения приводит к значительному выравниванию средних скоростей в поперечном сечении реактора. Иными словами, частицы катализатора способствуют образованию такого распределения скоростей, которое лучше отвечает модели идеального вытеснения.

При прохождении газового потока через зернистый слой в трубчатом реакторе существенное значение имеет соотношение диаметров зерен катализатора d и трубки D . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость потока, измеренная у стенки при малом отношении D/d , значительно превышает скорость в середине сечения слоя. Представляется, что данный эффект связан с более высокой рыхлостью зернистого слоя вблизи стенки реактора. Наибольшая скорость



потока обнаружена на расстоянии примерно одного диаметра зерна от стенки реактора. Если диаметр трубы превосходит диаметр зерна в 30 раз и более, отклонение от плоского профиля, принятого в модели идеального вытеснения, не превышает 20 %.

8.11.2. Примеры расчета реакторов с неподвижным слоем катализатора

В зависимости от температурных режимов реакторы с неподвижным слоем катализатора делятся на изотермические, политропические и адиабатические.

Изотермические реакторы

Изотермический реактор — это аппарат, к которому для сохранения постоянной температуры тепло, соответствующее тепловому эффекту реакции, подводится (если реакция эндотермическая) или отводится — в случае экзотермической реакции.

Если в изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора наблюдается продольный перенос вещества, то расчет следует проводить с помощью уравнения (8.44)

$$D_L \frac{d^2 C_i}{dl^2} - v \frac{dC_i}{dl} + w_i = 0$$

с граничными условиями

$$D_L \frac{d^2 C_i}{dl^2} = v(C_i - C_{i0}) \quad \text{при } l = 0,$$

$$dC_i / dl = 0 \quad \text{при } l = L.$$

Аналитическое решение уравнения возможно для реакции I порядка ($w = -kC_i$).

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = \exp \frac{Pe}{2} \xi \frac{\mu \operatorname{ch} \mu \frac{Pe}{2} (1 - \xi) + \operatorname{sh} \mu \frac{Pe}{2} (1 - \xi)}{\mu \operatorname{ch} \mu \frac{Pe}{2} + \frac{\mu^2 + 1}{2} \operatorname{sh} \mu \frac{Pe}{2}},$$

где

$$\xi = \frac{l}{L}, \quad Pe_L = \frac{vL}{D_L}, \quad \mu = \sqrt{1 + \frac{4t}{Pe}}, \quad t = \frac{kL}{v}.$$

Концентрация на выходе из реактора может быть вычислена по формуле

$$\frac{C_L}{C_{i0}} = \frac{4\mu}{(\mu + 1)^2 \exp \left[(\mu - 1) \frac{Pe}{2} \right] - (\mu - 1)^2 \exp \left[-(\mu + 1) \frac{Pe}{2} \right]}.$$

Для более сложных кинетических выражений уравнение может быть проинтегрировано численно. В предельном гидродинамическом



режиме идеального вытеснения (при $Re_L \rightarrow \infty$) основным расчетным уравнением будет

$$w dG = v_m dx, \quad (8.43)$$

где w — скорость реакции, кмоль/(кг кат. · ч); G — масса катализатора, кг; v_m — мольный расход пропускаемого газа, кмоль/ч; x — степень превращения, кмоль образовавшегося продукта/кмоль питания.

В соответствии с уравнением (8.46) необходимое количество катализатора находят по выражению

$$\frac{G}{v_m} = \int_0^x \frac{dx}{w}.$$

Расчет изотермического реактора проводится в следующем порядке.

1. Определяют кинетическое уравнение и отыскивают значения констант этого уравнения.

2. На основе материального баланса определяют парциальные давления компонентов для различных степеней превращения от $x = 0$ до заданной.

3. Вычисляют значения скорости реакции w для каждого значения x .

4. Строят график в координатах $1/w$ — x .

5. Вычисляют площадь под кривой $1/w$ — x в пределах от $x = 0$ до конечного заданного значения.

6. Полученная площадь дает величину G/v_m , но поскольку мольный расход пропускаемого газа известен, то определяют количество катализатора G .

7. По найденному G находят объем катализатора, выбирают сечение аппарата. Зная объем и сечение аппарата, определяют высоту слоя катализатора и соответственно высоту аппарата.

Пример 1. Определить необходимое количество катализатора в проточном реакторе в изотермических условиях для реакции $A + B \rightarrow R + S$, протекающей в газовой фазе при 2 атм.

Исходные данные: $T = 540$ °С. Молекулярные массы реагентов: $M_A = 80$; $M_B = 20$; $M_R = 40$; $M_S = 60$. Производительность реактора по продукту R составляет 450 кг/ч. Степень превращения 95 %.

Решение. 1. Предварительными опытами установлено, что скорость образования компонента R выражается уравнением

$$w_R = k_1 p_A p_B / (1 + k_2 p_A + k_3 p_R).$$

2. Значения констант при 540 °С для парциальных давлений, выраженных в атм: $k_1 = 0,595$; $k_2 = 4,46$; $k_3 = 41,65$.

3. Степень превращения x выражается отношением кмоль произведенного продукта/кмоль питания, тогда числа молей превращенных А и В равны $(1 - x)$, а число молей образовавшегося R равно x .



На основе этого можно выразить парциальные давления компонентов реакции:

Реагент	кмоль	Мольная доля	Парциальное давление
A	$1 - x$	$(1 - x)/2$	$1 - x$
B	$1 - x$	$(1 - x)/2$	$1 - x$
R	x	$x/2$	x
S	x	$x/2$	x

4. Результаты расчетов скорости реакции для различных степеней превращения x , значения w_R и $1/w_R$ приведены ниже в таблицах.

$x(p_R)$	$1 - x(p_A p_B)$	$p_A p_B$	$k_1 p_A p_B$	$k_2 p_A$	$x(p_R)$	$1 - x(p_A p_B)$	$p_A p_B$	$k_1 p_A p_B$	$k_2 p_A$
0,1	0,9	0,81	0,482	4,01	0,7	0,3	0,09	0,0535	1,340
0,2	0,8	0,64	0,381	3,57	0,8	0,2	0,04	0,0238	0,389
0,3	0,7	0,49	0,291	3,12	0,9	0,1	0,01	0,0060	0,446
0,4	0,6	0,36	0,244	2,68	0,92	0,08	0,006	0,0038	0,357
0,5	0,5	0,25	0,149	2,23	0,94	0,06	0,004	0,0021	0,268
0,6	0,4	0,16	0,0952	1,785	0,95	0,05	0,002	0,0015	0,223

$k_3 p_R$	$1 + k_2 p_A + k_3 p_R$	w_R	$1/w_R$	$k_3 p_R$	$1 + k_2 p_A + k_3 p_R$	w_R	$1/w_R$
4,165	9,175	0,0524	19,05	29,15	31,49	0,0017	588,0
8,340	12,91	0,0295	33,85	33,25	35,14	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1,475
12,50	16,62	0,0175	57,10	37,42	38,87	$1,5 \cdot 10^{-4}$	6,530
16,65	20,33	0,0106	94,90	38,25	39,61	$9,6 \cdot 10^{-4}$	10,400
20,80	24,03	0,0062	161,5	39,15	40,42	$5,3 \cdot 10^{-5}$	18,900
24,98	27,77	0,0034	291,5	39,60	40,88	$3,6 \cdot 10^{-5}$	27,400

Из таблиц следует, что при степени превращения 0,8 и выше наблюдается резкое изменение скорости реакции. Поэтому для определения величины G/v_m строим два графика: для $x = 0 \div 0,8$ и для $x = 0,8 \div 0,95$ (рис. 8.18). По графику а находим площадь под кривой, равную 179; согласно графику б площадь под кривой составляет 915. Полная площадь равна 1094.

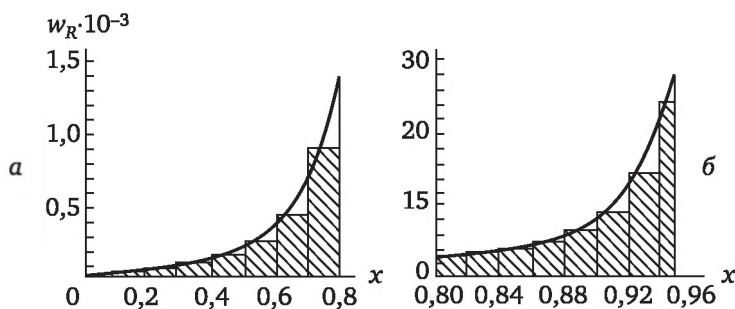


Рис. 8.18. Зависимость $1/w_R$ от степени превращения x



На основании построенных графиков имеем

$$\frac{G}{v_m} = \int_0^{0,95} \frac{dx}{w_R} \approx 1094.$$

По условию $R = 450$ кг/ч и $M_R = 40$; следовательно, R составит 11,25 кмоль/ч.

Необходимый расход реагента А

$$11,25 : 0,95 = 12,9 \text{ кмоль/ч.}$$

Необходимое количество катализатора $G = 1094 \cdot 12,9 = 14\,200$ кг.

Насыпная масса катализатора $\rho_K = 1250$ кг/м³, отсюда объем катализатора

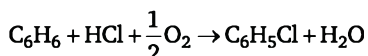
$$V_{\text{кат}} = 14\,200 / 1250 = 11,4 \text{ м}^3.$$

Политропические реакторы

При политропическом ведении процесса температура и степень превращения в реакторе могут изменяться как в продольном, так и в поперечном направлениях.

Для расчета трубчатых политропических реакторов с радиальными градиентами температуры и концентраций реагентов применяют однопараметрическую радиальную диффузионную модель. Рассмотрим применение этой модели на конкретном примере.

Пример 2. Рассчитать распределение температуры и степени превращения в трубчатом реакторе для каталитического хлорирования бензола в паровой фазе:



Исходные данные. Состав сырья в мольных долях: C_6H_6 — 0,43; HCl — 0,04; O_2 — 0,53. Зависимость скорости реакции от температуры и степени превращения $\text{HCl}(x)$ представлена на рис. 8.19. Проверено, что в условиях работы реактора массопередача от потока к катализатору и внутренняя диффузия в зернах катализатора существенно не снижают скорости химического превращения.

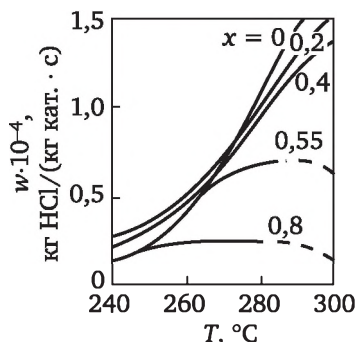


Рис. 8.19. Зависимость скорости реакции от степени превращения HCl и температуры



Реактор охлаждается парафинистым маслом с температурой $T = 245^\circ\text{C}$. Требуется рассчитать распределение температуры и степени превращения при следующих условиях: массовая скорость $v_0 = 0,314 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; температура на входе $T_0 = 245^\circ\text{C}$.

Решение. Используем уравнения однопараметрической радиальной диффузионной модели (8.39) и (8.40).

Введем новые переменные

$$x = 1 - q_{\text{HCl}} / q_{0, \text{HCl}}, \quad \Delta T = T - T_{\text{ст}}, \quad \rho = r / R, \quad \xi = l / L,$$

где r — текущая координата по радиусу; R — радиус реактора.

Тогда уравнения (8.39) и (8.40) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{D_R L}{\nu R^2} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial x}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial x}{\partial \xi} - \frac{\rho_K (1 - \varepsilon)}{\rho \nu q_{0, \text{HCl}}} w_{\text{HCl}} &= 0, \\ \frac{\lambda_R L}{\rho c_p \nu R^2} \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Delta T}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial \Delta T}{\partial \xi} + \frac{\Delta H q_{0, \text{HCl}}}{c_p} \frac{\rho_K (1 - \varepsilon) L}{\rho \nu q_{0, \text{HCl}}} w_{\text{HCl}} &= 0. \end{aligned}$$

Преобразуем граничные условия, используя новые переменные:

при $\xi = 0$ и $0 < \rho < 1$ $T = T_0$, $x = x_0$;

при $\xi \geq 0$ и $\rho = 0$ $\frac{\partial T}{\partial \rho} = 0$, $\frac{\partial x}{\partial \rho} = 0$;

при $\xi \geq 0$ и $\rho = 1$ $\frac{\partial \Delta T}{\partial \rho} = \frac{K_v}{\lambda_R} \Delta T$, $\frac{\partial x}{\partial \rho} = 0$,

после второго из следующих параметров.

При расчете получены следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} \frac{D_R L}{\nu R^2} &= 0,53, \quad \frac{\lambda_R L}{\rho c_p \nu R^2} = 1,83, \\ \frac{\rho_K (1 - \varepsilon) L}{\rho \nu q_{0, \text{HCl}}} &= 3400 \text{ кг кат} / (\text{кг HCl} \cdot \text{с}), \\ \frac{\Delta H q_{0, \text{HCl}}}{c_p} &= \Delta T_{\text{ср}} \approx 122^\circ\text{C}, \quad K_v R / \lambda_R = 0,46. \end{aligned}$$

Используя значения этих параметров и w_{HCl} , представленные на рис. 8.19, можно численно решить дифференциальные уравнения шаговым методом, выбрав по ξ шаг, равный $\frac{1}{40}$ длины реактора L , а по ρ — равный $\frac{1}{4}$ радиуса R реактора.

Полученное распределение температуры представлено на рис. 8.20. Температура в центре трубы значительно отличается от температуры около ее стенки. Градиент температуры по сечению реактора тоже имеет место. На рис. 8.20 показан также профиль усредненной степени превращения x по ξ .

Обычно в трубчатых политропических реакторах допускаются небольшие радиальные перепады температур и концентраций реагентов, поскольку значительная поперечная неравномерность может неблагоприятно влиять на ход процесса. Если выбран диаметр трубки, обеспечивающий незначительную степень радиальной неравномерности, значения всех переменных можно считать постоянными по сечению реактора и пользоваться моделью идеального вытеснения.



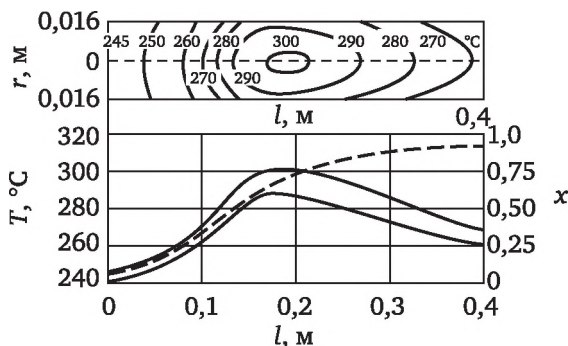


Рис. 8.20. Распределение температуры и степени превращения в трубчатом реакторе

Пример 3. Рассчитать политропический реактор для дегидрирования этилбензола в стирол. Степень превращения этилбензола x должна быть 50 %. Диаметр реактора $D = 1,22$ м.

Требуется определить необходимый объем катализатора.

Исходные данные: расход этилбензола $v_{m1} = 6,05$ кмоль/ч; расход водяного пара $v_{m2} = 121$ кмоль/ч; начальная температура $T_0 = 625$ °С; среднее давление в реакторе $P = 1,2$ атм, коэффициент теплопередачи через стенку реактора $K_v = 7,8$ ккал/(м² · ч · К), температура окружающей среды $T_{ct} = 39$ °С, тепловой эффект реакции $\Delta H = 33\,330$ ккал/(кмоль · К) (реакция эндотермическая).

Кинетика реакции



описывается уравнением

$$w_s = k(p_A - \frac{1}{K} p_R p_S) \text{ кмоль стирола / (кг кат.} \cdot \text{ч)},$$

$$k = 12\,600 \exp(-11\,000 / T).$$

Решение. Запишем уравнение материального баланса

$$v_{m1} dx = \frac{\pi D^2}{4} \rho_k w_s dl, \quad (8.44)$$

где $\rho_k = 1440$ кг/м³ — насыпная масса катализатора.

Из уравнения (8.44) получаем

$$dl = \frac{v_{m1} dx}{\pi D^2 \rho_k w_s / 4} = \frac{6,05 dx}{0,785 \cdot 1,22^2 \cdot 1440 w_s} = \frac{0,00364}{w_s} dx.$$

Выразим парциальные давления компонентов через степень превращения: количество молей водяного пара равно 20, этилбензола — $1 - x$, стирола — x , водорода — x . Тогда сумма равна $21 + x$.

Следовательно,

$$p_A = 1,2 \frac{1-x}{21+x}, \quad p_R = p_S = 1,2 \frac{x}{21+x}.$$

Подставляя p_A , p_R и p_S в кинетическое уравнение, получим

$$w_s = 12\,600 e^{-11\,000/T} \frac{1,2}{21+x} \left[(1-x) - \frac{1,2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right]. \quad (8.45)$$

Подставляя (8.45) в (8.44), получим

$$dl = \frac{0,00364}{12600} e^{11000/T} \frac{21+x}{1,2} \left[(1-x) - \frac{1,2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right]^{-1} dx. \quad (8.46)$$

Запишем уравнение теплового баланса:

$$\nu_{m1} dx \Delta H - K_p \pi D (T - T_{cr}) dl = (\nu_{m1} M_1 + \nu_{m2} M_2) c_p dT, \quad (8.47)$$

где тепловой эффект реакции $\Delta H = -33\,330$ ккал/(кмоль · К), молекулярная масса этилбензола $M_1 = 106$, а водяного пара $M_2 = 18$; теплоемкость смеси $c_p = 0,52$ ккал/(кг · К).

Подставляя числовые значения параметров в уравнение (8.47), получим

$$6,05 dx (-33\,330) - 7,8\pi \cdot 1,22 (T - 39) dl = 2819,3 \cdot 0,52 dT, \\ dT = -137 dx - 0,0205 (T - 39) dl. \quad (8.48)$$

Заменяем в (8.48) дифференциальные операторы разностными:

$$\Delta T = -137 \Delta x - 0,0205 (T - 39) \Delta l. \quad (8.49)$$

Теперь решим уравнения (8.46) и (8.49) численным интегрированием с шагом по степени превращения $\Delta x = 0,1$.

Предположим, что температура в конце первого шага $T_1 = 611$ °С.

Запишем уравнение (8.46) в виде

$$\Delta l = A_l \Delta x. \quad (8.50)$$

При $l = 0, x = 0, T = 625$ °С

$$A_0 = \frac{0,00364}{12600} e^{11000/(625+273)} \frac{21}{1,2} \frac{1}{1-0} = 1,01.$$

При $x = 0,1$

$$A_1 = \frac{0,00364}{12600} e^{\frac{11000}{(611+273)}} \frac{21+0,1}{1,2} \left[(1-0,1) - \frac{1,2}{0,28} \frac{0,1^2}{21+0,1} \right]^{-1} = 1,42.$$

Из уравнения (8.50) имеем

$$\Delta l = \frac{1,01+1,42}{2} \cdot 0,1 = 0,121 \text{ м.}$$

Проверим, отвечает ли температура в конце шага предполагаемой. Из уравнения (8.49) находим

$$\Delta T = -137 \cdot 0,1 - 0,0205 \left(\frac{625+611}{2} - 39 \right) \cdot 0,121 = -15 \text{ °С}, \\ T_1 = 625 - 15 = 610 \text{ °С},$$

т. е. T_1 расчетная отличается от предполагаемой на 1 °С. Совпадение удовлетворительное.

В конце второго шага принимаем $T_2 = 594$ °С:

$$A_2 = \frac{0,00364}{12600} e^{\frac{11000}{T}} \frac{21+0,2}{1,2} \left[(1-0,2) - \frac{1,2}{0,22} \frac{0,2^2}{21+0,2} \right]^{-1} = 2,13.$$

Из уравнения (8.50) получаем

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \frac{1,42+2,13}{2} \cdot 0,1 = 0,177 \text{ м}, \\ l_2 = 0,121 + 0,177 = 0,298 \text{ м.}$$



Проверяем значение заданной температуры:

$$\Delta T = -13,7 - 0,0205 \left(\frac{610 + 594}{2} - 39 \right) \cdot 0,177 = 15,7^\circ\text{C},$$

$$T_2 = 610 - 15,7 = 594,3^\circ\text{C}.$$

Это значение хорошо согласуется с предполагаемым.

Результаты расчетов приведены ниже:

x, %	T, °C	l, м	x, %	T, °C	l, м
0	625	0	45	549	1,28
10	610	0,121	50	537	1,77
20	594	0,298	55	520	2,75
30	578	0,550	57	512	—
38	564	0,855	—	—	—

Как видно, при степени превращения 50 % требуется высота слоя катализатора 1,77 м и объем катализатора

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi D^2}{4} L = \frac{\pi (1,22)^2}{4} \cdot 1,77 = 2,08 \text{ м}^3.$$

Адиабатические реакторы

Адиабатические реакторы, как правило, рассчитывают на основе модели идеального вытеснения. Это предположение оправдано, во-первых, тем, что при адиабатическом ведении процесса отсутствуют радиальные градиенты температуры и концентраций реагентов, а во-вторых, достаточно большим отношением L/d , которое позволяет пренебречь продольным переносом вещества и тепла.

Пример 4. Определить объем катализатора в адиабатическом реакторе для дегидрирования этилбензола в стирол. Степень превращения 50 %. Диаметр реактора $D = 1,22$ м.

Исходные данные: расход этилбензола $v_{m1} = 6,05$ кмоль/ч; расход водяного пара $v_{m2} = 121$ кмоль/ч; начальная температура $T_0 = 625^\circ\text{C}$; среднее давление в реакторе $P = 1,2$ атм.

Решение. Уравнение материального баланса будет тем же, что и в примере 3:

$$dl = \frac{0,00364}{12600} e^{\frac{11000}{T}} \frac{21+x}{x} \left[(1-x) - \frac{1,2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right]^{-1} dx. \quad (8.51)$$

Запишем уравнение теплового баланса адиабатического реактора:

$$v_{m1} dx \Delta H = (v_{m1} M_1 + v_{m2} M_2) c_p dT \quad (8.52)$$

или

$$6,01 dx (-33330) = 2819,3 \cdot 0,52 dT - dT = 137 dx, T - 625 = -137x.$$

Запишем уравнение (8.51) в виде

$$\Delta l = A_i \Delta x.$$



При $l = 0, x = 0$ $T = 625$ °С (из примера 3), $A_0 = 1,01$.

При $x = 0,1$ $T_1 = 625 - 137 \cdot 0,1 = 611$ °С. Тогда

$$A_1 = \frac{0,00364}{12600} e^{\frac{11000}{611+273}} \frac{21+0,1}{1,2} \left[(1-0,1) - \frac{1,2}{0,28} \frac{0,1^2}{21+0,1} \right]^{-1} = 1,42.$$

Определяем Δl :

$$\Delta l = \frac{1,01+1,42}{2} \cdot 0,1 = 0,121 \text{ м.}$$

Второй шаг:

$$T_2 = 625 - 137 \cdot 0,2 = 597$$
 °С,

$$A_2 = \frac{0,00364}{12600} e^{\frac{11000}{591+273}} \frac{21+0,2}{1,2} \left[(1-0,2) - \frac{1,2 \cdot 0,2^2}{0,22(21+0,2)} \right]^{-1} = 2,02,$$

$$l_2 - l_1 = \frac{A_1 + A_2}{2} \cdot 0,1 = \frac{1,42 + 2,02}{2} \cdot 0,1 = 0,172 \text{ м,}$$

$$l_2 = 0,121 + 0,172 = 0,293 \text{ м.}$$

Результаты расчетов приведены в таблице.

$x, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$l, \text{м}$	$x, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$l, \text{м}$	$x, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$l, \text{м}$
0	625	0	40	570	0,895	60	542	2,590
10	611	0,121	50	556	1,475	65	536	4,030
20	597	0,293	55	549	1,920	69	530	—
30	584	0,535	—	—	—	—	—	—

Как видно, для степени превращения 50 % требуется высота слоя катализатора 1,475 м. Необходимый объем катализатора

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi D^2}{4} L = \frac{\pi (1,22)^2}{4} \cdot 1,475 = 1,725 \text{ м}^3.$$

Таким образом, необходимый объем катализатора для достижения степени превращения 50 % для адиабатического реактора меньше, чем для политропического.

Пример 5. Адиабатический реактор с насыпным катализатором.

Определить объемную скорость (количество газа в кубических метрах, подаваемого в 1 ч на единицу объема реактора), необходимую для проведения реакции полимеризации пропилена.

Исходные данные: конверсия исходного пропилена 98 %, давление 1,5 МПа, $T_{\text{вх}} = 230$ °С; массовая скорость потока $v_0 = 1000$ кг/(м² · ч); исходная смесь состоит из 38 % (об.) пропилена и 62 % (об.) пропана; частицы катализатора имеют цилиндрическую форму (высота и диаметр равны 6,25 мм); доля свободного объема в слое катализатора составляет 50 %.

Экспериментальные данные показывают, что в результате реакции получается смесь ненасыщенных углеводородов, имеющая среднюю молекулярную массу 105, среднюю температуру кипения 104,4 °С и плотность 0,71 кг/м³ (при 15,6 °С).

При расчете можно допустить, что реакция полимеризации необратима и активность катализатора настолько высока, что концентрация пропилена



на активной поверхности катализатора практически равна нулю (реакция определяется диффузией).

Перепадом давления в реакторе можно пренебречь.

Решение. Объемную скорость потока газа можно определить следующим образом:

$$v = \frac{22,4v_0}{LM_{\text{вх}}} \text{ м}^3 / (\text{м}^3 \cdot \text{ч}),$$

где v_0 — массовая скорость потока, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; L — высота слоя катализатора, м; $M_{\text{вх}}$ — молекулярная масса газа на входе в реактор.

Следовательно, для расчета объемной скорости необходимо знать $M_{\text{вх}}$ и L .

В приведенном выше уравнении принимается, что объем газа измерен при нормальных условиях, т. е. при 0°C и 760 мм рт. ст. Если объем газа измерен при температуре и давлении на входе в реактор, то объемная скорость определяется выражением

$$v = \frac{22,4vT_{\text{вх}} \cdot 760}{LM_{\text{вх}} \cdot 237P_{\text{вх}}} \text{ м}^3 / (\text{м}^3 \cdot \text{ч}), \quad (8.53)$$

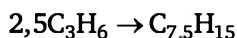
где $T_{\text{вх}}$, $P_{\text{вх}}$ — соответственно температура и давление на входе в реактор.

Высота слоя катализатора

$$L = (\text{БЕП})N_m, \quad (8.54)$$

где БЕП — средняя величина высоты единицы переноса массы, равная среднему арифметическому значений БЕП, определяемых при условиях на входе и выходе из реактора; N_m — число единиц переноса массы.

1. *Определение состава смеси газа на входе и выходе из реактора.* Рассматриваемая реакция полимеризации пропилена протекает по следующему суммарному уравнению:



При определении состава газовой смеси на входе и выходе из реактора [в % (об.)] исходим из 100 моль сырья и степени превращения пропана, равной 98 %.

На входе в реактор смесь газов имеет состав:

пропилен — 38 моль, или 38 %;

пропан — 62 моль, или 62 %;

Всего 100 моль, или 100 %.

На выходе из реактора смесь газов имеет следующий состав:

пропилен — $0,2 \cdot 38 = 0,76$ моль, или 1,0 %;

пропан — 62,0 моль, или 79,7 %;

полимер — $\frac{38 \cdot 0,98}{2,5} = 14,9$ моль, или 19,3 %;

Всего 77,66 моль, или 100 %.



2. *Определение температуры на выходе из реактора.* Поскольку реактор работает в адиабатических условиях, теплота реакции приводит к увеличению температуры в реакторе.

Температуру на выходе из реактора можно определить, исходя из теплоты реакции и теплового баланса потоков на входе и на выходе из реактора с учетом зависимости изменения энтальпии от температуры. Однако в этом расчете необходимости нет, так как температура относительно мало влияет на скорость диффузии. Поэтому можно сделать расчет, допустив, что теплота реакции не зависит от температуры, а теплоемкость смеси не меняется и равна теплоемкости сырья при условиях на входе в реактор.

Увеличение температуры в результате химического превращения находим из условия, что теплота, выделяющаяся при реакции, расходуется на нагревание газового потока:

$$x\Delta H^{\circ} = c_p \Delta T, \quad (8.55)$$

где ΔH° — стандартная теплота реакции; c_p — теплоемкость потока, равная теплоемкости сырья при температуре на входе в реактор; ΔT — увеличение температуры в реакторе.

Теплоту реакции ΔH° определяют, принимая, что свойства полимера, получаемого в результате реакции, близки к свойствам эквимолекулярной смеси 2,3-диметилбутена-1 и 2,3,3,4-тетраметилпентена-1:

	ΔH° , ккал/моль
Пропилен	5,4
2,3-Диметилбутен-1	-15,2
2,3,3,4-Тетраметилпентен-1	32,8

Отсюда

$$\Delta H^{\circ} = \frac{(-15,2 - 32,8)0,5 - 5,4 \cdot 2,5}{2,5} = -15 \text{ ккал/моль пропилена.}$$

Определим теплоемкость сырья при температуре на входе в реактор 230 °С (503 К) на основании температурных зависимостей теплоемкости пропана и пропилена.

Теплоемкость пропана:

$$c_{p, C_3H_8} = 2,410 + 5,72 \cdot 10^{-2} T - 17,5 \cdot 10^{-6} T^2 = 26,743 \text{ кал / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплоемкость пропилена:

$$c_{p, C_3H_6} = 3,253 + 4,5 \cdot 10^{-2} T - 1,374 \cdot 10^{-3} T^2 = 22,47 \text{ кал / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплоемкость сырья при температуре на входе в реактор:

$$c_p = 0,62 \cdot 26,743 + 0,38 \cdot 22,47 = 25,12 \text{ кал / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Из уравнения (8.58) найдем увеличение температуры в реакторе:



$$\Delta T = \frac{x\Delta H^\circ}{c_p} = \frac{0,38 \cdot 0,98 \cdot 15}{25,12} = 222 \text{ град.}$$

Следовательно, температура газа на выходе из реактора будет приблизительно составлять

$$230 + 222 = 452 \text{ }^\circ\text{C} (725 \text{ K}).$$

3. *Определение свойств газовой смеси и отдельных ее компонентов.*
Для нахождения средней высоты единицы переноса массы нужно определить некоторые константы отдельных компонентов, а также константы газовой смеси при условиях на входе и на выходе из реактора, необходимые для вычислений значений Re , Pr :

$$Re = d_{пр} G / \mu; \quad Pr = \mu / \rho D,$$

где $d_{пр}$ — приведенный диаметр частиц катализатора; G — массовая скорость потока; μ — вязкость газовой смеси при данных температуре и давлении в реакторе; ρ — плотность газовой смеси при температуре и давлении в реакторе; D — средний коэффициент диффузии пропилена в смеси.

Для цилиндрических частиц катализатора ($d = h = 6,35 \text{ мм}$)

$$d_{пр} = 1,225d = 1,225 \cdot 6,35 = 7,78 \text{ мм.}$$

Величину μ определяют по уравнению

$$\mu = \mu_{пр} \mu_{кр},$$

где $\mu_{пр}$ — вязкость при приведенных давлении и температуре ($P_{пр}$ и $T_{пр}$).

В отсутствие экспериментальных данных критическую вязкость $\mu_{кр}$ можно рассчитать, используя различные эмпирические зависимости, например (M — молекулярная масса газа):

$$\mu_{кр} = 77,0(\sqrt{M} P_{кр}^{2/3}) / T_{кр}^{1/6}.$$

Критические параметры пропилена и пропана имеют следующие значения:

—	$T_{кр}$, K	$P_{кр}$, атм	$\mu_{кр}$, мкПа
Пропилен	364,5	45,3	233
Пропан	369,9	42	228

Определим критические параметры для продукта реакции — полимера — из следующих эмпирических уравнений:

$$T_{кр} = 1,027T_{кип} + 159, \quad P_{кр} = 20,8T_{кр} / (V_{кр} - 8),$$

где $V_{кр}$ — мольный критический объем,

$$V_{кр} = (0,337_{ch} + 11)^{1,25}.$$



Величина P_{ch} — паракор, значение которого для данного соединения можно определить суммированием атомных и структурных паракоров.

Определим значение P_{ch} для полученного полимера как для смеси ненасыщенных углеводородов с эмпирической формулой $C_{7,5}H_{15}$:

$$P_{ch} = 7,5 \cdot 4,8 + 15 \cdot 17,1 + 23,2 = 315,7.$$

Подставив это значение P_{ch} в уравнение по определению $V_{кр}$, получим

$$V_{кр} = (0,377 \cdot 315,7 + 11,0)^{1,25} = 439.$$

Найдем $T_{кр}$:

$$T_{кр} = 1,027 \cdot 377,5 + 159 = 546,7 \text{ К}.$$

Критическое давление для полимера

$$P_{кр} = \frac{20,8 \cdot 546,7}{439 - 8} = 26,4 \text{ атм}.$$

Критическая вязкость полимера

$$\mu_{кр} = 77,0 \frac{\sqrt{105} \cdot 26,4^{2/3}}{546,7^{1/6}} = 245 \text{ мкПз}.$$

Теперь определим значения критических и приведенных параметров для газовой смеси на входе и выходе из реактора.

Для смеси на входе в реактор:

$$(T_{кр})_{вх} = 0,62(T_{кр})_{C_3H_8} + 0,38(T_{кр})_{C_3H_6} = 367,9 \text{ К},$$

$$(P_{кр})_{вх} = 0,62(P_{кр})_{C_3H_8} + 0,38(P_{кр})_{C_3H_6} = 43,3 \text{ атм},$$

$$(\mu_{кр})_{вх} = 0,62(\mu_{кр})_{C_3H_8} + 0,38(\mu_{кр})_{C_3H_6} = 230 \text{ мкПз},$$

$$(T_{пр})_{вх} = \frac{T_{вх}}{(T_{кр})_{вх}} = \frac{503,1}{367,9} = 1,37,$$

$$(P_{пр})_{вх} = \frac{P}{(P_{кр})_{вх}} = \frac{15}{43,3} = 0,35.$$

В случае смеси газов с помощью диаграммы, представленной на рис. 8.21, определяют приведенную вязкость по критическим температуре и давлению. При найденных значениях $(T_{пр})_{вх}$ и $(P_{пр})_{вх}$ имеем

$$(\mu_{пр})_{вх} = 0,63.$$

Вязкость смеси на входе в реактор

$$\mu_{вх} = 0,63 \cdot 230 = 144,9 \text{ мкПз} = 0,05216 \text{ кг/(м} \cdot \text{ч)}.$$

Для смеси на выходе из реактора

$$(T_{кр})_{вых} = 0,798(T_{кр})_{C_3H_8} + 0,01(T_{кр})_{C_3H_6} + 0,192(T_{кр})_{C_{7,5}H_{15}} = 403,8 \text{ К},$$

$$(P_{кр})_{вых} = 0,798(P_{кр})_{C_3H_8} + 0,01(P_{кр})_{C_3H_6} + 0,192(P_{кр})_{C_{7,5}H_{15}} = 39 \text{ атм},$$



$$(\mu_{\text{кр}})_{\text{вых}} = 0,798(\mu_{\text{кр}})_{\text{C}_3\text{H}_8} + 0,01(\mu_{\text{кр}})_{\text{C}_3\text{H}_6} + 0,192(\mu_{\text{кр}})_{\text{C}_{7,5}\text{H}_{15}} = 231 \text{ мкПа},$$

$$(T_{\text{пр}})_{\text{вых}} = \frac{T_{\text{вых}}}{(T_{\text{кр}})_{\text{вых}}} = \frac{725}{403,8} = 1,79,$$

$$(P_{\text{пр}})_{\text{вых}} = \frac{P}{(P_{\text{кр}})_{\text{вых}}} = \frac{15}{39} = 0,38.$$

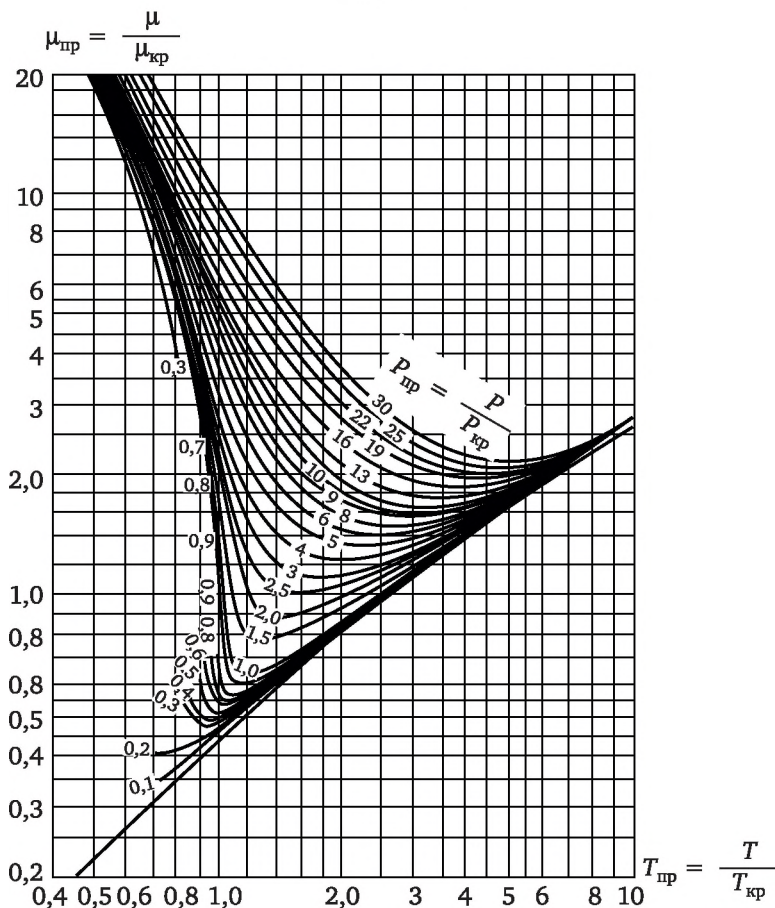


Рис. 8.21. Диаграмма зависимости вязкости газа (газовых смесей) от температуры и давления

В этом случае из диаграммы рис. 8.21 находим

$$(\mu_{\text{пр}})_{\text{вых}} = 0,8,$$

$$\mu_{\text{вых}} = 0,8 \cdot 231 = 184,8 \text{ мкПа} = 0,06653 \text{ кг/(м} \cdot \text{ч)}.$$

Далее определяем плотность газовой смеси. Средняя молекулярная масса смеси на входе в реактор:

$$\text{пропилен} — 0,38 \text{ моль, или } 0,38 \cdot 42 = 15,96,$$



пропан — 0,62 моль, или $0,62 \cdot 44 = 27,28$,

$$M_{\text{вх}} = 43,24.$$

Мольный объем смеси в условиях температуры и давления на входе в реактор

$$V_{\text{вх}} = 0,0224 \frac{503,1}{273,15} = 0,00275 \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Следовательно,

$$\rho_{\text{вх}} = \frac{0,04324}{0,00275} = 15,75 \text{ кг} / \text{м}^3.$$

На выходе из реактора:

пропилен — 0,01 моль, или $0,01 \cdot 42 = 0,420$

пропан — 0,798 моль, или $0,798 \cdot 44 = 35,112$

полимер — 0,192 моль, или $0,192 \cdot 105 = 20,160$

$$M_{\text{вых}} = 55,692$$

$$V_{\text{вых}} = 0,0224 \frac{725}{273,15} = 0,003966 \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Таким образом,

$$\rho_{\text{вых}} = \frac{0,055692}{0,003966} = 14,04 \text{ кг} / \text{м}^3.$$

Коэффициенты диффузии можно определить с помощью полуэмпирического уравнения

$$D_{\text{AB}} = \frac{0,00155 T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \text{ м}^2 / \text{ч},$$

где V_A , V_B — мольные объемы диффундирующих газов А и В; M_A , M_B — молекулярные массы газов А и В; T — температура, К; P — общее давление, атм.

Мольные объемы определяем суммированием атомных объемов, значения которых для углерода и воздуха равны соответственно 14,8 и 3,7:

$$V_{\text{C}_3\text{H}_6} = 3 \cdot 14,8 + 6 \cdot 3,7 = 66,6 \text{ м}^3 / \text{моль},$$

$$V_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3 \cdot 14,8 + 8 \cdot 3,7 = 74 \text{ м}^3 / \text{моль},$$

$$V_{\text{C}_{7,5}\text{H}_{15}} = 7,5 \cdot 14,8 + 15 \cdot 3,7 = 166,5 \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Определим коэффициенты диффузии пропилена и пропана. При условиях на входе в реактор

$$(D_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8})_{\text{вх}} = \frac{0,00155 \cdot 503^{3/2}}{15(66,6^{1/3} + 74^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{42} + \frac{1}{44}} = 0,003688 \text{ м}^2 / \text{ч}.$$



При условиях на выходе из реактора

$$(D_{C_3H_6, C_3H_8})_{\text{вых}} = \frac{0,00155 \cdot 725^{3/2}}{15(66,6^{1/3} + 74^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{42} + \frac{1}{44}} = 0,006365 \text{ м}^2 / \text{ч.}$$

Коэффициент диффузии пропилена в полимер

$$(D_{C_3H_6, C_{7,5}H_{15}})_{\text{вых}} = \frac{0,00155 \cdot 725^{3/2}}{15(66,6^{1/3} + 166,5^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{42} + \frac{1}{105}} = 0,004036 \text{ м}^2 / \text{ч.}$$

Средний коэффициент диффузии пропилена в смеси

$$(1 - N_{C_3H_6})D = N_{C_3H_8}D_{C_3H_6, C_3H_8} + N_{C_{7,5}H_{15}}D_{C_3H_6, C_{7,5}H_{15}},$$

где $N_{C_3H_6}$, $N_{C_3H_8}$, $N_{C_{7,5}H_{15}}$ — соответственно мольные доли пропилена, пропана и полимера в потоке газа.

При условиях на входе в реактор

$$N_{C_{7,5}H_{15}} = 0, (1 - N_{C_3H_6}) = N_{C_3H_8}.$$

Тогда

$$D_{\text{вх}} = (D_{C_3H_6, C_3H_8})_{\text{вх}}.$$

При условиях на выходе из реактора

$$D_{\text{вых}} = \frac{N_{C_3H_8} (D_{C_3H_6, C_3H_8})_{\text{вых}} + N_{C_{7,5}H_{15}} (D_{C_3H_6, C_{7,5}H_{15}})_{\text{вых}}}{1 - N_{C_3H_6}} =$$

$$= \frac{0,798 \cdot 0,006365 + 0,192 \cdot 0,004036}{1 - 0,01} = 0,005913 \text{ м}^2 / \text{ч.}$$

Значения основных величин, характеризующих свойства газовой смеси и ее компонентов, сведены в табл. 8.7 и 8.8.

Таблица 8.7

Свойства компонентов газовой смеси

Свойство	Пропан	Пропилен	Полимер
Критическая температура $T_{\text{кр}}$, К	369,9	364,5	546,7
Критическое давление $P_{\text{кр}}$, атм	42,0	45,3	26,3
Критическая вязкость $\mu_{\text{кр}}$, мкПа	228,0	233,0	245,0
Молекулярная масса	44,0	42,0	105,0
Мольный объем, м ³ /моль	74,0	66,6	166,5

Таблица 8.8

Свойства газовой смеси

Свойство	Смесь на входе в реактор	Смесь на выходе из реактора
Критическая температура $T_{\text{кр}}$, К	367,9	403,8



Свойство	Смесь на входе в реактор	Смесь на выходе из реактора
Критическое давление $P_{кр}$, атм	43,3	39,0
Критическая вязкость $\mu_{кр}$, мкПа	230,0	231,0
Приведенная температура $T_{пр}$	1,37	1,79
Приведенное давление $P_{пр}$	0,35	0,38
Приведенная вязкость $\mu_{пр}$	0,63	0,80
Вязкость:		
мкПа	144,9	184,8
кг/(м · ч)	0,05216	0,06653
Молекулярная масса	43,24	55,692
Плотность, кг/м ³	15,75	14,04
Коэффициенты диффузии пропилена, м ² /ч	0,003688	0,006365
$D_{C_3H_6, C_3H_8}$	0,002339	0,004036
$D_{C_3H_6, C_7H_{15}}$	0,003688	0,005913

Определим значения критериев Re и Pr . Для газового потока при условиях на входе в реактор получим

$$Re_{вх} = \frac{d_{пр} \nu_0}{\mu_{вх}} = \frac{0,00778 \cdot 1000}{0,05216} = 149,$$

$$Pr_{вх} = \frac{\mu_{вх}}{\rho_{вх} D_{вх}} = \frac{0,5216}{15,75 \cdot 0,003688} = 0,898.$$

Для газового потока на выходе из реактора

$$Re_{вых} = \frac{d_{пр} \nu_0}{\mu_{вых}} = \frac{0,00778 \cdot 1000}{0,06653} = 117,$$

$$Pr_{вых} = \frac{\mu_{вых}}{\rho_{вых} D_{вых}} = \frac{0,06653}{14,04 \cdot 0,005913} = 0,801.$$

4. *Определение высоты единицы переноса массы (БЕП).* Так как значение $Re < 350$, то используем уравнение

$$F_V(\text{БЕП}) = 0,549 Re^{0,5} Pr^{2/3},$$

где F_V — поверхность частиц катализатора, приходящаяся на единицу объема слоя катализатора, м²/м³.

Для частиц катализатора, имеющих форму цилиндра с высотой, равной диаметру, значение F_V определяют по формуле

$$F_V = 6(1 - \varepsilon) / d,$$



где ε — доля свободного объема; d — диаметр частиц катализатора (6,35 мм).

Имеем

$$F_V = \frac{6(1-0,5)}{6,35} = 0,472 \text{ мм}^2 / \text{мм}^3 = 472 \text{ м}^2 / \text{м}^3.$$

Далее

$$F_V(\text{ВЕР})_{\text{ВХ}} = 0,549 \cdot 149^{0,51} \cdot 0,898^{2/3} = 6,59,$$

$$(\text{ВЕР})_{\text{ВХ}} = \frac{6,59}{472} = 0,01395 \text{ м},$$

$$F_V(\text{ВЕР})_{\text{ВЫХ}} = 0,549 \cdot 0,117^{0,51} \cdot 0,801^{2/3} = 5,37,$$

$$(\text{ВЕР})_{\text{ВЫХ}} = \frac{5,37}{472} = 0,01138 \text{ м}.$$

Среднее значение высоты единицы переноса массы

$$\text{ВЕР} = \frac{0,01395 + 0,01138}{2} = 0,01265 \text{ м}.$$

5. *Определение числа единиц переноса массы.* Значение N_m находят с помощью уравнения

$$N_m = \int_{P_{A2}}^{P_{A1}} \frac{P_f dP_A}{(1 + P_A \delta_A)(P_A - P_{Ai})} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{y_f dy_A}{(1 + y_A \delta_A)(y_A - y_{Ai})},$$

где P_f , y_j — средние значения (логарифмическое или арифметическое) давления и концентрации пропилена на входе и выходе из реактора; δ_A — изменение числа молей на 1 моль реагирующего пропилена.

Согласно принятому допущению активность катализатора настолько высока, что концентрация пропилена на поверхности равна нулю, т. е. $y_{A1} = 0$ (реакция определяется диффузией). В этом случае N_m будет составлять

$$N_m = \int_{(y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}}}^{(y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}}} \frac{y_f dy_{C_3H_6}}{(1 + y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6}) y_{C_3H_6}}.$$

Это уравнение можно проинтегрировать, если принять, что y_f постоянная величина:

$$\begin{aligned} N_m &= y_f \int_{(y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}}}^{(y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}}} \frac{(1 + y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6} - y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6}) dy_{C_3H_6}}{(1 + y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6}) y_{C_3H_6}} = \\ &= y_f \left[\int_{(y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}}}^{(y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}}} \frac{dy_{C_3H_6}}{y_{C_3H_6}} - \int_{(y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}}}^{(y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}}} \frac{d(y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6})}{1 + y_{C_3H_6} \delta_{C_3H_6}} \right]. \end{aligned}$$

После интегрирования и некоторых преобразований получаем

$$N_m = 2,3 y_f \lg \frac{(y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}} [1 + (y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}} \delta_{C_3H_6}]}{(y_{C_3H_6})_{\text{ВЫХ}} [1 + (y_{C_3H_6})_{\text{ВХ}} \delta_{C_3H_6}]}. \quad (8.56)$$



Значение $(y_f)_{\text{вх}}$ определяется как среднее логарифмическое между $[1 + (y_{\text{C}_3\text{H}_6})_i \delta_{\text{C}_3\text{H}_6}]$ и $(1 + y_{\text{C}_3\text{H}_6} \delta_{\text{C}_3\text{H}_6})$:

$$(y_f)_{\text{вх}} = \frac{[1 + (y_{\text{C}_3\text{H}_6})_i \delta_{\text{C}_3\text{H}_6}] - (1 + y_{\text{C}_3\text{H}_6} \delta_{\text{C}_3\text{H}_6})}{2,31 \lg \frac{1 + (y_{\text{C}_3\text{H}_6})_i \delta_{\text{C}_3\text{H}_6}}{1 + y_{\text{C}_3\text{H}_6} \delta_{\text{C}_3\text{H}_6}}} = \frac{1 - (1 - 0,38 \cdot 0,6)}{2,31 \lg \frac{1}{1 - 0,38 \cdot 0,6}} = 0,855.$$

При условиях на выходе $(y_f)_{\text{вых}}$ определяем среднее арифметическое, так как концентрация пропилена в выходящем потоке мала:

$$(y_f)_{\text{вых}} = \frac{1 + (1 + y_{\text{C}_3\text{H}_6} \delta_{\text{C}_3\text{H}_6})}{2} = \frac{1 + 1 - 0,01 \cdot 0,6}{2} = 0,997.$$

Значение y_f находим как среднее арифметическое $(y_f)_{\text{вх}}$ и $(y_f)_{\text{вых}}$:

$$y_f = \frac{0,885 + 0,997}{2} = 0,941.$$

Подставив это значение в уравнение (8.59), получим

$$N_m = 2,3 \cdot 0,941 \frac{0,38(1 - 0,01 \cdot 0,6)}{0,01(1 - 0,38 \cdot 0,6)} = 3,66.$$

6. *Определение высоты слоя катализатора и объемной скорости.* Подставив рассчитанные выше значения ВЕП и N_m в уравнение (8.57), получим

$$L = (\text{ВЕП})N_m = 0,01267 \cdot 3,66 = 0,0464 \text{ м.}$$

Найдем объемную скорость газа, считая, что объем газового потока отнесен к температуре 20 °С и давлению 0,1 МПа:

$$v = \frac{1000 \cdot 22,4 \cdot 293}{0,0464 \cdot 43,2 \cdot 273} = 1200 \text{ м}^3 / \text{м}^3 \cdot \text{ч.}$$

Реакторы с катализатором в очень тонком слое в виде металлических сит используют для проведения реакций, протекающих с большой скоростью; определяющим этапом процесса в этом случае является диффузия. В промышленности реакторы такого типа применяют для окисления аммиака, производства азотной кислоты, формальдегида и др.

Пример 6. Адиабатические реакторы с ситчатым катализатором. Хорошо изучен процесс окисления аммиака. Установлено, что скорость процесса определяется скоростью диффузии от контактной поверхности катализатора.

Определить площадь ситчатого катализатора и количество аммиака, диффундирующего к его поверхности, если известен коэффициент массопередачи, а концентрация аммиака на поверхности контакта равна нулю, т. е. скорость реакции велика.

Исходные данные. Температура в реакторе 650—700 °С. Слой катализатора с сечением 1 см² и толщиной l образован рядами сеток из чистой платиновой проволоки или из сплава платины с родием (3—10 %) или палладием. Наиболее широко используют сетки из проволоки диаметром



от 0,04 до 0,09 мм с числом отверстий 1024—3600 на 1 см². Активная поверхность S_A сеток представляет собой общую поверхность проволоки на единицу всей поверхности и вычисляется по уравнению

$$S_A = 2\pi d\sqrt{n}, \quad (8.57)$$

где d — диаметр проволоки, см; n — число отверстий на 1 см².

Решение. Реакция окисления азота происходит с незначительным увеличением объема — следовательно, давление снижается, способствуя образованию оксида азота NO. При температуре 650—700 °С реакция протекает почти со 100 %-ным выходом. По мере повышения температуры скорость реакции увеличивается, но степень превращения уменьшается.

Время контакта τ очень мало и определяется выражением

$$\tau = V_{\text{св}} / \nu,$$

где $V_{\text{св}}$ — свободный объем слоя катализатора, м³; ν — объемный расход газа, м³/с.

Свободный объем слоя катализатора

$$V_{\text{св}} = fSmd / 100, \quad (8.58)$$

где f — коэффициент, определяющий зависимость между свободным и общим объемами сеток; S — поверхность сеток, м²; m — число сеток.

Объемный расход газовой смеси

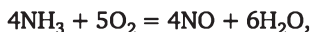
$$\nu = \nu_0 T \cdot 760 / 273P, \quad (8.59)$$

где ν_0 — объемный расход смеси при 0 °С и 760 мм рт. ст., м³/с; T — температура реакции при контакте, К; P — давление газа при контакте, мм рт. ст.

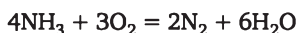
Чрезвычайно малое время контакта (порядка 1/10⁴) делает эту реакцию одной из самых быстрых реакций в гетерогенной системе газ — твердое тело.

Так как на основании приближенного расчета было установлено, что в условиях промышленного процесса количество реагирующего аммиака на 20—60 % больше, чем могло пройти к поверхности катализатора, предполагается, что реакция окисления аммиака относится к реакциям, которые начинаются на поверхности катализатора, но развиваются после этого в газовой фазе. Таким образом, можно доказать, что действительное количество реагирующего аммиака больше, чем количество аммиака, проходящего из газовой фазы к поверхности катализатора.

При определении необходимой высоты слоя катализатора допускают, что основная реакция идет по уравнению



а вторичная реакция



Предполагается, что все количество аммиака, которое достигает поверхности катализатора, реагирует по основной реакции при температуре 700 °С; вторичная реакция приводит к потере аммиака. Смесь реагентов содержит 10 % (об.) аммиака и 90 % (об.) воздуха.



Характеристика катализатора из платины (сита):

число отверстий на 1 см ²	1024
толщина проволоки, см	0,006
удельная поверхность, м ² /м ²	1,407
нагрузка, кг NH ₃ /м ² в сут.	600

В 1 ч на 1 м² сита окисляется следующее количество аммиака:

$$600 \cdot 1,407/24 = 35,1 \text{ кг NH}_3.$$

В рабочих условиях 95 % аммиака переходит в оксид азота NO. Для этого количества аммиака составлен материальный баланс (табл. 8.9).

Таблица 8.9

Часовой материальный баланс окисления аммиака на 1 м² сита

Вход			Выход				Единица измерения
NH ₃	O ₂	N ₂	NO	H ₂ O	O ₂	N ₂	
2,07	3,94	14,76	1,966	3,105	1,402	14,812	кмоль м ³ (при 0 °С и 760 мм рт. ст.) кг % (об.)
4,62	88,1	330,0	44,0	69,5	31,4	332,0	
35,10	126,0	412,5	58,6	56,0	45,0	414,0	
10,0	17,9	72,1	9,22	14,64	6,57	69,57	

Коэффициент диффузии газа А в газ В рассчитывают по формуле

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{1/2}}{P(V_A^{1/2} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \text{ см}^2 / \text{с}, \quad (8.60)$$

где V_A , V_B — мольные объемы газов А и В, участвующих в реакции при нормальной температуре кипения, см³/моль; M_A , M_B — молекулярные массы газов А и В.

При расчете принимают следующие значения мольных объемов:

	NH ₃	O ₂	N ₂	NO	H ₂ O
V_i , см ³ /моль	25,8	25,6	31,2	23,6	18,9

Значение коэффициента диффузии $D_{A, BC}$ газа А, который диффундирует через смесь газов В и С, вычисляют с помощью соотношения

$$D_{A, BC} = \frac{1 - y_A}{y_B / D_{AB} + y_C / D_{AC}},$$

где y_i — мольные доли компонентов в смеси; D — коэффициенты диффузии, определяемые по уравнению (8.60).

Значения коэффициентов диффузии даны в табл. 8.10.



Таблица 8.10

Коэффициенты диффузии, м²/ч

20 °С	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$ 0,0670	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$ 0,0646	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,0542	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,0651
700 °С	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$ 0,407	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$ 0,392	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,329	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,582
	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$ 0,422	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$ 0,364	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,504	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$ 0,464
	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$ 0,345	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$ 0,427	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow (\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O})}$ 0,412	

Средние плотности и молекулярные массы: для смеси на входе (20 °С)

$$\rho_{\text{вх}} = 1,156 \text{ кг/м}^3, \quad M_{\text{вх}} = 27,6;$$

для смеси на выходе (700 °С)

$$\rho_{\text{вых}} = 0,339 \text{ кг/м}^3, \quad M_{\text{вых}} = 27,0.$$

Для расчета вязкости смеси используют уравнение

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1,385\mu_1}{y_1\rho_1} \left(\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}} + \dots \right)} + \frac{\mu_2}{1 + \frac{1,385\mu_2}{y_2\rho_2} \left(\frac{y_1}{D_{2,1}} + \frac{y_3}{D_{2,3}} + \dots \right)}.$$

Значения плотностей и вязкостей компонентов смесей приведены в табл. 8.11.

Таблица 8.11

Плотности [кг/м³] и вязкости [кг/(м · ч)] компонентов смеси

Температура	Величины	Компоненты				
		NH ₃	O ₂	N ₂	H ₂ O	NO
20 °С	ρ	0,710	1,330	1,162	—	—
	μ	0,345	0,0748	0,0640	—	—
700 °С	ρ	—	0,401	0,351	0,226	0,377
	μ	0,1156	0,1742	0,1444	0,1505	0,1539

Считают, что слой катализатора подобен слою колец Рашига с $d = h = 0,06 \text{ мм}$. Эквивалентный диаметр этих колец

$$d_g = \sqrt{1,5d} = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Удельная поверхность колец

$$F_v = 2,84 \cdot 10^4 \text{ м}^2 / \text{м}^3.$$



Массовая скорость газовых реагентов

$$v_0 = 573,6 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

Критерии Рейнольдса и Шмидта имеют следующие значения:

$$\text{Re}_{20^\circ\text{C}} = 0,730, \text{Re}_{700^\circ\text{C}} = 0,367, \text{Sc}_{20^\circ\text{C}} = 0,760, \text{Sc}_{20^\circ\text{C}} = 0,812.$$

Коэффициент k_r вычисляют с помощью уравнения

$$k_r = 1,82 \text{ Re}^{-0,51}.$$

Высоту единицы переноса массы (ВЕР) определяют с помощью уравнения

$$(\text{ВЕР})F_v = \text{Sc}^{2/3} k_r.$$

Таким образом, рассчитав k_r и ВЕР, находим

	Вход	Выход
k_r	2,14	3,04
ВЕР.....	0,390	0,287

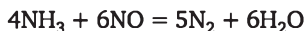
$$\text{ВЕР} = \frac{(0,390 + 0,287)2}{2,84 \cdot 10^4} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Число единиц переноса массы

$$N_m = y_{fm} \ln \frac{y_{A1}(1 + y_{A2}\delta_A)}{y_{A2}(1 + y_{A1}\delta_A)},$$

где δ_A — изменение числа молей во время реакции, рассчитанное на 1 моль аммиака; y_{A1}, y_{A2} — мольные доли аммиака в смеси газов на входе и выходе; y_{fm} — среднее логарифмическое значение сумм $(1 + y_{A1}\delta_A)$ и $(1 + y_{A2}\delta_A)$. В указанном случае $y_{Ai} \approx 0, y_{fm} \approx 1$.

Принимаем, что общие потери аммиака в процессе окисления определяются реакцией



которая происходит после реакции на поверхности контакта (2 %). Следовательно, превращается 98 % аммиака, а мольная его доля y_{A2} в смеси газов на выходе равно 0,002 (или меньше).

Число единиц переноса массы в этом случае

$$N_m = 1 \cdot 2,3 \lg \frac{0,111(1 + 0,002 \cdot 0,25)}{0,002(1 + 0,111 \cdot 0,25)} = 3,94 \approx 4.$$

Высота слоя катализатора L будет составлять

$$L = (\text{ВЕР})N_m = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Активная поверхность слоя, образованного из колец, в 1,5 раза больше, чем поверхность проволоочных сит. Используя проволоку вместо колец, нужно увеличить в 1,5 раза высоту слоя катализатора из платины, принимая $L = 0,072 \text{ м}$.



8.12. Определение параметров гетерогенно-каталитических процессов на лабораторных установках

Данные, получаемые в лаборатории при исследовании гетерогенных каталитических реакций, должны строго соответствовать стационарной химической активности и селективности катализатора независимо от того, что является целью исследования: построение кинетической модели процесса или подбор катализаторов.

Влияние процессов тепло- и массопередачи от потока к частице и внутри частицы, а также неоднородность температурного поля в газовой фазе и в катализаторе могут приводить к искажению результатов. Последующий анализ полученных данных представляет значительные трудности.

Пренебрежение диффузионными эффектами при измерении скоростей реакций приводит к кинетическим выражениям, лишенным смысла, поэтому гидродинамическим аспектам работы лабораторных реакторов следует уделять большое внимание.

Если в конструкции промышленного реактора должно учитываться существование температурных и концентрационных градиентов, то при проведении экспериментов в лабораторном масштабе задача состоит в том, чтобы исключить возможность существования таких градиентов. Иначе говоря, процесс в лабораторном реакторе должен отвечать собственно химическому превращению.

Наглядным примером этому является промышленное окисление аммиака до оксида азота на платиновом катализаторе. Эта реакция сильно зависит от скорости диффузии реагирующих веществ в газовой фазе к поверхности и от поверхности катализатора.

В лабораторных исследованиях необходимо создать условия для изучения поверхностной кинетики, не осложненной процессами тепло- и массопередачи.

На базе совместного рассмотрения закономерностей поверхностной кинетики и процессов переноса возможно создание более эффективного промышленного реактора.

8.12.1. Определение лимитирующей стадии процесса

Исследование кинетики гетерогенных систем начинают с установления лимитирующей стадии процесса. Химические процессы в гетерогенных системах могут протекать: а) в кинетической области; б) в диффузионной области (имеется в виду внешняя диффузия); в) в смешанной области.

Химические процессы, протекающие в кинетической области, характеризуются тем, что скорость собственно химической реакции является наиболее медленной, лимитирующей весь процесс.

Химические процессы, протекающие в диффузионной области, характеризуются тем, что лимитирующей является скорость диффузии реагентов к зоне реакции.



Химические процессы, протекающие в смешанной области, характеризуются тем, что скорости химического превращения и диффузии соизмеримы.

В диффузионной области скорость реакции, как и коэффициент диффузии, сравнительно мало зависят от температуры и меняются с изменением скорости газового потока аналогично диффузионному критерию Нуссельта, т. е. пропорционально скорости газового потока в степени 0,4—0,5 во внешнедиффузионной области.

В диффузионной области, кроме того, скорость реакции не зависит от конкретных особенностей ее химического механизма. Скорости разных реакций отличаются друг от друга из-за различия коэффициентов диффузии реагирующих веществ, а в случае обратимых реакций — поскольку неодинаковы условия равновесия. Все реакции в диффузионной области имеют первый порядок по реагирующему веществу при постоянном общем давлении. При этом порядок реакции по общему давлению отличается от порядка концентрации.

Условия возникновения диффузионной области создаются при больших скоростях реакций и малых скоростях диффузии, т. е. при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях газового потока.

Рассмотрим методы определения лимитирующей стадии процесса — наличие преобладающего влияния диффузионной или кинетической области.

а) Определение по температурному коэффициенту суммарной скорости процесса. Если с изменением температуры на 10 °С суммарная скорость процесса изменяется в 2—3 раза (как следует из закона Аррениуса), лимитирующей стадией является собственно химическое превращение. Если же с изменением температуры на 10 °С суммарная скорость процесса изменяется менее чем в 2 раза, лимитирующей стадией служит массообмен. В промежуточных случаях реакция протекает в диффузионно-кинетической области.

б) Определение по кажущемуся порядку реакции. Если он отличается от единицы, лимитирующей стадией является химическое превращение. Однако если порядок реакции равен единице, вопрос о лимитирующей стадии остается открытым, так как процесс массообмена зависит от концентрации также в первой степени.

в) Определение по зависимости суммарной скорости процесса от гидродинамических условий его проведения. Если скорость процесса не зависит от гидродинамических условий его проведения, то лимитирующей стадией является собственно химическое превращение. В случае влияния гидродинамики на скорость процесса лимитирующей стадией является либо процесс массообмена, либо одновременно процессы массообмена и химического превращения (т. е. реакция протекает в диффузионно-кинетической области).

Последний наиболее распространенный метод для установления лимитирующей стадии процесса контактно-каталитических реакций реализуется одним из следующих способов.



Способ 1. Проводят две серии опытов с двумя разными объемами слоя катализатора V_r в трубках одного и того же сечения при различных мольных объемных скоростях подачи газа и постоянном составе газа на входе. Измеряя степень превращения x на выходе и скорость подачи газа v_m , наносят опытные данные на график в координатах $x — V_r/v_m$. Если на графике данные двух серий опытов укладываются на одну кривую (рис. 8.22, а), лимитирующей стадией является кинетическая область, так как скорость процесса не зависит от изменения скорости газа. Если на графике получается отдельная кривая для каждой серии опытов (рис. 8.22, б), реакция протекает в диффузионной области. Если же, наконец, на графике при высоких скоростях газа (т. е. при малых значениях V_r/v_m) для двух серий опытов получаются сначала одна кривая, а затем две, то большим скоростям соответствует кинетическая область, а малым — диффузионная (рис. 8.22, в).

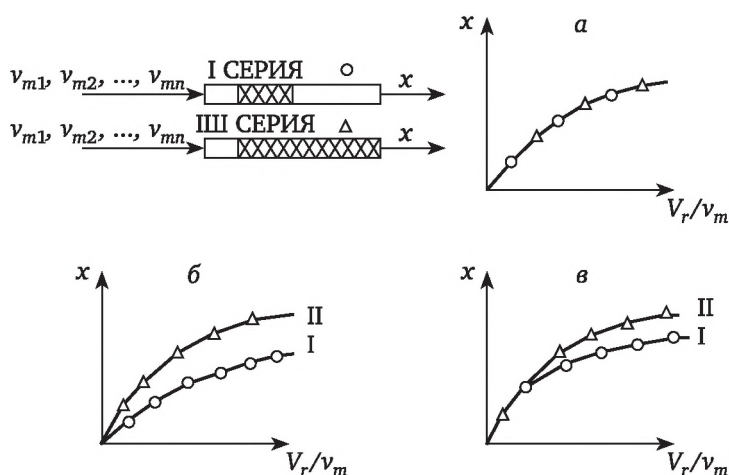


Рис. 8.22. Изменение степени превращения со скоростью подачи реагента в зависимости от лимитирующей стадии (первый способ):
 а — кинетическая область; б — диффузионная область;
 в — диффузионно-кинетическая область

Способ 2. Проводят несколько опытов при различных мольных объемных скоростях подачи газа и разных объемах слоя катализатора, но таким образом, чтобы отношение V_r/v_m сохранялось постоянным. При одинаковом в каждом опыте составе газа на входе измеряют степень превращения. Полученные таким образом опытные данные наносятся на график в координатах $x — v_m$.

Если окажется, что степень превращения постоянна, то диффузия не влияет на процесс, т. е. лимитирующей стадией является реакция. Кривая, представленная на рис. 8.23, показывает, что в области малых скоростей газа диффузия оказывает влияние на процесс, а при больших скоростях газа процесс переходит в кинетическую область, так как скорость газа перестает оказывать влияние на процесс.

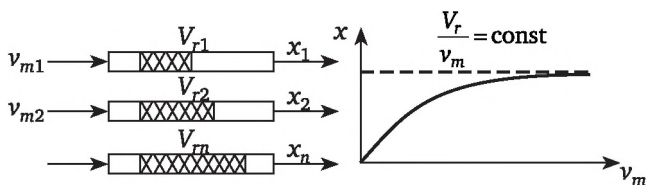


Рис. 8.23. Изменение степени превращения со скоростью подачи реагентов в зависимости от лимитирующей стадии (второй способ)

При изучении гетерогенных химических реакций (установление механизма реакций, определение оптимальных температурных режимов их проведения и т. д.) важно создать в лабораторной установке такие условия, при которых исключилось бы или сводилось к минимуму диффузионное сопротивление, т. е. реакция протекала бы в кинетической области. При этом очень важно уметь оценить, насколько полно исключено влияние диффузионного сопротивления, а следовательно, насколько точны экспериментальные данные по определению скорости реакции.

Из изложенного выше следует, что кинетическая область должна соответствовать тому участку кривой $w = f(v_m)$, на котором эта область становится постоянной и не зависит или мало зависит от дальнейшего увеличения v_m . В последнем случае можно оценить долю диффузионного сопротивления следующим образом. Приравнявая w к количеству вещества, перенесенному через диффузионный слой, получим

$$w = k_{0y} F_m \Delta p_A, \quad (8.61)$$

где w — скорость реакции, выраженная через число прореагировавших молей компонента А, приходящееся на единицу времени и единицу массы катализатора; k_{0y} — коэффициент массопередачи в газовой фазе; F_m — поверхность на единицу массы катализатора; Δp_A — разность парциальных давлений компонента А в диффузионном слое, равная

$$\Delta p_A = p_A^{\text{об}} - p_A^{\text{п}},$$

где $p_A^{\text{об}}$ — парциальное давление компонента А в газе; $p_A^{\text{п}}$ — то же на поверхности катализатора.

Коэффициент массопередачи k_{0y} входит в обобщенное уравнение Чилтона и Колборна, модифицированное применительно к гетерогенным реакциям Янгом и Хоугеном:

$$J_D = \left(\frac{k_{0y} M_m P}{G} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3} = a \left(\frac{\sqrt{F_p} G}{\mu} \right)^{n-1}. \quad (8.62)$$

Решая совместно уравнения (8.61) и (8.62) относительно $\Delta p_A / p_A$, получим

$$\frac{\Delta p_A}{p_A} = \frac{1}{a} \left(\frac{\sqrt{F_p} w M_m P}{p_A \mu F_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3} \left(\frac{\sqrt{F_p} G}{\mu} \right)^{n-1}, \quad (8.63)$$

где P — общее давление; p_A — парциальное давление компонента А; M_m — средняя молекулярная масса газа; μ и ρ — соответственно динамическая вязкость и плотность газа; D_{Am} — средний коэффициент диффузии компонента А в газовой фазе; a — коэффициент пропорциональности; $\sqrt{F_p G / \mu}$ — модифицированный критерий Re; F_p — поверхность одной частицы катализатора; G — массовая скорость газа.

Приводим значения a и n : при $Re < 620$ $a = 2,44$ и $n = 0,51$; при $Re > 620$ $a = 1,25$ и $n = 0,41$.

Введем обозначение

$$X = \left(\frac{\sqrt{F_p} w M_m P}{p_A \mu F_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3}$$

и на основе уравнения (8.63) построим график в координатах $\Delta p_A / p_A$ — X . В качестве параметра берутся числа $Re = \sqrt{F_p} G / \mu$, при этом для каждого значения Re получаются прямые, расходящиеся от начала координат под различными углами (рис. 8.24).

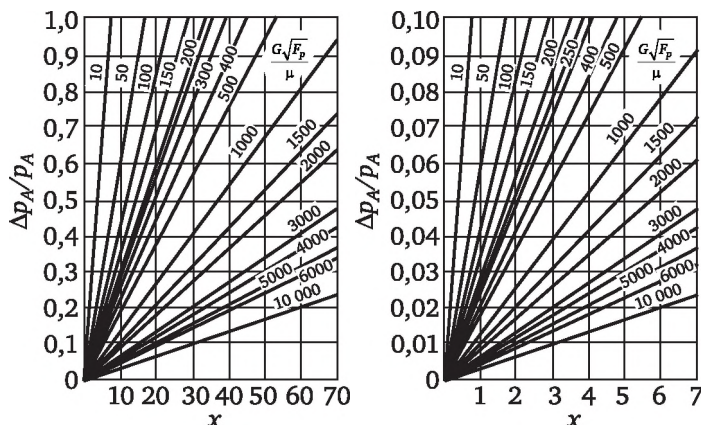


Рис. 8.24. Номограммы для определения $\Delta p_A / p_A$

Задаваясь пределом точности, с которой необходимо определять истинную скорость химической реакции, и отвечающим ей отношением $\Delta p_A / p_A$ в диффузионном слое, находят соответствующую скорость потоков при данном значении комплекса X .

Так, например, если экспериментальная точность определения скорости реакции должна быть более 10 %, диффузионным сопротивлением можно пренебречь, если $\Delta p_A / p_A = 0,1$ или меньше. Если точность должна быть 1 %, диффузионным сопротивлением можно пренебречь, если $\Delta p_A / p_A = 0,01$ или меньше, и т. д. Диффузионное сопротивление становится незначительным в тех случаях, когда реакция на поверхности протекает медленно, а также при высоких парциальных давлениях реагентов.

Следующие соотношения в выборе массовой скорости (критерия Re) также могут служить для ориентировки:



$\Delta p_A/p_A$	X	$Re = \sqrt{F_p} G / \mu$
0,1	5	450
0,1	10	17 000
0,01	5	25 000
0,01	10	80 000

Так, если точность 10 % допустима при $X = 5$, критерий должен быть не менее 450; при точности 1 % и $X = 5$ — не менее 25 000.

Диффузия становится определяющей при $p_A^н$ и $\Delta p_A/p_A = 1$. Это предельное состояние (рис. 8.25) достигается на «идеальном» катализаторе, когда реакция на поверхности протекает мгновенно и процесс характеризуется только скоростью подвода реагентов и скоростью отвода продуктов реакции. Как следует из рис. 8.25, диффузия становится определяющей и число X не может превышать приведенных ниже значений при указанных числах Re :

X	300	74	23	7,5
$Re = \frac{\sqrt{F_p} G}{\mu}$	10 000	1000	100	10

При $Re = 100$, например, число X не может превышать значения 23, соответствующего условиям идеального катализатора.

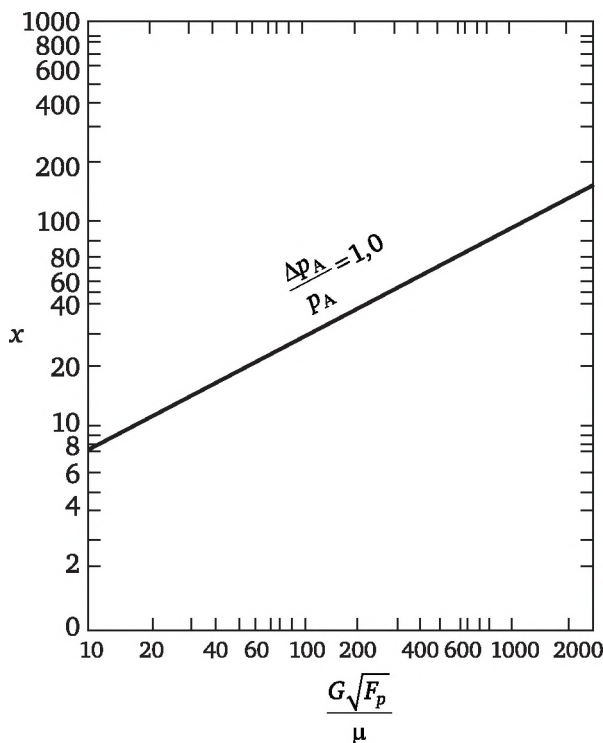


Рис. 8.25. Предельные значения x при различных значениях Re



8.12.2. Методы исследования кинетики каталитических реакций

Кинетику гетерогенно-каталитических реакций исследуют различными способами. Прежде всего различают проточный и статический методы — в зависимости от того, является реактор проточным или нет. Ввиду значительного отличия условий протекания процесса в статических установках и в реальных промышленных аппаратах и затруднений в использовании лабораторных данных для прикладных кинетических исследований промышленных газофазных реакций статический метод обычно не применяется.

Контактно-каталитические реакции исследуют обычно дифференциальным или интегральным методами. Если при проведении опыта скорость реакции определяется непосредственно, метод называется *дифференциальным*. Если же определяют количество вещества, прореагировавшего за какой-то промежуток времени или на каком-то участке реактора, метод называется *интегральным*.

Интегральный изотермический метод

Интегральный метод предполагает проведение кинетических экспериментов в аппарате идеального вытеснения.

Физические факторы, оказывающие влияние на каталитические реакции, нагляднее всего проявляются при рассмотрении уравнений материального и теплового баланса интегрального реактора с неподвижным слоем катализатора.

При этом предполагаются стационарность работы реактора, независимость свойств газа от температуры и пренебрежимо малый перепад давления (см. п. 8.11.2):

$$\underbrace{\frac{\partial x}{\partial \xi}}_a = \underbrace{\frac{1}{v d D_R} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)}_b + \underbrace{\frac{1}{v d D_L} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}}_c + \underbrace{\frac{d}{v c_0}}_d w = 0, \quad (8.64)$$

$$\underbrace{\frac{\partial \theta}{\partial \xi}}_a = \underbrace{\frac{1}{v c_p d \lambda_R} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right)}_b + \underbrace{\frac{1}{v c_p d \lambda_R} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}}_c + \underbrace{\frac{\sum \Delta H_j d}{T_0 v c_p}}_d w_j = 0. \quad (8.65)$$

Уравнения (8.64) и (8.65) связывают концентрацию и температуру с длиной слоя (a) с учетом массо- и теплопереноса в радиальном (b) и продольном (c) направлениях и образования продуктов (d).

При рассмотрении задач, которые ставятся в лабораторном исследовании, искомое соотношение представляет собой соотношение между членами a и d в уравнении сплошности. Следовательно, в идеальном случае члены b и c должны быть равны нулю, т. е. должны быть равны нулю градиенты температуры и концентрации в радиальном направлении и должна быть пренебрежимо мала диффузия в продольном направлении.



В реальном же случае ограниченная теплопроводность слоя катализатора в поперечном направлении является причиной того, что превращения и выходы в разных точках сечения слоя не равны, а это вызывает появление радиального градиента c_p .

При исследовании гетерогенных каталитических процессов экспериментаторы, как правило, стремятся установить в интегральном реакторе изотермический режим.

Конструирование интегральных проточных реакторов со строго изотермическим температурным полем сопряжено с существенными трудностями. Простейшим решением является применение реактора малых размеров. Катализатор должен быть в этом случае в достаточной мере измельчен. Однако уменьшение размеров зерен катализатора может быть невыгодным из-за неблагоприятных условий теплоотвода.

Перепад температуры между центром сечения слоя катализатора и его периферией определяется уравнением

$$\Delta T = w \Delta H D^2 / 16 \lambda,$$

где λ — эффективная теплопроводность слоя катализатора; D — диаметр реактора.

Величина λ уменьшается с уменьшением частиц катализатора, поэтому перепад температуры возрастает. В то же время увеличение размеров зерен катализатора приводит к неоднородному полю скоростей по сечению реактора (практически отношение D/d во многих исследованиях составляет от 5 до 8).

Дифференциальный метод

Наиболее простая конструкция проточного дифференциального реактора была предложена Хоугеном и Ватсоном. Эти авторы рекомендуют работать с очень тонким слоем катализатора, вдоль которого степень превращения изменяется незначительно. В работах Хоугена приведены убедительные доводы в пользу дифференциального реактора.

Очевидно, что в дифференциальном реакторе различные градиенты сведены к минимуму. Это достигается ограничением источника появления таких градиентов, т. е. степени превращения. В то же время дифференциальный реактор фактически не является безградиентным, поскольку длина слоя катализатора конечна и вдоль нее степень превращения изменяется от 0 до x . Помимо этого, градиенты в пространстве между фазами в дифференциальных реакторах минимальны не во всех случаях. Поэтому к использованию данного метода следует подходить с большой осторожностью.

Проточно-циркуляционный метод

Принцип дифференциального реактора с дополнительной турбулизацией потока для изучения кинетики каталитических реакций был реализован в проточно-циркуляционном методе. Перемешивание газовой смеси в проточно-циркуляционной системе достигается за счет



циркуляции реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока. Циркуляция с большой скоростью достигается с помощью поршневых электромагнитных насосов высокой производительности.

Как показано на рис. 8.26, проточно-циркуляционный реактор состоит из контура, в котором находится объем катализатора V_r и циркуляционный насос, обеспечивающий циркуляцию газа со скоростью q , значительно превышающей скорость подачи сырья и вывода реакционной смеси v . Скорость превращения при проходе через слой катализатора выражается уравнением

$$w = (q + v)(x_k - x_n) / V_r. \quad (8.66)$$

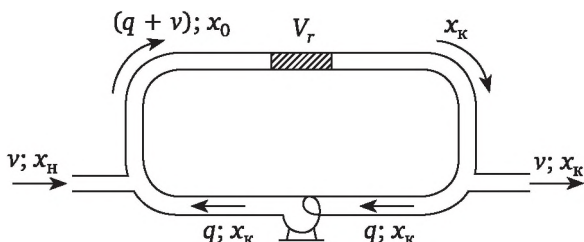


Рис. 8.26. Принципиальная схема проточно-циркуляционного реактора

Средняя скорость реакции в системе, рассчитываемая по балансу между подаваемым сырьем и выходящим потоком,

$$w_{cp} = v(x_k - x_n) / V_r.$$

Из уравнения материального баланса следует:

$$qx_k + vx_n = (q + v)x_0,$$

или

$$x_0 = (qx_k + vx_n) / (q + v). \quad (8.67)$$

Если уравнение (8.66) должно соответствовать бесконечно малому превращению, то $x_k \rightarrow x_0$, или в уравнении (8.67) q должно быть настолько больше v , что $x_0 \rightarrow x_k$. При $q \gg v_0$ скорость, выраженная через концентрации на входе и выходе, равна дифференциальному превращению за цикл;

$$w = (x_k - x_n)(V_r / v) = (x_k - x_0)V_r / (q + v).$$

Таким образом, достигается общее конечное превращение $x_k - x_n$ при бесконечно малом превращении $x_k - x_0$ за один цикл.

Проточно-циркуляционный метод характеризуется практическим отсутствием градиентов.



К недостаткам метода следует отнести сложность аппаратного оформления (циркуляционные насосы большой производительности, необходимость термостатирования цикла для реакций с участием паров высококипящих жидкостей), необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния, в некоторых случаях — возможное усиление побочных процессов.

Интегральный неизотермический метод

Неизотермические реакторы применяются в сравнительно редких случаях. Одной из первых работ на эту тему является работа Вильсона, который предложил неизотермический метод для определения порядка простой реакции

$$w = k_0 e^{-E/RT} p_A^n. \quad (8.68)$$

Если в неизотермическом реакторе протекает единственная реакция, то по измеренному температурному профилю рассчитывается профиль концентраций. Дифференцируя профиль концентраций, можно рассчитать скорость реакции в каждом сечении реактора. Таким образом, из двух профилей температуры, измеренных при различных начальных концентрациях, можно получить значение порядка реакции:

$$\lg \frac{w_1}{w_2} = n \lg \frac{p_{A1}}{p_{A2}}.$$

Из уравнения (8.68) нетрудно получить затем значения предэкспоненциального множителя k_0 и энергии активации E .

8.12.3. Определение кинетических констант

Конечной целью кинетического исследования является выбор формы кинетических уравнений и расчет входящих в них констант. Обработка экспериментальных данных для нахождения кинетических уравнений предусматривает: 1) постулирование возможного механизма; 2) составление уравнений скорости, соответствующих этому механизму; 3) оценку констант уравнений; 4) выбор уравнений, которые дают значения, наиболее близкие к экспериментальным данным.

Кинетические константы определяют следующими приемами.

Способ 1. Допущение о линейной зависимости между скоростью реакции и кинетическими константами.

В этом случае зависимость $f(w)$ аппроксимируется прямой:

$$f(w) = a + bp_A + cp_R + dp_S.$$

Предположим, что уравнение кинетики можно представить в виде

$$w = \frac{k(p_A - p_R p_S / K)}{1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S}$$

или



$$w = \frac{(p_A - p_R p_S / K)}{a + b p_A + c p_R + d p_S}.$$

Последнее уравнение перепишем в виде

$$\frac{p_A - p_R p_S / K}{w} = a + b p_A + c p_R + d p_S. \quad (8.69)$$

Уравнение (8.69) наглядно показывает, что константы кинетического уравнения входят в него в линейной форме, а левая часть равенства является функцией скорости реакции. Значения констант находятся методом наименьших квадратов. Если какая-либо константа окажется отрицательной, механизм исследуемой реакции необходимо пересмотреть.

Пример 1. Диоксид азота разлагается на поверхности платины. Некоторые экспериментальные данные, полученные при 741 °С, приведены ниже:

T °С	315	750	1400	2250	3450	5150
p_{O_2} атм	10	20	30	40	50	60
p_{NO_2} атм	85	75	65	55	45	35
$1/w$ (расчетное) (кг кат. · ч)/кмоль	26,7	55,9	73,1	97,7	142,8	196,0

Кислород, а возможно, и диоксид азота, адсорбируются, следовательно, необходимо проверить два кинетических уравнения

$$w = -\frac{dp_{NO_2}}{d\tau} = \frac{k p_{NO_2}}{1 + K_{NO_2} p_{NO_2} + K_{O_2} p_{O_2}}, \quad (8.70)$$

$$w = -\frac{dp_{NO_2}}{d\tau} = \frac{k p_{NO_2}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}}. \quad (8.71)$$

Решение. Перепишем уравнения скорости в следующем виде:

$$y = \frac{p_{NO_2}}{w} = \frac{1 + K_{NO_2} p_{NO_2} + K_{O_2} p_{O_2}}{k} = a + b p_{NO_2} + c p_{O_2}, \quad (8.72)$$

$$y = \frac{p_{NO_2}}{w} = \frac{1 + K_{O_2} p_{O_2}}{k} = a + b p_{O_2}. \quad (8.73)$$

Приведенная выше величина $1/w = -d\tau / dp_{NO_2}$ была определена по формуле шести точек. Определим константы кинетических уравнений методом наименьших квадратов. Из уравнения (8.72) имеем

$$\Sigma(a + b p_{NO_2} + c p_{O_2} - y)^2 = \min.$$

Приравнявая нулю производные по a , b и c , после перегруппировки получим

$$\begin{aligned} n a + b \Sigma p_{NO_2} + c \Sigma p_{NO_2} - \Sigma y &= 0, \\ a \Sigma p_{NO_2} + b \Sigma p_{NO_2}^2 + c \Sigma p_{NO_2} p_{O_2} - \Sigma p_{NO_2} \cdot y &= 0, \\ a \Sigma p_{NO_2} + b \Sigma p_{NO_2} p_{O_2} + c \Sigma p_{O_2}^2 - \Sigma p_{O_2} \cdot y &= 0. \end{aligned}$$



Числовые значения коэффициентов приведены ниже.

p_{O_2}	p_{NO_2}	$\frac{1}{w}$	$\frac{p_{NO_2}}{w}$	$p_{NO_2}^2$	$p_{NO_2}p_{O_2}$	$p_{O_2}^2$	$p_{NO_2}y$	$p_{O_2}y$
10	85	26,7	2295,5	7225	850	100	192 908	22 695
20	75	55,9	4192	5625	1500	400	314 437	83 850
30	65	73,1	4752	4225	1950	900	308 848	142 545
40	55	97,7	5374	3025	2200	1600	294 937	214 940
50	45	142,8	6425,5	2025	22 500	2500	289 170	321 300
60	35	196,0	6660	1225	21 000	3600	240 000	411 600
...
210	360	—	29 673	23 350	10 850	9100	1 640 300	1 196 930

После подстановки значений коэффициентов находим:

$$6a + 310b + 210c - 29673 = 0,$$

$$360a + 23\,350b + 10\,850c - 1\,640\,300 = 0,$$

$$210a + 10\,850b + 9100c - 1\,196\,930 = 0.$$

Решая эти уравнения, получаем

$$a = 10477, b = -89,8, c = -4,15.$$

Из уравнения (8.73) имеем

$$pa + b \sum p_{O_2} - \sum y = 0, \quad a \sum p_{O_2} + b \sum p_{O_2}^2 - \sum p_{O_2} y = 0,$$

$$6a + 210b - 29\,673 = 0, \quad 210a + 9100b - 1\,196\,930 = 0,$$

откуда $a = 1778$ и $b = 90,5$.

Поскольку отрицательные константы не имеют физического смысла, кинетическое уравнение (8.70) неадекватно. Опытным данным отвечает уравнение (8.71):

$$w = 0,00056 p_{NO_2} / (1 + 0,0506 p_{O_2}).$$

Способ 2. Анализ зависимости $f(w)$ от значений давления исходного компонента p_A .

Для каждого возможного механизма уравнение скорости записывается в виде

$$f(w) = A' + B' p_A$$

и строится график в координатах $f(w) — p_A$. Если на графике получаем прямую, то уравнение скорости соответствует принятому механизму.



Предположим, что уравнение скорости имеет вид

$$w = \frac{k(p_A - p_R p_S / K)}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

или

$$\frac{p_A - p_R p_S / K}{w} = a + b p_A + c p_R. \quad (8.34)$$

При проведении опытов с исходной смесью, состоящей из чистого компонента А, справедливы следующие соотношения:

$$P = p_A + p_R + p_S, p_S p_S = p_R, p_R + p_S = 2p_R, p_R = (P - p_A)/2.$$

На основании указанных соотношений уравнение (8.74) приводится к виду

$$[P_A - (p_R - p_S)K] / w = A' + B' p_A,$$

где

$$A' = a + \frac{1}{2} c P, \quad B' = b - \frac{1}{2} c.$$

Пример 2. Определить скорость реакции окисления SO_2 в SO_3 на платиновом катализаторе в дифференциальном реакторе при общем давлении в системе, равном 790 мм рт. ст.

Необходимо рассмотреть следующие факторы, которые могут оказывать влияние на скорость каталитического процесса: активированную адсорбцию SO_2 и SO_3 , поверхностную реакцию и десорбцию SO_3 . Записав уравнения скорости для этих четырех случаев и сопоставив их с экспериментальными наблюдениями, можно определить, что наиболее медленным этапом процесса является поверхностная реакция.

Для нахождения констант в уравнении скорости необходимо, чтобы при эксперименте изменялись парциальное давление каждого компонента и общее давление, а состав смеси оставался постоянным. Поэтому нужно определить изменение степени превращения при постоянном составе и постоянном парциальном давлении индивидуальных компонентов.

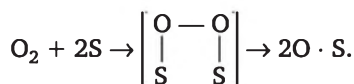
Экспериментальные данные, полученные при 480 °С, приведены ниже.

Скорость реакции, моль/ (г кат. · ч)	Парциальное давление на поверхности			Скорость реакции, моль/ (г кат. · ч)	Парциальное давление на поверхности		
	SO_3	SO_2	O_2		SO_3	SO_2	O_2
0,02	0,0428	0,0255	0,186	0,08	0,0236	0,0443	0,195
0,04	0,0331	0,0352	0,190	0,10	0,0214	0,0464	0,196
0,06	0,0272	0,0409	0,193	0,12	0,0201	0,0476	0,197



Требуется установить механизм реакции путем оценки констант уравнения скорости и сопоставления экспериментальных скоростей реакции с расчетными значениями.

Решение. Предполагаемым механизмом является химическая адсорбция атомов кислорода на поверхности катализатора, который реагирует с диоксидом серы из газовой фазы. Если считать, что молекулярный кислород вначале адсорбируется на одной паре активных свободных центров и диссоциирует на два атома, то процесс можно представить таким образом:

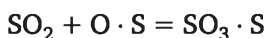


Если предположить, что поверхностная реакция является определяющим этапом, то при адсорбции кислорода должно быть достигнуто равновесие. Концентрация атомарного кислорода определяется уравнением равновесия

$$K_0 = C_0^2 / p_{\text{O}_2} C_L^2,$$

где C_0 — концентрация адсорбируемого атомного кислорода; C_L — концентрация пар свободных активных центров. Величина $C_0 = \sqrt{K_0 p_{\text{O}_2} C_L}$.

Этап поверхностной реакции



может быть представлен кинетическим соотношением

$$w = k \left(p_{\text{SO}_2} C_0 - \frac{1}{K_p} C_{\text{SO}_3} \right), \quad (8.75)$$

где K_p — константа равновесия поверхностной реакции.

Концентрация компонента SO_3 , адсорбируемого на поверхности катализатора,

$$C_{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} C_L.$$

Подставив значения C_0 и C_{SO_3} в уравнение (8.75), получим

$$w = k \left(K_0^{0.5} \cdot p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5} - \frac{K_{\text{SO}_3}}{K_p} p_{\text{SO}_2} \right) C_L. \quad (8.76)$$

Общая концентрация $C_{\text{а.ц}}$ активных центров

$$C_{\text{а.ц}} = C_L + K_0^{0.5} p_{\text{O}_2}^{0.5} C_L + K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} C_L + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2} C. \quad (8.77)$$

Последнее слагаемое вводится в уравнение (8.77) потому, что существует возможность адсорбции азота на катализаторе. Подставив значение C_L из уравнения (8.77) в уравнение (8.76) и обозначив $K = K_0^{0.5} K_S / K_{\text{SO}_3}$, имеем



$$w = \frac{kC_{a.c}K_0^{0,5}(p_{SO_3}p_{O_2}^{0,5} - p_{SO_3} / K)}{1 + K_0^{0,5}p_{O_2}^{0,5} + K_{SO_3}p_{SO_3} + K_{N_2}p_{N_2}}. \quad (8.78)$$

Так как парциальные давления SO_2 и SO_3 малы, то p_{N_2} не может значительно изменить давление, а произведение $K_{N_2}p_{N_2}$ в уравнении (8.78) можно считать постоянным. Следовательно, степень превращения может вызывать изменение состава. Таким образом, величины p_{O_2} , p_{SO_2} и p_{SO_3} зависят от степени превращения и начального состава.

Преобразуем уравнение (8.78) к виду

$$w = \frac{kC_{a.c}K_0^{0,5}(p_{SO_2}p_{O_2}^{0,5} - p_{SO_3} / K)}{A' + B'p_{п,SO_2}},$$

где

$$A' + B'p_{п,SO_2} = \frac{p_{п,SO_2}p_{п,O_2}^{0,5} - p_{п,SO_3} / K}{w} = R, \quad (8.79)$$

где индекс «п» указывает, что имеется в виду парциальное давление на поверхности катализатора.

Из приведенных определений следует, что при 480 °С константа K равна 73, а R в зависимости от $p_{п,SO_3}$ имеет следующие значения:

$p_{п,SO_3}$	0,015	0,02	0,03	0,04
R	0,1	0,18	0,33	0,48

Уравнение (8.79) можно записать в виде

$$R = 15,3p_{п,SO_3} - 0,127. \quad (8.80)$$

Уравнение (8.80) используется при расчете скорости реакции для нескольких установленных значений парциального давления. Подставив значение R , определенное по уравнению (8.80), в выражение (8.79), получим величину w . Так, при $p_{п,SO_3} = 0,0428$ атм находим

$$R = 15,3 \cdot 0,0428 - 0,127 = 0,525,$$

$$0,525 = \frac{0,0255 \cdot 0,186^{0,5} - 0,0428 / 73}{w},$$

$$\text{откуда } w = 0,020 \text{ кмоль/}(\text{г кат.} \cdot \text{ч}).$$

Ниже сопоставлены расчетные и экспериментальные значения w .

$p_{п,SO_3}$	R	$w_{\text{расч}}$	$w_{\text{эксп}}$	$p_{п,SO_3}$	R	$w_{\text{расч}}$	$w_{\text{эксп}}$
0,0428	0,525	0,020	0,020	0,0236	0,232	0,083	0,080
0,0331	0,377	0,039	0,040	0,0214	0,199	0,102	0,100
0,0272	0,287	0,061	0,060	0,0201	0,179	0,117	0,120

Способ 3. Использование начальных скоростей реакций. Начальные или равновесные (для обратимых реакций) состояния изучае-



мой системы определяются достаточно точно. Поэтому начальные скорости реакций можно применять для предварительной оценки возможного механизма и кинетики данных реакций. Ориентируясь на характер зависимости начальных скоростей от давления и состава исходной смеси реагентов, далее уточняют кинетику изучаемой реакции по одному из приведенных выше способов.

Для определения начальных скоростей реакции используют графики $x - V_r/v_m$; при этом применяют один из следующих четырех методов:

- 1) находят тангенс угла наклона кривой при $x = 0$ на графике (рис. 8.27, а);
- 2) строят график в координатах $x/(V_r/v_m) - V_r/v_m$ и производят экстраполяцию до значения $V_r/v_m = 0$ (рис. 8.27, б);
- 3) измеряют несколько значений тангенсов угла наклона на кривой $x - V_r/v_m$; значения этих тангенсов наносят на график $\text{tg}\alpha - V_r/v_m$ и производят экстраполяцию до значения $V_r/v_m = 0$ (рис. 8.27, в);
- 4) подбирают эмпирическое уравнение, описывающее опытную кривую в координатах $x - V_r/v_m$, и дифференцируют его.

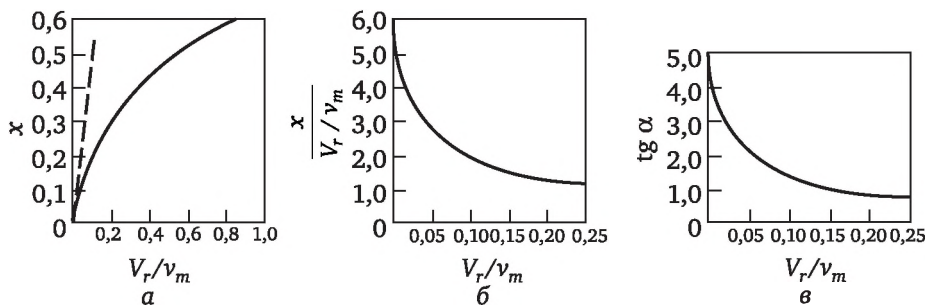


Рис. 8.27. К определению начальных скоростей реакций

Первый метод непосредственно дает значение начальной скорости реакции, однако ему свойствен тот недостаток, что в начале координат графика $x - V_r/v_m$ точность опытных данных невелика.

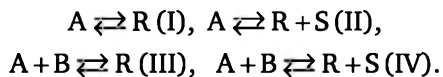
Второй метод имеет то преимущество, что исключается необходимость в определении тангенса угла наклона, однако при приближении к значениям $V_r/v_m = 0$ на графике $x/(V_r/v_m) - V_r/v_m$ точка на ординате при $V_r/v_m = 0$ может быть выше, чем дает экстраполяция.

В *третьем методе* требуется точное определение $\text{tg}\alpha$, но можно использовать конечные значения V_r/v_m , при которых значения $\text{tg}\alpha$ получаются более точными.

В *четвертом методе* не всегда представляется возможным подобрать уравнение.

Выбор метода из четырех перечисленных зависит от характера реакции и хода кривой в координатах $x - V_r/v_m$.

Наиболее важным фактором, влияющим на кинетику газовых реакций, протекающих на твердых катализаторах, является давление. Рассмотрим четыре типа реакций:



Механизм рассматриваемых реакций, определяющий скорость, может быть одним из следующих.

А. Реакция между адсорбированными молекулами реагентов и продуктов при наличии или отсутствии диссоциации какого-либо адсорбированного компонента. При этом определяющими скорость могут быть: а) адсорбция компонента А; б) адсорбция В; в) десорбция R; г) реакция на поверхности.

Б. Реакция между адсорбированными атомами компонента А, причем В, R и S адсорбированы в виде молекул. После диссоциации А адсорбируется на активных центрах. При этом определяющими скорость могут быть: е) адсорбция компонента А (с диссоциацией); ф) адсорбция В; г) десорбция R (или S); з) реакция на поверхности.

В. Реагент В не адсорбируется. Адсорбируются молекулы А, R и S. При этом определяющими скорость могут быть: и) адсорбция А; j) десорбция R; к) реакция на поверхности.

Г. Реагент В не адсорбируется. Адсорбируются атомы компонента А и молекулы R и S. После диссоциации А адсорбируется на активных центрах. При этом определяющими скорость могут быть: л) адсорбция А; м) десорбция R; н) реакция на поверхности.

Д. Реагент А не адсорбируется. Адсорбируются молекулы В, R и S. При этом определяющими скорость могут быть: о) соударения А; р) десорбция R (или S); q) адсорбция В.

Е. Некатализируемая реакция. При этом определяющей скоростью является г) гомогенная газовая реакция.

Расчетные уравнения и графики для определения начальных скоростей реакций и механизма их протекания для приведенных выше вариантов представлены на рис. 8.28. На этих графиках по оси ординат отложена начальная скорость реакции w_0 , а по оси абсцисс — общее давление в системе P . В соответствии с рис. 8.28 в табл. 8.12—8.21 указаны определяющие стадии процесса для девяти основных случаев, которые могут встретиться на практике при определении зависимости начальной скорости реакции от общего давления в системе.

Случай 1. В ходе реакции происходит отравление катализатора. Десорбция одного продукта; $K = \infty$ (табл. 8.12).

Таблица 8.12

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
с	с	с	с
г	г	г	г
ж	ж	ж	ж
м	м	м	м
—	—	р	р



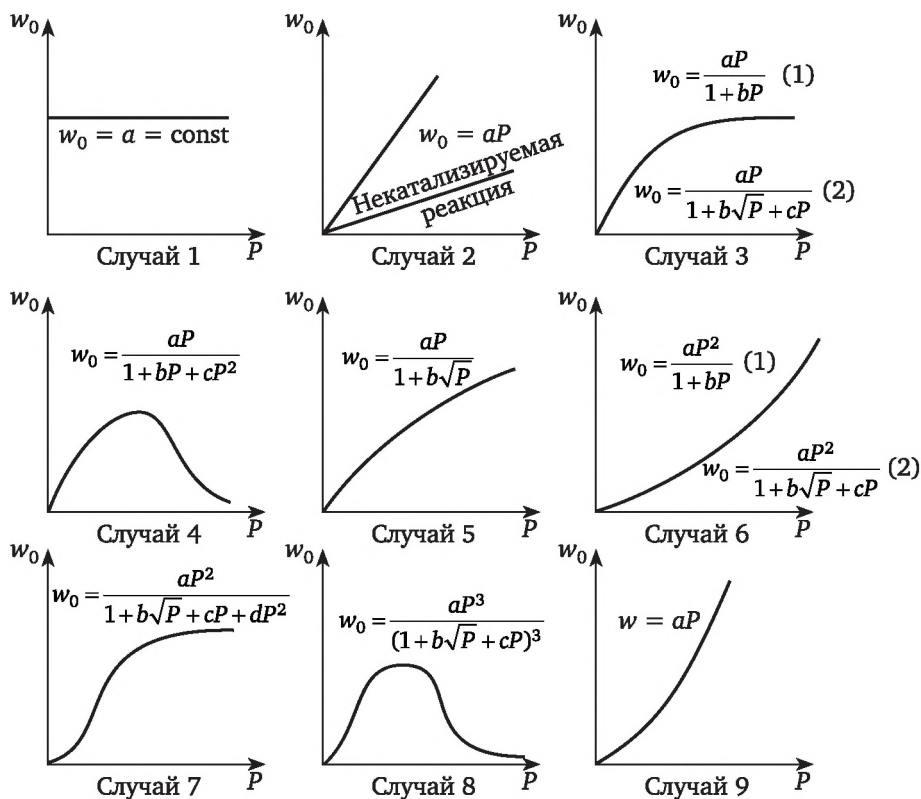


Рис. 8.28. Начальные скорости простейших газовых реакций. Влияние общего давления

При $K \neq \infty$ (равновесная адсорбция S) лимитирующие стадии процесса находим по табл. 8.13.

Таблица 8.13

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	c	—	c
—	g	—	g
—	j	—	j
—	m	—	m
—	—	—	p

Случай 2. Начальная скорость реакции увеличивается линейно с возрастанием общего давления. Этой же закономерности подчиняются некаталитические обратимые реакции. Адсорбция одного реагента (или когда другие реагенты не адсорбируются либо не присутствуют). Некатализируемая реакция (табл. 8.14).



Таблица 8.14

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
a	a	—	—
e	e	—	—
i	i	i	i
l	l	l	l
—	—	q	q

Случай 3. Начальная скорость реакции асимптотически приближается к некоторому максимальному значению. Адсорбция А — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Адсорбция В — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Реакция на поверхности ($A \rightleftharpoons R$). Реакция на поверхности ($2A \rightleftharpoons$). Десорбция одного продукта; $K \neq \infty$ (табл. 8.15).

Таблица 8.15

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
c ($K \neq \infty$)	—	a	b
d	—	a	b
g ($K \neq \infty$)	—	—	—
h	h	—	—
j ($K \neq \infty$)	—	—	—
k	—	—	—
m ($K \neq \infty$)	—	—	—
n	—	—	—

Случай 4. Начальная скорость реакции проходит через максимум, имея почти линейный начальный участок, и асимптотически уменьшается при высоких давлениях. Реакция на поверхности, определяющая ($A \rightleftharpoons R + S$). Адсорбция А, контролируемая диссоциацией ($A + B \rightleftharpoons R + S$). Механизм находим по табл. 8.16.

Таблица 8.16

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	d	—	—
—	—	e	e
—	k	—	—



Случай 5. Начальная скорость реакции прогрессивно увеличивается с давлением, начиная от линейного изменения, и приближается к значению, пропорциональному корню квадратному из давления. Адсорбция В, контролируемая диссоциацией $A(A + B \rightleftharpoons)$. Механизм находим по табл. 8.17.

Таблица 8.17

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	f	f
—	—	—	—

Случай 6. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления и приближается к значению, пропорциональному давлению в первой степени. Реакция на поверхности — определяющая стадия; В не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons R$). Столкновения — определяющие стадии; А не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons R$).

Реакция на поверхности — определяющая стадия: А диссоциирует; В не адсорбируется ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. 8.18.

Таблица 8.18

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	k	—
—	—	o	—
—	—	n	n

Случай 7. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления, а затем приближается асимптотически к постоянному значению. Реакция на поверхности — определяющая стадия; диссоциация отсутствует ($A + B \rightleftharpoons$); то же (В не адсорбируется). Столкновения А — определяющие стадии ($A + B \rightleftharpoons R + S$). Десорбция одного продукта — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$); $K \neq \infty$ (табл. 8.19).

Таблица 8.19

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	c ($K \neq \infty$)	—
—	—	d	d
—	—	g ($K \neq \infty$)	—



Окончание табл. 8.19

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	j ($K \neq \infty$)	k
—	—	m	o
—	—	p ($K \neq \infty$)	—
—	—	p	—

Случай 8. При низких давлениях скорость возрастает пропорционально квадрату давления, проходит через максимум и снижается при высоких давлениях. Реакция на поверхности, контролируемая диссоциацией A ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. 8.20.

Таблица 8.20

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	h	h
—	—	—	—

Случай 9. Характерен для некаталитических реакций. Начальная скорость реакции возрастает пропорционально квадрату давления. Некатализируемая реакция — определяющая стадия ($A + B \rightleftharpoons$). Механизм находим по табл. 8.21.

Таблица 8.21

Тип реакции			
I	II	III	IV
Механизм			
—	—	r	r
—	—	—	—

На рис. 8.29 представлено шесть типичных зависимостей начальных скоростей реакций для бимолекулярных газовых реакций от состава исходной смеси, рассчитанного на мольную долю компонента A (N_A). Все шесть вариантов перечислены ниже.

Случай 1. Скорость адсорбции A является лимитирующей (компонент B не адсорбируется).

Механизм в соответствии с ранее приведенной классификацией соответствует i и 1. Начальная скорость реакции возрастает линейно с N_A . Экстраполяция прямой до $N_A = 1,0$ указывает на ускорение скорости адсорбции A в отсутствие B. Однако катализатор быстро насыщается A, и адсорбция прекращается.



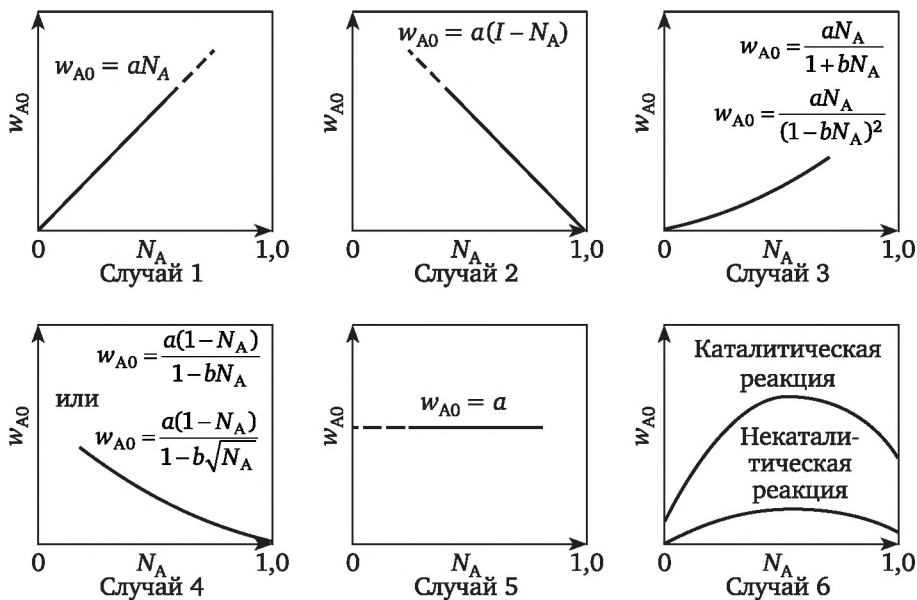


Рис. 8.29. Начальные скорости бимолекулярных газовых реакций.
Влияние исходного состава N_A

Случай 2. Скорость адсорбции В является лимитирующей при отсутствии адсорбции А. Принимается механизм q. Экстраполяция до $N_A = 0$ дает максимальное значение, соответствующее скорости адсорбции В в отсутствие А.

Случай 3. Лимитирующей является скорость адсорбции А в отсутствие или при наличии диссоциации А и приближении компонента В к состоянию равновесной адсорбции. Принимаются механизмы а и е. Начальная скорость реакции возрастает быстрее, чем по линейному закону.

Случай 4. Лимитирующей является скорость адсорбции В при наличии или отсутствии диссоциации компонента А и приближении компонента А к состоянию равновесной адсорбции. Принимаются механизмы b и f.

Случай 5. Начальная скорость реакции не зависит от состава исходной смеси. Лимитирующей является скорость десорбции R при константе равновесия $K = \infty$ для реакции типа $A + B \rightleftharpoons R$. Принимаются механизмы c, g, j, m, p. Этот же случай справедлив при определяющей скорости десорбции R и $K \neq \infty$ для реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$ механизмах c, g, j, m и p.

Случай 6. Лимитирующей является скорость реакции на поверхности катализатора. Принимаются механизмы d, h, k, n и o. Лимитирующей может быть также скорость десорбции ($K \neq \infty$) для реакции типа $A + B \rightleftharpoons R$ при механизмах c, g, j, m и p. Этот же случай применим для некаталитической реакции с механизмом г.

Если начальная скорость реакции равна нулю в присутствии или в отсутствие компонентов А и В и проходит через максимум близко к средним значениям содержания компонентов, то применимы уравнения, приведенные в табл. 8.22.

Таблица 8.22

Уравнение начальной скорости	Тип и механизм реакции
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{1+bN_A-cN_A^2}$	III с, р, j ($K \neq \infty$)
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{a+b\sqrt{N_A}+cN_A-N_A^R}$	III q, m ($K \neq \infty$)
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1+b\sqrt{N_A}-cN_A)^2}$	III h; IV h
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1+b\sqrt{N_A})^2}$	III n; IV n
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{(1+bN_A)^2}$	III d; IV d
$w_0 = \frac{aN_A(1-N_A)}{1+bN_A}$	III k, o; IV k, o
$w_0 = aN_A(1-N_A)$	III k, o; IV k, o

8.13. Определение параметров математической модели адиабатического реактора со стационарным слоем катализатора

Одно из ведущих мест в производстве многотоннажных продуктов химической промышленности занимают адиабатические реакторы со стационарным слоем катализатора.

Промышленный адиабатический реактор со стационарным слоем катализатора представляет собой металлический кожух, заполненный зернистым катализатором. Если теплоотвод от стенки реактора к окружающей среде незначителен и изменение температуры в слое катализатора определяется тепловым эффектом реакции, то такой реактор с достаточным приближением можно считать адиабатическим. Благодаря простой конструкции адиабатические контактные аппараты широко применяются в химической промышленности. Они пригодны для проведения процессов с небольшим тепловым эффектом, процессов, не очень чувствительных к изменению температуры, и процессов с малой степенью превращения за проход. Эти реакторы применяют для проведения эндо- и экзотермических реакций. Эндотермическими процессами, осуществляемыми в адиабатических реакторах, являются процессы получения дивинила из бутиленов, стирола из этилбензола,



спирта из эфира. (В нефтехимической промышленности адиабатические реакторы применяют для таких многотоннажных процессов, как гидроформинг и платформинг.)

К процессам, избирательность которых не зависит или слабо зависит от температуры в широких пределах ее изменения, относятся некоторые экзотермические реакции, протекающие во внешнедиффузионной области. Например, реакции окисления аммиака в азотную кислоту, метанола в формальдегид и др. Для таких процессов адиабатический режим становится не только рациональным, но и единственно возможным.

Более сложными по конструкции являются полочные адиабатические контактные аппараты, применяющиеся для проведения процессов с заметным тепловым эффектом (окисление сернистого ангидрида, конверсия оксида углерода, синтез аммиака, синтез метанола и др.). Полочные адиабатические аппараты обладают большим числом степеней свободы: в каждом из промежуточных теплообменников реагирующая смесь может нагреваться или охлаждаться до любой выбранной оптимальной температуры, что позволяет проводить процесс в разных слоях на различных температурных уровнях, добываясь максимальной интенсивности.

Теоретической основой проектирования каталитических реакторов является математическое моделирование.

В настоящее время методы вычислительной математики и возможности современной вычислительной техники позволяют широко использовать метод математического моделирования для решения задач оптимального проектирования химических реакторов. Однако проблема создания промышленных реакторов упрощается только тогда, когда характеристики системы определены с достаточной точностью и на их основе построена близкая к действительности математическая модель.

В большинстве случаев адиабатический слой катализатора, в котором протекает обратимая экзотермическая реакция, описывается уравнениями модели идеального вытеснения:

$$\begin{aligned} v \frac{dx}{dl} &= k_0 e^{-E/RT} f(x) \left\{ 1 - \left[\frac{\varphi(x)}{K_p} \right]^M \right\}, \\ c_p v \frac{dT}{dl} &= \Delta H k_0 e^{-E/RT} f(x) \left\{ 1 - \left[\frac{\varphi(x)}{K_p} \right]^M \right\}, \end{aligned} \quad (8.81)$$

где x , T и l — текущие степени превращения, температура и длина; v — скорость потока; M — молекулярность реакции.

Под режимом идеального вытеснения подразумевается состояние потока, характеризующееся следующими свойствами.

1. В любом сечении, нормальном к движению потока, объемная скорость и свойства потока (температура и состав) однородны.



2. Продольный перенос вещества и тепла отсутствует.

Эти условия означают, что все элементы потока проходят через реактор за одинаковое время и претерпевают одну и ту же последовательность изменений температуры и концентраций.

Адекватность математической модели реальному объекту в значительной степени определяется тем, насколько константа скорости реакции

$k = k_0 e^{-E/RT}$ и функция $f(x) \left\{ 1 - \left[\frac{\varphi(x)}{K_p} \right]^M \right\}$ отражают реальное протекание процесса.

Для большинства промышленно важных реакций вид функции $f(x) \left\{ 1 - \left[\frac{\varphi(x)}{K_p} \right]^M \right\}$ установлен, однако значения наблюдаемой энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 необходимо определить экспериментально для каждого типа катализатора.

Экзотермические процессы в адиабатических реакторах проводят в широком интервале температур и степеней превращения, поэтому числовые значения параметров E и k_0 должны быть известны во всей этой области.

Адиабатический реактор для окисления сернистого ангидрида описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dx}{dl} = \frac{\pi D^2}{4\nu a} w_p \quad (8.82)$$

$$T = T_{вх} + \lambda x, \quad (8.83)$$

где a — начальная концентрация SO_2 , мол. доли; ν — расход газовой смеси, мл/с; λ — адиабатический разогрев, °C; $T_{вх}$ — температура на входе в реактор, °C; w_p — скорость реакции, мл/(см³ · с).

Для газовых смесей с различным содержанием сернистого ангидрида адиабатический разогрев λ имеет следующие значения:

SO_2 , %	2	3	4	5	6	7	8
λ , °C	58	87	116	144	171	199	225

Из уравнения (8.82) следует, что на диаграмме $T — x$ адиабатический процесс изображается прямой линией.

Основу математической модели любого химического процесса составляют уравнения кинетики. Для процесса окисления на ванадиевом катализаторе предложено уравнение

$$w_p = k_0 e^{-E/RT} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + A p_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{0.5} K_p} \right)^2 \right]. \quad (8.84)$$

Выражая в уравнении (8.84) парциальные давления компонентов через начальные концентрации и степень превращения, получим

$$w_p = k_0 e^{-E/RT} \frac{b - ax/2}{1 - ax/2} \frac{1 - x}{1 - 0,25x} \left\{ 1 - \left[\frac{x}{K_p(1 - x)} \right]^2 \frac{1 - ax/2}{b - ax/2} \right\}.$$



Пусть в результате эксперимента измерены температуры реагирующей смеси T_i в последовательных сечениях реактора с координатами l_i . Если измерения проведены с достаточно малым шагом, обычно говорят, что получены интегральные кривые исследуемого процесса. Эти кривые представляют собой решение уравнений (8.82) и (8.83) и несут всю необходимую информацию для определения параметров математической модели.

Из уравнения (8.82) получим

$$w_p^i = \frac{4va}{\pi D^2} \frac{dx_i}{dl_i}. \quad (8.85)$$

Поэтому если продифференцировать профиль степеней превращения, рассчитанный из температурного профиля по уравнению (8.83), и значение производной dx_i/dl_i в каждом i -м сечении подставить в уравнение (8.85), то можно рассчитать значения наблюдаемой скорости w_p в каждом i -м сечении реактора.

Распределение парциальных давлений компонентов по длине реактора рассчитывается по уравнениям

$$p_{SO_2} = a(1-x), \quad p_{O_2} = b - ax/2, \quad p_{SO_3} = ax.$$

При обработке экспериментальных данных, полученных на интегральных реакторах, необходимо оценить влияние внешнедиффузионного торможения, поскольку при высоких температурах скорости переноса вещества и тепла между потоком и наружной поверхностью частиц катализатора могут сказаться на скорости процесса и значениях определяемых параметров.

Расчеты внешнедиффузионного торможения проводятся по следующей схеме. Приравняв скорость реакции w_p к количеству вещества, перенесенному через диффузионный слой, получим

$$w_p = KS_m \Phi \Delta p_{SO_2}, \quad (8.86)$$

где w_p — количество вещества, прореагировавшего в единицу времени, отнесенное к единице массы катализатора; K — коэффициент массопередачи; S_m — площадь внешней поверхности частиц катализатора, отнесенная к массе катализатора; Φ — фактор формы частиц, равный 1,0 для частиц шарообразной формы, 0,91 для частиц цилиндрической формы и 0,90 для частиц неправильной формы; Δp_{SO_2} — разность парциальных давлений SO_2 в диффузионном слое.

Для теплопередачи можно записать

$$q = w_p \Delta H = \alpha S_m \Phi \Delta T, \quad (8.87)$$

где α — коэффициент теплопередачи; ΔT — разность температур между поверхностью катализатора и потоком.

Фактор массопередачи J_D связан с коэффициентом массопередачи следующим соотношением:



$$J_D = \frac{K p_\Phi}{G} \left(\frac{\mu}{\rho D_{\text{SO}_2}} \right)^{2/3}, \quad (8.88)$$

где D_{SO_2} — коэффициент диффузии SO_2 ; p_Φ — фактор давления.

Подставляя значение коэффициента массопередачи K из (8.88) в (8.86), получим

$$\Delta p_{\text{SO}_2} = \frac{w_p}{S_m \Phi G} (J_D)^{-1} p_\Phi \left(\frac{\mu}{\rho D_{\text{SO}_2}} \right)^{2/3}. \quad (8.89)$$

Фактор теплопередачи связан с коэффициентом теплопередачи следующим соотношением:

$$J_h = \frac{\alpha}{c_p G} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda_\Pi} \right)^{2/3}, \quad (8.90)$$

где λ_Π — теплопроводность потока.

Из уравнений (8.87) и (8.90) получаем

$$\Delta T = \frac{w_p \Delta H}{S_m \Phi G c_p} (J_h)^{-1} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda_\Pi} \right)^{2/3}. \quad (8.91)$$

Фактор теплопередачи можно определить из следующего соотношения:

$$J_h = 1,076 J_D,$$

Δp_{SO_2} и ΔT рассчитывают по уравнениям (8.89) и (8.91) для максимальных значений w_p .

Если Δp_{SO_2} и ΔT достаточно малы, то внешнедиффузионным торможением можно пренебречь и перейти к определению параметров E и k_0 . Для этого в последовательных сечениях реактора вычисляют константы скорости реакции по уравнению

$$k = \frac{w_p}{\frac{b - ax/2}{1 - ax/2} \frac{1 - x}{1 - 0,25x} \left\{ 1 - \left[\frac{x}{K_p(1 - x)} \right]^2 \frac{1 - ax/2}{b - ax/2} \right\}}. \quad (8.92)$$

Температурную зависимость константы скорости реакции обычно находят по закону Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT}.$$

Логарифмируя это уравнение, получим

$$\ln k = \ln k_0 - E / RT. \quad (8.93)$$

При нанесении опытных данных в координатах $\ln k$ — $1/T$ при соблюдении равенства (8.93) эти данные должны группироваться у прямой с тангенсом угла наклона (E/R), что и позволяет найти температурную зависимость константы скорости реакции.



Значение константы равновесия K_p в уравнении (8.92) вычисляют по уравнению

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455.$$

8.14. Лабораторная работа по определению кинетических констант адиабатического реактора

Цель работы. Определить параметры математической модели идеального вытеснения E и k_0 для адиабатического реактора по окислению сернистого ангидрида.

Описание установки

Установка «каталитический реактор» предназначена для исследования процессов, протекающих в неподвижном слое катализатора. Установка состоит из реактора и вспомогательного оборудования (рис. 8.30).

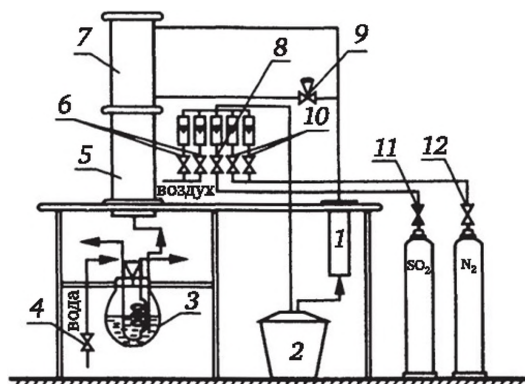


Рис. 8.30. Схема установки с адиабатическим каталитическим реактором:

1, 2 — осушители; 3 — поглотительная емкость; 4 — кран подачи воды в холодильник; 5 — реактор; 6 — вентиль подачи воздуха; 7 — газоподогреватель; 8 — вентиль подачи SO_2 ; 9 — регулирующий клапан; 10 — вентиль подачи N_2 ; 11 — редуктор подачи SO_2 ; 12 — редуктор подачи N_2

Реактор 5 представляет собой керамический цилиндр с толщиной стенки 25 мм, заполненный катализатором ($d = 4$ мм, $h = 4$ мм) типа БАВ (БАВ — ванадиевая контактная масса). Высота слоя катализатора равна 350 мм. По оси реактора с шагом 10 мм расположены хромель-алюмелевые незащищенные термодпары диаметром 0,3 мм, с помощью которых измеряется распределение температуры в слое катализатора. На наружной стенке реактора помещена трехсекционная греющая обмотка. Ток в каждой из секций обмоток регулируется ЛАТром.

Реактор помещен в керамический кожух, и между наружной поверхностью кожуха и реактором находится греющая обмотка в 3 кВт. Ток

в этой обмотке регулируется трансформатором; режим контролируется по амперметру и вольтметру. С помощью указанных обмоток представляется возможность управлять тепловым режимом реактора.

Реактор вместе с кожухом расположен между двумя фланцами. При помощи трубок из нержавеющей стали, введенных в реактор до и после слоя катализатора, производится отбор исходной и конечной газовой смеси на анализ. При помощи переходного фланца вход реактора соединен с выходом подогревателя газовой смеси 7, выход реактора соединен с поглотителем 3.

Чтобы осуществить реакцию окисления сернистого ангидрида на катализаторе, исходная смесь должна быть нагрета до температуры зажигания катализатора (420—440 °С). Подогрев газовой смеси осуществляется в газоподогревателе 7, представляющем собой металлическую трубу \varnothing 0,80 мм, заполненную керамической насадкой. Для уменьшения тепловых потерь подогреватель помещен в керамический кожух, аналогичный кожуху реактора.

Компоненты газовой смеси, SO_2 , N_2 и воздух подаются в систему через ротаметры. Всего на установке пять ротаметров: два ротаметра РС-3 смонтированы параллельно с двумя ротаметрами РС-5, один ротаметр РС-3 смонтирован отдельно. Регулирование расхода компонентов осуществляется с помощью игольчатых вентилей 6, 8, 10.

После ротаметров исходная смесь поступает в осушитель — барботажную емкость 2, заполненную концентрированной серной кислотой. Затем газовая смесь направляется в трубу 7, заполненную силикагелем, где эта смесь осушается дополнительно.

Далее газовая смесь поступает в подогреватель 7 и реактор 5. По выходе из реактора она охлаждается в соединительной трубе и поступает в емкость 3 поглощения SO_3 , заполненную серной кислотой, после чего выводится в атмосферу.

Пуск установки

1. Включить контрольно-измерительные приборы и греющие обмотки.

2. С помощью вентиля 6 включить подачу воздуха из линии сжатого воздуха.

3. При достижении температуры на входе в реактор $t_{\text{вх}} = 450$ °С постепенно подавать из баллона сернистый ангидрид с помощью вентиля 8. (Расход сернистого ангидрида устанавливается по указанию преподавателя.)

4. Стационарный режим фиксируется на входе и выходе из реактора записывающими электронными потенциометрами, его выдерживают 2—3 часа.

5. В течение этого времени измерить ЭДС термопар, расположенных вдоль реактора, с помощью потенциометра.

Аварийное выключение оборудования

1. При возникновении аварийной ситуации необходимо вентилем 8 прекратить подачу сернистого ангидрида.



2. Отключить от сети переменного тока греющие обмотки и, подавая вентилем 6 холодный воздух из сети сжатого воздуха, постепенно охладить реактор до температуры 50—70 °С.

3. Отключить подачу холодного воздуха и выключить контрольно-измерительные приборы.

Методика проведения эксперимента

В реактор, заполненный катализатором, подается газовая смесь: SO₂, N₂ и воздух; происходит реакция окисления сернистого ангидрида:



При установлении стационарного режима измеряется концентрация SO₂ на входе и выходе из реактора и рассчитываются степень превращения x , а также параметры кинетики химической реакции.

Порядок выполнения эксперимента

1. Изучить принцип действия и схему установки.
2. Включить и прогреть приборы.
3. Включить греющие обмотки реактора и газоподогревателя.
4. С помощью вентилей 6 включить подачу заданного количества воздуха ($v \approx 5 \text{ нм}^3/\text{ч}$).
5. При достижении на входе в реактор температуры 450 °С включить вентилем 8 подачу SO₂.
6. Установить стационарный режим работы реактора.
7. Измерить концентрацию SO₂ на входе и выходе из реактора.

Анализ и обработка результатов эксперимента

1. Осуществить анализ состава газа на входе и выходе из реактора иодометрическим методом.
2. Рассчитать степень превращения x по уравнению.
3. Определить параметры E и k_0 по уравнениям (8.92) и (8.93).

Форма отчетности

1. Зарисовать принципиальную схему установки.
2. Записать данные, полученные при проведении эксперимента.
3. Рассчитать $w_p = f(l)$; $x = f(l)$; $p_i = f(l)$.
4. Рассчитать внешнедиффузионное торможение процесса.
5. Построить зависимость $\lg k$ — $1/T$ и рассчитать E и k_0



Приложение

```

C      Y — МАССИВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ Z В ОБЛАСТИ ПОИСКА
C      Y(4, 4) —ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ
C      D3 И D4 — ШКАЛЫ ДЛЯ D1 И D2
C
C      ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ
C      ВЫРАЖЕНИЕ.
C       $Z = EN * F * CE + RU * 0.01 * (P1 + P2) * CTG$ 
C      ГДЕ CE — СТОИМОСТЬ ЕД ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКА (РУБ.)
C      RU — СТОИМОСТЬ ОДНОГО КВТ*ЧАС ЭЛ. ЭНЕРГИИ (РУБ)
C      CTG — ЧИСЛО ЧАСОВ РАБОТЫ ТЕПЛООБМЕННИКА В ГОДУ
C      EN — НОРМАТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ
C      F — ПОВЕРХНОСТЬ ТЕПЛООБМЕННИКА (М**2)
C      P1+P2 — СУММАРНАЯ ПОТРЕБЛЯЕМАЯ МОЩНОСТЬ (ВТ)
C
C
C      BYTE YES
C      INTEGER Y, CTG
C      REAL N1, N2, L7, L8, L9, N8, N7
C      COMMON/KAN/KANAL
C      COMMON/A/Y(7, 7), D3(7), D4(7), T1(2), T2(2)
C      COMMON/B/M, N, N0, N9
C      COMMON/C/D0, D1, D2
C      COMMON/D/B1,C,D,G,G1,G2,L7,L8,L9,N7,N8,Q,R7,R8,Z,T,P7,P8
C      COMMON/E/EN,CE,RU,CTG
C      DATA KANAL/5/,EN/0.15/
C      WRITE (KANAL, 1)
1      FORMAT (70('*'))/ ЭТА ПРОГРАММА ПРЕДНАЗНАЧЕНА ДЛЯ ОПТИМАЛЬНОГО/
/      ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕПЛООБМЕННИКА ТИПА <ТРУБА В ТРУБЕ>'/70('*')/
/      ВСЕ ВЕЛИЧИНЫ ВВОДЯТСЯ И ВЫВОДЯТСЯ В СИ БЕЗ '/
/      ДЕСЯТИЧНЫХ ПРИСТАВОК (КИЛО-, МИЛЛИ- И Т. П.)'/70('*')/
/      CALL PAU (5)
/      WRITE(KANAL, 2)
2      FORMAT (7X, 35('')/
/4X, T2(BYX)', 9X, '< _____', 5X,'D2/2',5X,T2(BX),G2'/
/7X, 35(' = ')/1X,'G1,T1(BX)',10X,'_____>',5X,'D1',5X,T1(BYX)'/
/7X, 35(' = ')/4X,T2(BYX)',9X,'<_____',5X,'D2/2',5X,T2(BX),G2'/
/7X, 35('')/7X, '<',15('—'), L', 15('—'), '>'/
/      ЦЕЛЕВАЯ ФУНКЦИЯ Z = ПРИВЕДЕННЫЕ ЗАТРАТЫ = EN*KS + EZ—>MIN.'/
/9X/KS — КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ НА ТЕПЛООБМЕННИК '/
/9X/EZ — ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ'/
/      ВАРЬИРУЕМЫЕ ПРОЕКТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ — D1 И D2'/
/      ГДЕ D2— ЭКВ. ДИАМЕТР КОЛЬЦЕВОГО КАНАЛА.'/ )
/      CALL PAU(15)
100     WRITE(KANAL, 200)
200     FORMAT(1X,'*****ВВОД ИСХОДНЫХ ЗНАЧЕНИЙ*****')

```



```

WRITE(KANAL, *)' G1= G2= T1(1)= T1(2)= T2(1)= '
ACCEPT*, G1, G2, T1, T2(1)
WRITE(KANAL, *)
3  FORMAT( ' S ТОЛЩИНА СТЕНКИ ТРУБЫ(М) = ')
WRITE(KANAL, 3)
ACCEPT*, D
WRITE(KANAL, 4)
4  FORMAT ( ' S КОЭФ. ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕНКИ = ' )
ACCEPT*, L9
WRITE(KANAL, 202)
202  FORMAT ( 1X,' ВВЕДИТЕ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ,ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ '/
/1X,' И ЧИСЛО ПРАВДЛЯ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ–1 ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ' )
AT=T1(1)+T1(2))/2
WRITE(KANAL, 204)AT
204  FORMAT(1X, (T1 ВХ + T1 ВЫХ)/2= ', F8.3)
WRITE(KANAL, *)' CP1= RHO1= LAMBDA1= PR1= '
ACCEPT*, C7, R7, L7, P7
WRITE(KANAL, *)
WRITE(KANAL, 206)
206  FORMAT( ' ВВЕДИТЕ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CP2 ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ–2 ПРИ T2 (ВХ) ' )
ACCEPT*, C8
Q=G1*C7*(T1(1) – T1(2))
T2(2)=T2(1) + Q/G2/C8
WRITE(KANAL, *)
WRITE(KANAL, *) ' ИЗ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА СЛЕДУЕТ–'
WRITE(KANAL, 208)T2(2)
208  FORMAT( ' T2(ВЫХ)= ', F8.3,' В ПЕРВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ' )
WRITE(KANAL, *)
WRITE(KANAL, 209)
209  FORMAT( ' ВВЕДИТЕ ФИЗПАРАМЕТРЫ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ–2 ПРИ ' )
TTT=T2(1)/2 +T2(2))/2
WRITE(KANAL, 210)TTT
210  FORMAT( ' ТЕМПЕРАТУРЕ (T2(ВХ) + T2(ВЫХ))/2= ', F8.3)
WRITE(KANAL, *) ' CP2= RHO2= LAMBDA2= ' PR2= '
ACCEPT*, C8, R8, L8, P8
WRITE(KANAL, *)' ВВЕДИТЕ СТОИМОСТЬ 1 – ГО КВТ*ЧАС '
ACCEPT*, RU
WRITE(KANAL, *) ' СТОИМОСТЬ ЕД. ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКА? '
ACCEPT*, CE
WRITE(KANAL, *)' ЧИСЛО ЧАСОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ГОДУ ? '
ACCEPT*, CTG
WRITE(KANAL, *)
N7=P7*L7/R7/C7
N8=P8*L8/R8/C8
T2(2)=T2(1)+Q/G2/C8
Q=ABS(Q)
T7=ABS(T1(1) – T2(2))
T8=ABS(T1(2) – T2(1))
T=(T7 – T8)/ALOG(T7/T8)
WRITE(KANAL, 5)G1, G2, T2(2), T2(1), T1(1), T1(2), Q, T
5  FORMAT(' ИТАК,ПОСЛЕ ВВОДА ДАННЫХ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ',
, '
, ' УРАВНЕНИЯ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА ИМЕЕМ– ' / ' G1=', F4.2,
, '
, ' G2=', F4.2/ ' T2(ВЫХ)= ', F8.4, ' <—T2(ВХ)= ', F8.4/
/ '
/ ' T1(ВХ)= ', F8.4, ' —> T1(ВЫХ)= ', F8.4/ ' Q= E16.4,
, '
, ' СР. ЛОГ. ТЕМП. НАПОР= ', F8.4)

```



```

WRITE(KANAL, *) ' CP RHO LAMBDA PR '
WRITE(KANAL,213)C7,R7,L7,P7,C8R8,L8,P8,D,L9,EN,RU,CE,CTG
213  FORMAT( ' 1 ', 4F8.3/ ' 2 ', 4F8.3/ ' ТОЛЩИНА СТЕНКИ= ', F8.3/
/ ' КОЭФ. ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕНКИ= ', F8.3/
/ ' НОРМАТИВНЫЙ КОЭФ.= ', F5.3/
/ ' СТОИМОСТЬ ОДНОГО КВТ*ЧАС (РУБ)= ', F6.3/
/ ' СТОИМОСТЬ ЕД. ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКА (РУБ/М**2)= ', F8.3/
/ ' ЧИСЛО ЧАСОВ РАБОТЫ В ГОДУ= ', 16/ ' ВСЕ ВЕРНО ? [Y/N] ' )
ACCEPT 6, YES
6  FORMAT(A1)
IF(YES.EQ. ' N ') GO TO 100
N9=0 ! СЧЕТЧИК
WRITE(KANAL,214)
214  FORMAT( '***** ОПТИМИЗАЦИЯ ***** ' )
С ЦИКЛ ДО ДОСТИЖЕНИЯ МИНИМУМА ЦЕЛЕВОЙ
С ФУНКЦИИ С НЕОБХОДИМОЙ ТОЧНОСТЬЮ.
506  B1=0.
WRITE(KANAL,215)
215  FORMAT( 'КООРД.БАЗОВОЙ ТОЧКИ D1 И D2,И ШАГ ПОИСКА ?')
ACCEPT*, D1, D2, D0
WRITE(KANAL, *)
IF(D1.LE.D2.AND.D0.GE.D1/3)D0=D1/3-(1.E-6)
IF(D1.GT.D2.AND.D0.GE.D2/3)D0=D2/3-(1.E-6)
N9=N9+1
CALL S 2000 ! ВЫЧИСЛЕНИЕ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ Z
CALL S 1500 ! ФОРМИРОВАНИЕ ОБЛАСТИ ПОИСКА
Y(4,4)=Z
CALL S 3000(KANAL) ! РАСПЕЧАТКА ОБЛАСТИ ПОИСКА
С ЦИКЛ ДО ВЫПОЛНЕНИЯ УСЛОВИЙ:
С ДОСТИГНУТ МИН. НА СЕТКЕ С ДАННЫМ ШАГОМ
С ИЛИ БАЗОВАЯ ТОЧКА ВЫБРАНА НЕУДАЧНО ИЛИ
С СЛЕДУЮЩАЯ ТОЧКА ВЫХОДИТ ЗА ПРЕДЕЛЫ ПОЛЯ.
690  WRITE(KANAL, *) ' КООРД. СЛЕДУЮЩЕЙ ТОЧКИ. D1 И D2 '
ACCEPT*, D1, D2
WRITE(KANAL, *)
N9=N9+1
CALL S 2500 ! РЕДАКТИРОВАНИЕ ВВОДА, ВЫЧ. ИНДЕКСОВ M, N
CALL S 2000 ! Z
Y(M, N)=Z
CALL S 3000 ! ВЫВОД ОБЛАСТИ ПОИСКА
WRITE(KANAL,217)
217  FORMAT( 'НАЙДЕНО НАИМ. ЗНАЧ. В ОБЛАСТИ ПОИСКА?[Y/N]' )
ACCEPT 6, YES
IF(YES. EQ. 'Y') GO TO 860
WRITE(KANAL,219)
219  FORMAT( ' ХОТИТЕ НАЧАТЬ ПОИСК СНАЧАЛА,
, С НОВОЙ БАЗОВОЙ ТОЧКИ ? [Y/N] ' )
ACCEPT 6, YES
IF(YES EQ. 'Y') GO TO 880
GO TO 690 ' КОНЕЦ ЦИКЛА
860  WRITE(KANAL,220)
220  FORMAT( ' ДОСТИГНУТ ЛИ МИН С НЕОБХОДИМОЙ ТОЧНОСТЬЮ ? [Y/N] ' )
ACCEPT 6, YES
IF(YES EQ 'Y' ) GO TO 881
880  GO TO 506 ' КОНЕЦ ЦИКЛА

```



```

881      WRITE(KANAL,*) ' НУЖНА ЛИ РАСПЕЧАТКА ? [Y/N] '
      ACCEPT 6, YES
      IF(YES EQ. 'N ') GO TO 899
      CALL S 3000(6)
884      WRITE(KANAL,222)
222      FORMAT( ' НУЖНА ЛИ ПОДРОБНАЯ РАСПЕЧАТКА К -Л. ВАРИАНТА ? [Y/N] ' )
      ACCEPT 6, YES
      IF(YES EQ 'Y' ) B1=1
      IF(YES EQ. 'N ' ) GO TO 899
      WRITE(KANAL,223)
      WRITE(KANAL,*)
223      FORMAT( ' О КАКОЙ БАЗОВОЙ ТОЧКЕ ? D1= D2= ' )
      ACCEPT*, D1, D2
      CALL S 2000
      GO TO 884
899      STOP 'ДО СВИДАНИЯ'
      END

```

```

      SUBROUTINE PAU(N)
      DO 1 I=1, N
      DO 1 J=1, 10000
1      CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE S 1500
      INTEGER Y
      COMMON/A/Y(7,7), D3(7), D4(7), T1(2), T2(2)
      COMMON/B/M, N, N0, N9
      COMMON/C/DO, D1, D2
C      *****ФОРМИРОВАНИЕ ОБЛАСТИ ПОИСКА*****
      DO 1 I=1,7
      D3(I)=D1+D0*(I-4)
1      D4(I)=D2+D0*(I-4)      ' ФОРМИРОВАНИЕ ШКАЛ
      DO 2 M=1,7
      DO 2 N=1,7
2      Y(M, N)=20000      ' НАЧ. ЗНАЧЕНИЯ
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE S 2000
      INTEGER CTG
      REAL L, N1, N2, L7, L8, L9, N8, K, K1, K2, N7
      COMMON/C/DO, D1, D2
      COMMON/D/B1,C,D,G 1,G2,L7,L8,L9,N7,N8,Q,R7,R8,Z,T,P7,P8
      COMMON/E/EN, CE, RU, CTG
      COMMON/KAN/KANAL
C      *****П/П ЦЕЛЕВАЯ ФУНКЦИЯ*****
      D5=D1+2*D      ' НАРУЖНЫЙ ДИАМЕТР ВНУТР.ТРУБЫ
      D6=D5+D2      ! ВНУТР ДИАМЕТР ВНЕШН ТРУБЫ
      W1=4*G1/(3.14159*D1**2*R7)
      W2=4*G2/(3 14159*(D6**2-D5**2) *R8)
      R1=W1*D1/N7
      R2=W2*D2/N8
C

```




```

C      ВЫЧИСЛЕНИЕ NU1, KS11
      N1=. 021*R1** 8*P7** 43
      K1= 316/R1** 25
      IF(R1. GT. 10000) GO TO 2052
      IF(R1. GT 2300.) GO TO 99
      N1=4
      K1=64/R1
      GO TO 2052
99      G=1 - EXP(1.-R 1/2300.)      ' ПЕРЕМЕЖАЕМОСТЬ В ПЕРЕХ ПРОЦЕССЕ
      N1= N*(G+4/N1*(1-G))
      K1= K1* (G+64/R1/K1* (1-G))

C
C      ВЫЧИСЛЕНИЕ NU2, KS12
2052    N2= 021*R2** 8*P8** 43
      K2= 316/R2** 25
      IF(R2 GT. 10000) GO TO 2080
      IF(R2 GT 2300) GO TO 98
      N2=4 34+. 78*D6/D5
      K2=96/R2
      GO TO 2080
98      G=1-EXP(1-R2/2300)
      N2=N2*(G+(4 34+ 78*D6/D5)/N2*(1-G))
      K2=K2*(G+96/R2/K2*(1-G))
2080    A1=N1*L7/D1
      A2=N2*L8/D2      ' ALFA1, ALFA2
      K=1/(1/A1+D/L9+1/A2)
      F=Q/K/T
      L=F/(3.1416*(D1+2*D/(1+A2/A1)))
      P1=G1*K1*L/D1*W1**2/2 ' МОЩНОСТЬ НА ПРОКАЧКУ
      P2=G2*K2*L/D2*W2**2/2
      Z=EN*F*CE + RU* 001*(P1+P2) *CTG
      IF(B1.EQ. 1.) GO TO 2140
      WRITE(KANAL, 200)
200      FORMAT(НУЖНЫ ЛИ ПОДРОБНЫЕ ДАННЫЕ О РАССЧИТЫВАЕМОМ',
      ВАРИАНТЕ ? [Y/N] ' )
      ACCEPT 6, YES
6      FORMAT(A1)
      IF(YES EQ 'N ' ) GO TO 2240
2140    CONTINUE
      WRITE(KANAL, 202) D1,D2,W1,W2,R1,R2,A1,A2,K1,K2,P1,P2,K,F,L
202      FORMAT (
      ( ' D1      =', F8.3, ' M   D2 = ', F8.3, ' M ' /
      /' W1      =', F8.3, ' M/C W2 = ', F8.3, ' M/C ' /
      /' RE1     =', F10.3, ' RE2 = ', F8.3/
      /' ALFA1    = ', F10.3, ' BT/M**2/K ALFA2 = ', F10.3, ' BT/M**2/K ' /
      /' KSI1     = ', F8.3, '      BT              KSI2 = ' , F8.3 /
      /' P1      = ', F8.3/      BT              P2 = ', F8.3, '      BT 7/
      /' K       = ', F10.3/      BT/M**2/K' /
      /' F       = ', F8.3, '      M**2 '/
      /' L       = ', F8.3, '      M')
      PPP=P1+P2
      WRITE(KANAL, 203)PPP,Z
203      FORMAT ('P = ', F8.3, ' BT ' / ' Z = ', F10.3, ' РУБ/ГОД ')
      CALL PAU(1)
2240    RETURN

```



END

SUBROUTINE S 2500

INTEGER Y

COMMON/A/Y(7,7), D3(7), D4(7), T1(2), T2(2)

COMMON/B/M,N,N0,N9 COMMON/C/D0, D1, D2

C ***** РЕДАКТИРОВАНИЕ ВВОДА *****

M=INT((D1=D3(1)+.5*D0)/D0)+1

N=INT((D2=D4(1)+.5*D0)/D0)+1

C D3 и D4 — ИЗ П/П *ФОРМИРОВАНИЕ... *

IF(M.LT.1)M=1

IF(M.GT.7)M=7

IF(N.LT.1)N=1

IF(N.GT.7)N=7

D1=D3(1)+D0 *(M-1)

D2=D4 (1)+D0 *(N-1)

RETURN

END

SUBROUTINE S 3000(KAN)

INTEGER Y

COMMON/A/Y(7,7), D3(7), D4(7), T1(2), T2(2)

COMMON/B/M, N, N0, N9

C ***** ИЗОБРАЖЕНИЕ ОБЛАСТИ ПОИСКА *****

WRITE(KAN, *)

WRITE (KAN, *)'—————ПОСЛЕ ', N9, ' —ГО ШАГА

NNN=N0-2

WRITE(KAN, *) ' D1, M <<Z (РУБ/ГОД)>>'

DO 2 M=7, 1, -1

WRITE(KAN,*)

WRITE(KAN, 100)D3(M), (Y(M, N), N=1,7)

100 FORMAT(2X, F7, 5, ' * ', 7(14, ' * '))

2 CONTINUE

WRITE(KAN, 101)(D4(L), L=1,7)

101 FORMAT(7X, 7F7.4, ' D2,M ')

RETURN

END



Рекомендуемая литература

1. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М. : Высшая школа, 1979. 439 с.
2. Альбом математических описаний и алгоритмов управления типовыми процессами химической технологии. Вып. 5, части 1—3. М. : НИИТЭхим, 1976. 168 с.
3. Комиссаров Ю. А., Гордеев Л. С., Вент Д. П. Основы конструирования и проектирования промышленных аппаратов. М. : Химия, 1997. 368 с.
4. Лабораторный практикум и методики расчетов массообменных процессов в системе автоматизированного эксперимента. М. : Изд-во РХТУ, 1994. 152 с.
5. Кафаров В. В., Михайлов Г. В. Введение в инженерные расчеты реакторов с неподвижным слоем катализатора. М. : МХТИ, 1969. 158 с.
6. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М. : Высш. школа, 1978. 319 с.
7. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л. : Химия, 1968, 431 с.
8. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Кольцова Э. М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М. : Наука, 1983. 320 с.
9. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М. : Высш. школа, 1991. 400 с.
10. Бельков В. П., Кафаров В. В. Математические модели и алгоритмы расчета массообменных и тепловых процессов. Текст лекций. М. : МХТИ, 1985. 36 с.
11. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: пер. с англ., под ред. д. т. н. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
12. Карпачева С. М., Захаров Б. И. и др. Пульсирующие экстракторы. М. — Л. : Химия, 1966. 320 с.
13. Левенитиль О. Инженерное оформление химических процессов. М. : Химия, 1969. 624 с.
14. Быков А. В. Теория сушки. М. : Энергия, 1968. 343 с.
15. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л. : Химия, 1968. 680 с.
16. Холланд Ч. Д. Многокомпонентная ректификация: пер. с англ. под ред. В. М. Платонова. М. : Химия, 1969. 349 с.
17. Платонов В. М., Берго Б. Г. Разделение многокомпонентных смесей, расчет и исследование ректификации на ЭВМ. М. : Химия, 1965. 368 с.
18. Кафаров В. В., Винаров А. Ю., Гордеев Л. С. Моделирование и системный анализ биохимических производств. М. : Лесная пром-сть, 1985. 280 с.
19. Каневец Г. Б. Обобщенные методы расчета теплообменников. Киев : Наук. думка, 1979. 352 с.
20. Кутателадзе С. С. Основы теплообмена. Новосибирск : Наука, 1970. 659 с.
21. Справочник по теплообменникам. Т. 2. М. : Энергоатомиздат, 1987. 352 с.
22. Практикум по теплопередаче: учеб. пособие: под ред. А. П. Солодова. — М. : Энергоатомиздат, 1986. 296 с.
23. Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. М. : Высш. школа, 1975. 576 с.



24. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М. : Химия, 1976. 469 с.
25. Слинко М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск : Наука, 1968. 76 с.
26. Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов: пер. с англ. М. : Издательство Мир, 1963. 238 с.
27. Бочкарев В. В. Оптимизация химико-технологических процессов : учеб., пособие для бакалавриата и магистратуры. М. : Издательство Юрайт, 2016.
28. Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учеб, пособие для магистратуры / В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов. М. : Издательство Юрайт, 2016.



Новые издания по дисциплине «Химическая технология» и смежным дисциплинам

1. Бекман, И. Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

2. Бочкарев, В. В. Оптимизация химико-технологических процессов : учеб. пособие для бакалавриата и магистратуры / В. В. Бочкарев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

3. Кафаров, В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

4. Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: многокомпонентная ректификация : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, К. Ш. Дам. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Часть 1 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Часть 2 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. Мойзес, О. Е. Информатика. Углубленный курс : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / О. Е. Мойзес, Е. А. Кузьменко. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

8. Перевалов, В. П. Тонкий органический синтез: проектирование и оборудование производств : учеб. пособие для вузов / В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

9. Термодинамика необратимых процессов и нелинейная динамика : учеб. пособие для вузов / Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев, Ю. Д. Третьяков, А. А. Вертегел. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

10. Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины : учеб. пособие для магистратуры / В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов. — М. : Издательство Юрайт, 2018.



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Комиссаров Юрий Алексеевич,

Глебов Михаил Борисович,

Гордеев Лев Сергеевич,

Вент Дмитрий Павлович

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 26,38

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

