



Ю. И. Дытнерский

Процессы и аппараты химической технологии

Часть 2

Массообменные
процессы
и аппараты

*Допущено Государственным комитетом РФ
по высшему образованию в качестве
учебника для студентов химико-технологических
специальностей высших учебных заведений*



МОСКВА
“ХИМИЯ”
1995

ББК 35.11
Д 90
УДК 66-93 (075.8)

Рецензенты: кафедра «Процессы и аппараты химической технологии» МХТИ им. М. В. Ломоносова (зав. кафедрой проф. Б. Г. Варфоломеев); академия ВАСХНИЛ, заслуженный деятель науки и техники РСФСР Н. Н. Липатов

Дыгнерский Ю. И.

Д 90 Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995.— 368 с.: ил.

ISBN 5-7245-1007-3

Во 2-й части учебника изложены теоретические основы массообменных процессов химической технологии (абсорбция, адсорбция, кристаллизация, сушка, экстракция и др.). Рассмотрены устройство и принцип действия аппаратов для их проведения. Показаны методы расчета типовых процессов и аппаратов. В каждой главе приведены вопросы для самоконтроля студентов.

Для студентов химико-технологических вузов. Может быть полезен студентам других специальностей, а также инженерно-техническим работникам химической и смежных отраслей промышленности.

Д $\frac{2802000000-064}{050(01)-95}$ Без объявл.

ББК 35.11

ISBN 5-7245-1007-3 (Кн. 2)
ISBN 5-7245-1006-5

© Ю. И. Дыгнерский, 1995

| | |
|---|-----------|
| МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ | 6 |
| Глава 15. Основы массопередачи в системах со свободной границей раздела фаз | 10 |
| 15.1. Материальный баланс массообменных процессов | 12 |
| 15.2. Молекулярная диффузия | 14 |
| 15.3. Конвекция и массоотдача | 16 |
| 15.4. Дифференциальные уравнения переноса массы | 20 |
| 15.5. Подобие массообменных процессов | 22 |
| 15.6. Движущая сила массообменных процессов | 24 |
| 15.7. Основы расчета массообменных аппаратов | 26 |
| 15.7.1. Расчет диаметра аппарата | 26 |
| 15.7.2. Расчет высоты аппарата | 27 |
| Вопросы для самоконтроля | 42 |
| Глава 16. Абсорбция | 43 |
| 16.1. Равновесие при абсорбции | 44 |
| 16.2. Материальный и тепловой балансы абсорбции | 47 |
| 16.3. Абсорбция многокомпонентных смесей | 50 |
| 16.4. Кинетика абсорбции | 51 |
| 16.5. Устройство и принцип действия абсорберов | 54 |
| 16.5.1. Пленочные абсорберы | 54 |
| 16.5.2. Насадочные абсорберы | 58 |
| 16.5.3. Тарельчатые абсорберы | 69 |
| 16.5.4. Распыливающие абсорберы | 79 |
| 16.6. Сравнение абсорбционных аппаратов | 82 |
| 16.7. Расчет абсорберов | 83 |
| 16.7.1. Расчет пленочных абсорберов | 86 |
| 16.7.2. Расчет насадочных абсорберов | 88 |
| 16.7.3. Расчет тарельчатых абсорберов | 90 |
| 16.8. Десорбция | 93 |
| 16.9. Схемы абсорбционных установок | 96 |
| Вопросы для самоконтроля | 97 |
| Глава 17. Перегонка жидкостей | 99 |
| 17.1. Равновесие в системах жидкость-пар | 101 |
| 17.2. Простая перегонка | 108 |
| 17.3. Непрерывная бинарная ректификация | 113 |
| 17.3.1. Ректификационные установки | 114 |
| 17.3.2. Анализ работы ректификационных колонн и их расчет | 117 |
| 17.4. Периодическая ректификация | 126 |
| 17.5. Экстрактивная и азеотропная ректификация | 131 |
| 17.6. Особенности расчета ректификационных аппаратов | 133 |
| 17.7. Расчет ректификации многокомпонентных смесей | 134 |
| 17.7.1. Расчет ректификации в режиме полного орошения ($R \rightarrow \infty$) | 136 |
| 17.7.2. Расчет ректификации методом последовательных приближений («от тарелки к тарелке») | 140 |
| Вопросы для самоконтроля | 141 |

| | |
|---|-----|
| Глава 18. Жидкостная экстракция | 142 |
| 18.1. Равновесие в системе жидкость–жидкость | 145 |
| 18.2. Выбор растворителя (экстрагента) | 149 |
| 18.3. Материальный баланс процесса жидкостной экстракции | 150 |
| 18.4. Кинетика жидкостной экстракции | 152 |
| 18.5. Основные способы проведения экстракции | 153 |
| 18.6. Устройство и принцип действия экстракторов | 157 |
| 18.7. Расчет экстракторов | 166 |
| 18.7.1. Расчет ступенчатых экстракторов | 167 |
| 18.7.2. Расчет дифференциально-контактных экстракторов | 172 |
| 18.8. Схемы экстракционных установок | 176 |
| Вопросы для самоконтроля | 177 |
| Глава 19. Массообмен между жидкостью (газом или паром) и твердым телом | 178 |
| 19.1. Массоперенос во внешней фазе | 178 |
| 19.2. Массоперенос в твердой фазе | 180 |
| Вопросы для самоконтроля | 188 |
| Глава 20. Адсорбция и ионный обмен | 188 |
| 20.1. Адсорбция | 190 |
| 20.1.1. Основные промышленные адсорбенты и их свойства | 190 |
| 20.1.2. Равновесие при адсорбции | 192 |
| 20.1.3. Материальный баланс адсорбции | 196 |
| 20.1.4. Кинетика адсорбции | 198 |
| 20.2. Адсорберы | 203 |
| 20.2.1. Устройство и принцип действия адсорберов | 203 |
| 20.2.2. Расчет адсорберов | 206 |
| 20.3. Десорбция | 208 |
| 20.4. Ионный обмен | 209 |
| Вопросы для самоконтроля | 212 |
| Глава 21. Сушка | 213 |
| 21.1. Основные физические свойства влажного газа | 214 |
| 21.2. Твердое тело как объект сушки | 217 |
| 21.3. Равновесие фаз при сушке | 219 |
| 21.4. Диаграмма энтальпия–влажность воздуха $H - x$ | 222 |
| 21.5. Материальный баланс конвективной сушки | 226 |
| 21.6. Тепловой баланс сушки | 226 |
| 21.7. Построение процесса сушки на диаграмме $H - x$ | 229 |
| 21.8. Принципиальные схемы процессов сушки | 230 |
| 21.9. Кинетика сушки | 233 |
| 21.10. Массоперенос при сушке | 237 |
| 21.11. Продолжительность сушки | 243 |
| 21.12. Расчет сушильных установок | 246 |
| 21.12.1. Материальный баланс | 246 |
| 21.12.2. Тепловой баланс | 247 |
| 21.12.3. Расчет количества теплоносителя | 248 |
| 21.12.4. Расчет поверхности тепло- и массообмена и габаритных размеров сушильной камеры | 249 |
| 21.13. Устройство и принцип действия сушилок | 258 |
| 21.13.1. Конвективные сушилки | 258 |
| 21.13.2. Контактные сушилки | 269 |
| 21.13.3. Сушка топочными газами | 272 |
| 21.13.4. Специальные виды сушки | 272 |
| 21.13.5. Возможности интенсификации процессов сушки | 274 |
| Вопросы для самоконтроля | 275 |

| | |
|---|------------|
| Глава 22. Растворение и экстрагирование в системе твердое тело–жидкость | 276 |
| 22.1. Растворение | 277 |
| 22.2. Экстрагирование растворенного вещества | 280 |
| 22.3. Экстрагирование твердого вещества | 284 |
| 22.4. Способы экстрагирования и растворения | 286 |
| 22.5. Устройство и принцип действия экстракторов и аппаратов для растворения | 288 |
| Вопросы для самоконтроля | 290 |
| Глава 23. Кристаллизация | 290 |
| 23.1. Равновесие при кристаллизации | 292 |
| 23.2. Материальный и тепловой балансы кристаллизации | 295 |
| 23.3. Кинетика кристаллизации | 296 |
| 23.4. Разделение смесей кристаллизацией | 299 |
| 23.5. Устройство и принцип действия кристаллизаторов | 304 |
| 23.6. Кристаллизация расплавов | 309 |
| Вопросы для самоконтроля | 312 |
| Глава 24. Массообмен через полупроницаемые перегородки (мембраны) | 313 |
| 24.1. Мембраны | 314 |
| 24.1.1. Уплотняющиеся (полимерные) мембраны | 316 |
| 24.1.2. Мембраны с жесткой структурой | 319 |
| 24.1.3. Жидкие мембраны | 322 |
| 24.2. Физико-химические основы мембранных процессов | 323 |
| 24.2.1. Баромембранные процессы | 324 |
| 24.2.2. Диффузионно-мембранные процессы | 331 |
| 24.2.3. Электромембранные процессы | 336 |
| 24.2.4. Термомембранные процессы | 338 |
| 24.3. Расчет мембранных процессов и аппаратов | 338 |
| 24.4. Мембранные аппараты | 346 |
| 24.5. Методы очистки мембран | 354 |
| Вопросы для самоконтроля | 356 |
| Рекомендательный библиографический список | 357 |

Процессами массообмена называют такие процессы, в которых основную роль играет перенос вещества из одной фазы в другую. Движущей силой этих процессов является разность химических потенциалов (см. гл. 2). Как и в любых других процессах, движущая сила массообмена характеризует степень отклонения системы от состояния динамического равновесия. В пределах данной фазы вещество переносится от точки с большей к точке с меньшей концентрацией. Поэтому обычно в инженерных расчетах приближенно движущую силу выражают через разность концентраций, что значительно упрощает расчеты массообменных процессов.

Массообменные процессы широко используются в промышленности для решения задач разделения жидких и газовых гомогенных смесей, их концентрирования, а также для защиты окружающей природной среды (прежде всего для очистки сточных вод и отходящих газов). Например, практически в каждом химическом производстве взаимодействие обрабатываемых веществ осуществляется в реакторе, в котором обычно происходит только частичное превращение этих веществ в продукты реакции. Поэтому выходящую из реактора смесь продуктов реакции и непрореагировавшего сырья необходимо подвергнуть разделению, для чего эту смесь направляют в массообменную аппаратуру, из которой непрореагировавшее сырье возвращается в реактор, а продукты реакции направляются на дальнейшую переработку или использование.

Наибольшее распространение получили рассмотренные ниже массообменные процессы.

1. *Абсорбция* – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем. Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой (или паровой) фазы в жидкую. Наиболее широко используется для разделения технологических газов и очистки газовых выбросов.

Процесс, обратный абсорбции, т.е. выделение растворенного газа из жидкости, называют *десорбцией*.

2. *Перегонка и ректификация* – разделение жидких гомогенных смесей на компоненты при взаимодействии потоков жидкости и пара, полученного испарением разделяемой смеси. Этот процесс представляет собой *переход компонентов из жидкой фазы в паровую и из паровой в жидкую*. Процесс ректификации используется для разделения жидких смесей на составляющие их компоненты, получения сверхчистых жидкостей и для других целей.

3. *Экстракция (жидкостная)* – извлечение растворенного в одной жидкости вещества другой жидкостью, практически не смешивающейся или частично смешивающейся с первой. Этот процесс

представляет собой *переход извлекаемого вещества из одной жидкой фазы в другую*. Процесс применяют для извлечения растворенного вещества или группы веществ сравнительно невысоких концентраций.

4. *Адсорбция* – избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкости веществ твердым поглотителем, способным поглощать одно или несколько веществ из смеси. Этот процесс представляет собой *переход веществ из газовой, паровой или жидкой фазы в твердую*. Адсорбцию применяют для извлечения того или иного вещества (или веществ) достаточно низкой концентрации из их смеси. Процесс, обратный адсорбции, т.е. выделение сорбируемого вещества из твердого поглотителя, называют *десорбцией*.

5. *Ионный обмен* – избирательное извлечение ионов из растворов электролитов. Этот процесс представляет собой *переход извлекаемого вещества из жидкой фазы в твердую*. Процесс применяют для извлечения веществ из растворов, в которых эти вещества находятся при низких концентрациях.

6. *Сушка* – удаление влаги из твердых влажных материалов, в основном путем ее испарения. Этот процесс представляет собой *переход влаги из твердого влажного материала в газовую или паровую фазы*. Сушку широко применяют в технике для предварительного обезвоживания перерабатываемых веществ или обезвоживания готового продукта.

7. *Растворение и экстрагирование из твердых тел* – это процессы *перехода твердой фазы в жидкую* (растворитель). Извлечение на основе избирательной растворимости какого-либо вещества (или веществ) из твердого пористого материала называют *экстракцией из твердого материала, или выщелачиванием*. Применяют ее для извлечения ценных или токсичных компонентов из твердых материалов.

8. *Кристаллизация* – выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов. Этот процесс представляет собой *переход вещества из жидкой фазы в твердую*. Применяется, в частности, для получения веществ повышенной чистоты.

9. *Мембранные процессы* – избирательное извлечение компонентов смеси или их концентрирование с помощью полупроницаемой перегородки – мембраны. Эти процессы представляют собой *переход вещества (или веществ) из одной фазы в другую через разделяющую их мембрану*. Применяются для разделения газовых и жидких смесей, очистки сточных вод и газовых выбросов.

Таким образом, во всех перечисленных выше процессах общим является переход вещества (или веществ) из одной фазы в другую. *Процесс перехода вещества (или нескольких веществ) из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия называют массопередачей*. В отличие от теплопередачи, которая происходит обычно через стенку, массопередача осуществляется, как правило, при непосредственном соприкосновении фаз (за исключением мембранных процессов). При этом граница соприкосновения – т.е. поверх-

ность контакта фаз—может быть подвижной (система газ—жидкость, пар—жидкость, жидкость—жидкость) или неподвижной (газ—твердое тело, пар—твердое тело, жидкость—твердое тело).

Перенос вещества внутри фазы—из фазы к границе раздела фаз или наоборот—от границы раздела в фазу—называют массоотдачей (по аналогии с процессом переноса теплоты внутри фазы—теплоотдачей).

Процессы массопередачи обычно обратимы. Причем направление перехода вещества определяется концентрациями вещества в фазах и условиями равновесия.

Процесс перехода вещества из одной фазы в другую в изолированной замкнутой системе, состоящей из двух или большего числа фаз, возникает самопроизвольно и протекает до тех пор, пока между фазами при данных условиях температуры и давления не установится подвижное фазовое равновесие. При этом в единицу времени из первой фазы во вторую переходит столько же молекул, сколько в первую из второй. Если теперь количество распределяемого вещества увеличить (например, в фазе Φ_y) на n молекул, то распределяемое вещество будет переходить из фазы Φ_y в фазу Φ_x . Причем скорость перехода будет определяться не общим числом молекул $(m+n)$ вещества M , находящегося в фазе Φ_y , а числом молекул, избыточным по отношению к равновесному (m) . Так как концентрация пропорциональна числу молекул, то скорость перехода распределяемого вещества из одной фазы в другую пропорциональна разности между фактической (или рабочей) концентрацией распределяемого вещества в данной фазе $(m+n)$ и равновесной (m) . А это означает, что чем больше такая разница, тем больше (при всех прочих равных условиях) перейдет вещества M из одной фазы в другую. Если эта разница отрицательна, то вещество M перейдет из фазы Φ_x в фазу Φ_y (т. е. процесс пойдет в обратном направлении).

Таким образом, знание равновесных концентраций распределяемого вещества позволяет определить направление процесса—из какой фазы в какую будет переходить вещество M —и в определенной степени—скорость процесса.

Как отмечалось выше, массообменные процессы протекают лишь при нарушении фазового равновесия. Только при этом условии распределяемое вещество переходит из одной фазы в другую. При этом различают два вида переноса вещества—*молекулярный и конвективный*.

В неподвижной среде распределяемое вещество переходит из внутренних слоев данной (первой) фазы к поверхности раздела фаз и, пройдя ее, распределяется по всему объему другой фазы, находящейся в контакте с первой. Такой переход массы вещества из одной фазы в другую называют *молекулярной диффузией*. Она является следствием теплового движения молекул (ионов, атомов), которому оказывают сопротивление силы внутреннего трения.

Конвективный перенос (конвективная диффузия) характеризуется

перемещением (переносом) вещества движущимися частицами потока в условиях турбулентного движения фаз. Конвективный перенос вещества под действием турбулентных пульсаций иногда называют *турбулентной диффузией*.

Основным кинетическим уравнением массообменных процессов является уравнение массопередачи, которое основано на общих кинетических закономерностях химико-технологических процессов.

Скорость процесса [в кг/(м²·с)] равна движущей силе Δ , деленной на сопротивление R :

$$dM/dF = \Delta/R,$$

где dM – количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую в единицу времени; dF – поверхность контакта фаз.

Обозначив $1/R = K$, получим

$$dM = K \Delta dF.$$

В последнем выражении, называемом *основным уравнением массопередачи*, величина K характеризует скорость процесса переноса вещества из одной фазы в другую. По аналогии с процессом теплопередачи коэффициент K называют *коэффициентом массопередачи*.

Найдем размерность коэффициента массопередачи:

$$[K] = \left[\frac{dM}{\Delta dF} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{с} \cdot \Delta \cdot \text{м}^2} \right],$$

т.е. коэффициент массопередачи K показывает, какое количество распределяемого вещества переходит из фазы в фазу в единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе, равной единице. Размерность движущей силы может быть различной, а от нее зависит и размерность K .

Обычно уравнение массопередачи применяют для определения поверхности F контакта фаз, а исходя из этой поверхности – размеров массообменных аппаратов. В интегральной форме уравнение массопередачи, записанное относительно величины F , примет следующий вид:

$$F = M/(K\Delta).$$

Обычно величина K является функцией многих переменных, и единого уравнения для определения значения K нет.

При анализе массообменных процессов будем исходить из условия состояния границы контакта фаз, что существенно различает механизмы процессов переноса массы. По этому принципу массообменные процессы подразделяют на *массопередачу в системах со свободной границей раздела фаз* (газ–жидкость, пар–жидкость, жидкость–жидкость), *массопередачу в системах с неподвижной поверхностью контакта фаз* (системы газ–твердое тело, пар–твердое тело, жидкость–твердое тело) и *массопередачу через полупроницаемые перегородки (мембраны)*.

ОСНОВЫ МАССОПЕРЕДАЧИ В СИСТЕМАХ СО СВОБОДНОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ

К процессам, для которых характерна свободная граница раздела фаз, относятся такие широко распространенные в технике процессы, как абсорбция, десорбция, перегонка и ректификация, жидкостная экстракция. В этих процессах граница контакта фаз обычно подвижна, величина поверхности контакта фаз зависит от гидродинамической обстановки, что существенно отличает механизм переноса масс в системах со свободной границей раздела фаз от механизма переноса для систем с твердой фазой.

Массообменные процессы со свободной границей раздела фаз по принципу участия фаз в массопереносе подразделяют на две группы. К одной группе относят процессы, в которых участвуют как минимум 3 вещества: 1) распределяющее вещество (или вещества), составляющие 1-ю фазу Φ , (например, при поглощении аммиака водой из аммиачно-воздушной смеси воздух не участвует непосредственно в массообмене); 2) распределяющее вещество (или вещества), составляющие 2-ю фазу Φ_x (вода в данном примере); 3) распределяемое вещество M , которое переходит из одной фазы в другую (процессы абсорбции, десорбции, экстракции).

Другая группа процессов (перегонка и ректификация) — это процессы, в которых вещества, составляющие фазы, участвуют в массообменных процессах и не могут рассматриваться как носители распределяемого вещества.

Как отмечалось выше, направление процесса, его движущая сила зависят от соотношения рабочих и равновесных концентраций. Построения линий равновесных и рабочих концентраций рассмотрены в гл. 2 и 3. В каждой из последующих глав, посвященных тому или иному конкретному процессу массопереноса (абсорбция, перегонка и др.), будут рассмотрены условия равновесия системы и материальные балансы этих процессов, на основе которых получают уравнения линий рабочих концентраций.

Поскольку концентрации участвующих в массообменных процессах фаз могут иметь различную размерность (кг/кг, кмоль/м³ и т. п.), то целесообразно рассмотреть способы выражения состава этих фаз. Обычно состав фаз выражают в массовых или молярных долях, относительных или объемных концентрациях.

Массовые или молярные доли. Состав фазы выражается отношением массы данного компонента к массе всей фазы. Например, для двухкомпонентной системы, состоящей из компонентов A и B , молярный состав смеси по компоненту A (x_A) при известной массовой концентрации (в долях) будет выражаться как

$$x_A = \frac{\bar{x}_A/M_A}{(\bar{x}_A/M_A) + (1 - \bar{x}_A)/M_B}, \quad (15.1)$$

а массовый состав смеси по этому компоненту

$$\bar{x}_A = M_A x_A / [M_A x_A + M_B (1 - x_A)], \quad (15.2)$$

где M_A и M_B — молярные массы компонентов A и B соответственно.

Для многокомпонентной смеси для любого i -го компонента

$$x_i = (\bar{x}_i / M_i) / \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i / M_i), \quad (15.2a)$$

где n — число компонентов в смеси.

Относительная концентрация, массовые и молярные доли. Если через \bar{X} и \bar{Y} выразить относительные массовые концентрации распределяемого компонента в фазах Φ_x и Φ_y (в кг компонента на 1 кг носителя), то при известных массовых концентрациях \bar{x} и \bar{y} этого компонента в фазах значения \bar{X} и \bar{Y} определяют следующим образом:

$$\bar{X} = \bar{x} / (1 - \bar{x}), \quad \bar{Y} = \bar{y} / (1 - \bar{y}), \quad (15.3)$$

а значения \bar{x} и \bar{y} при заданных \bar{X} и \bar{Y} —

$$\bar{x} = \bar{X} / (1 + \bar{X}), \quad \bar{y} = \bar{Y} / (1 + \bar{Y}). \quad (15.3a)$$

Для многокомпонентных смесей массовые концентрации \bar{x} и \bar{y} определяют по уравнениям

$$\bar{x} = \bar{X} / \left(1 + \sum_{i=1}^{i=n} \bar{X} \right), \quad \bar{y} = \bar{Y} / \left(1 + \sum_{i=1}^{i=n} \bar{Y} \right). \quad (15.4)$$

Выражение состава фаз в относительных массовых и молярных концентрациях удобно тем, что содержание распределяемого компонента относится и к количеству носителя, которое не изменяется в ходе процесса. При малых концентрациях распределяемого вещества относительные молярные концентрации и молярные доли практически совпадают друг с другом.

Если концентрации распределяемого вещества заданы в молярных долях, то его относительные массовые концентрации определяют с помощью следующих выражений:

$$\bar{X} = M_x / [M_n (1 - x)], \quad \bar{Y} = M_y / [M_n (1 - y)], \quad (15.5)$$

где M_n — молярная масса распределяемого компонента.

Объемные концентрации и массовые доли. Выражение объемного состава фаз (c_A, c_B, \dots) в $\text{кг}/\text{м}^3$ связано с массовыми долями этих компонентов в смеси следующим образом:

$$x_i = c_i / \rho, \quad (15.6)$$

где ρ — плотность смеси (т. е. сумма всех компонентов смеси в 1 м^3 ее объема), $\text{кг}/\text{м}^3$.

15.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Основы составления материальных балансов, в том числе и массообменных процессов, были рассмотрены в гл. 1. Материальные балансы конкретных массообменных процессов будут даны ниже в соответствующих главах. В этом разделе будет рассмотрен подход к составлению материальных балансов массообменных процессов с учетом их специфики.

Материальные балансы массообменных процессов зависят от способа их проведения. Различают однократное, непрерывное и ступенчатое взаимодействие фаз.

Однократное взаимодействие характерно для периодических процессов, как правило при малой производительности. При этом фазы смешиваются, а после завершения процесса разделяются (например, проведение периодического процесса жидкостной экстракции в аппарате с мешалкой).

Материальный баланс такого процесса в целом и по i -му компоненту имеет вид

$$G_n + L_n = G_k + L_k, \quad (15.7)$$

$$G_n y_{in} + L_n x_{in} = G_k y_{ik} + L_k x_{ik}, \quad (15.8)$$

где G_n и G_k — начальное и конечное количество фазы Φ_y ; L_n и L_k — начальное и конечное количество фазы Φ_x ; y_{in} и x_{in} , y_{ik} и x_{ik} — начальные и конечные концентрации i -го компонента в фазах Φ_y и Φ_x соответственно.

Если величины G и L мало изменяются с изменением состава, т. е. $G_n \approx G_k$ и $L_n \approx L_k$, то из уравнения (15.8) получаем

$$y_{ik} = y_{in} + (L/G)(x_{in} - x_{ik}). \quad (15.9)$$

Уравнение (15.9) выражает составы получаемых продуктов разделения в зависимости от относительного расхода фаз L/G и является уравнением рабочей линии.

В массообменных аппаратах непрерывного действия процесс может происходить при *непрерывном контакте фаз* (например, в абсорбционных аппаратах пленочного типа, представляющих собой, по существу, кожухотрубчатый теплообменник, по внутренним поверхностям трубок которого течет пленка жидкости, а навстречу этой жидкости движется газ). При этом концентрации распределяемого вещества в фазах изменяются монотонно.

В массообменных аппаратах *ступенчатого* типа (например, в вертикальных аппаратах с горизонтальными перегородками — тарелками) в каждой ступени происходит взаимодействие фаз (см. разд. 16.53), а по выходе из ступени — их разделение. Проведение процесса при непрерывном и ступенчатом взаимодействии фаз существенно зависит от направления относительного движения фаз (прямоток, противоток и др.) и гидродинамической структуры их потоков.

При *непрерывном противотоке*, наиболее часто используемом

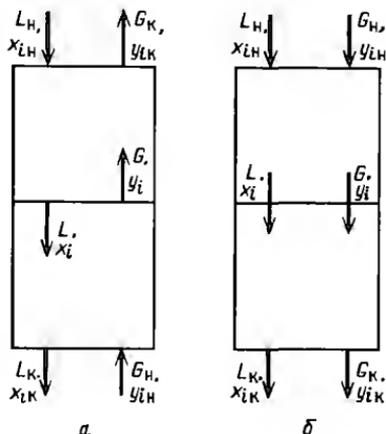


Рис. 15-1. К составлению материального баланса при непрерывном контакте фаз в условиях противотока (а) и прямотока (б)

в технике (рис. 15-1, а), материальный баланс для произвольного сечения аппарата при бесконечно малом пути выражается следующими соотношениями:

по всему потоку $-dG = dL$,

по i -му компоненту $-d(Gy_i) = d(Lx_i)$.

Интегрирование в пределах от начальных значений входящих в это соотношение величин до их значений в произвольном сечении дает

$$G_n - L_k = G_x - L_n = G - L$$

и

$$G_n y_{in} - L_k x_{ik} = G_x y_{ix} - L_n x_{in} = Gy_i - Lx_i. \quad (15.10)$$

При малом изменении величин G и L по высоте аппарата

$$y_i = y_{in} + (L/G)(x_i - x_{in}) = \dot{y}_{ix} + (L/G)(x_i - x_{in}). \quad (15.11)$$

Соотношение (15.11) называют уравнением рабочей линии непрерывного противоточного массообменного процесса. Оно выражает связь составов взаимодействующих фаз в произвольном сечении аппарата. При $L/G = \text{const}$ рабочая линия прямая. Если $L/G \neq \text{const}$, то рабочая линия отклоняется от прямой.

При непрерывном прямотоке фазы движутся в одном направлении (рис. 15-1, б). На рис. 15-1, б показано движение фаз сверху вниз, но в принципе может осуществляться и противоположное совместное их движение — снизу вверх, при котором между фазами идет процесс массопереноса. Как и в случае противотока, уравнения материального баланса имеют вид (для бесконечно малого пути)

для всего потока $-dG = -dL$,

для i -го компонента $-d(Gy_i) = -d(Lx_i)$.

Интегрирование этих уравнений в пределах изменения переменных (от начальных на входе в аппарат до конечных на выходе из

него) дает уравнения материальных балансов по потокам и любому i -му компоненту:

$$G_{\kappa} - G_{\text{н}} = L_{\text{н}} - L_{\kappa}, \quad G_{\text{н}}y_{i\text{н}} = L_{\text{н}}x_{i\text{н}} - L_{\kappa}x_{i\kappa},$$

откуда

$$G_{\text{н}} + L_{\text{н}} = G_{\kappa} + L_{\kappa}, \quad G_{\text{н}}y_{i\text{н}} + L_{\text{н}}x_{i\text{н}} = G_{\kappa}y_{i\kappa} + L_{\kappa}x_{i\kappa}.$$

Для получения более общего уравнения, описывающего изменение состава фаз по высоте массообменного аппарата, проинтегрируем исходные уравнения в пределах от начальных (или конечных) значений величин, входящих в эти уравнения, до их значений в произвольном сечении (см. рис. 15-1, б). Тогда получим

$$G_{\text{н}} + L_{\text{н}} = G + L = \text{const}, \quad Gy_i + Lx_i = G_{\text{н}}y_{i\text{н}} + L_{\text{н}}x_{i\text{н}} = \text{const}. \quad (15.12)$$

Уравнения (15.12) показывают, что по высоте массообменного аппарата происходит лишь перераспределение i -го компонента между фазами, общее же количество вещества и любого i -го компонента по высоте аппарата остаются неизменными. При условии, что величины G и L мало изменяются по высоте аппарата, из уравнений (15.12) получим выражение

$$y_i = y_{i\text{н}} - (L/G)(x_i - x_{i\text{н}}), \quad (15.13)$$

которое является уравнением рабочей линии непрерывного прямоточного массообменного процесса. Сравнение этого уравнения с уравнением (15.11) показывает, что они аналогичны по форме, отличаясь лишь знаком перед величиной $(L/G)(x_i - x_{i\text{н}})$.

Отметим, что уравнения (15.11) и (15.13) получены для условий отсутствия продольного перемешивания в массообменном аппарате, т. е. для модели идеального вытеснения.

15.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

Ранее отмечалось (см. гл. 3), что в потоке идут два вида массопереноса — молекулярный и конвективный.

Молекулярная диффузия описывается первым законом Фика:

$$dM = -D dF d\tau dc / \partial n. \quad (15.14)$$

Для всей поверхности F диффузии первый закон Фика выразится как

$$M = -DF\tau dc / \partial n, \quad (15.14a)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии; F — поверхность, нормальная к направлению диффузии; $dc / \partial n$ — градиент концентрации вещества на единицу длины пути n диффундирующего вещества; знак минус связан с уменьшением градиента концентраций $dc / \partial n$ по длине пути диффузии.

Коэффициент молекулярной диффузии D зависит от природы диффундирующего вещества. Поэтому он не связан с динамикой процесса и характеризует способность вещества проникать в ка-

кую-либо среду. Найдем его размерность из выражения (15.14а):

$$[D] = \left[\frac{M \partial n}{F \tau \partial c} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}/\text{м}^3} \right] = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right],$$

откуда следует, что коэффициент молекулярной диффузии D показывает, какое количество вещества диффундирует в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент молекулярной диффузии D является аналогом коэффициента температуропроводности a .

Значения D находят по справочникам или рассчитывают. Например, для газов

$$D_{\text{г}} = \frac{0,0435 T^{3/2}}{P(V_A^{1/2} + V_B^{1/2})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (15.15)$$

для жидкостей

$$D_{\text{ж}} = \frac{8,2 \cdot 10^{-6}}{\mu V_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right], \quad (15.16)$$

где T —абсолютная температура, К; P —давление, Па; V_A и V_B —молярные объемы взаимодействующих веществ, см³/моль; M_A и M_B —молярные массы, кг/кмоль; μ —вязкость жидкости, в которой происходит диффузия, Па·с.

Таким образом, коэффициент диффузии зависит от температуры (увеличивается с повышением температуры) и для газов—от давления (с увеличением давления $D_{\text{г}}$ снижается).

Для газовой среды $D_{\text{г}} \approx 1$ см²/с, для конденсированной (жидкой) среды $D_{\text{ж}} \approx 1$ см²/сут, откуда следует, что молекулярная диффузия в жидкостях, а тем более в твердых телах—процесс очень медленный.

Строго говоря, движущей силой процесса молекулярной диффузии является градиент химического потенциала вещества (под химическим потенциалом, как известно, понимают частные производные характеристических функций по числам молей компонентов N_i при всех других постоянных параметрах состояния, например $\partial H / \partial N_i = \mu_i = \partial U / \partial N_i = \partial G / \partial N_i$, где H —энтальпия, U —внутренняя энергия, G —энергия Гиббса. Но для случая переноса одного компонента $\mu_i = f(c_i)$, где c_i —концентрация i -го компонента в смеси. Тогда в качестве движущей силы можно использовать градиент концентраций, что намного упрощает расчеты. При невысоких концентрациях компонентов в реальных системах также можно использовать градиент концентраций в качестве движущей силы. Для достаточно концентрированных реальных систем при использовании в качестве движущей силы градиента концентраций следует учитывать влияние на величину коэффициента молекулярной диффузии состава системы (разделяемой смеси).

15.3. КОНВЕКЦИЯ И МАССООТДАЧА

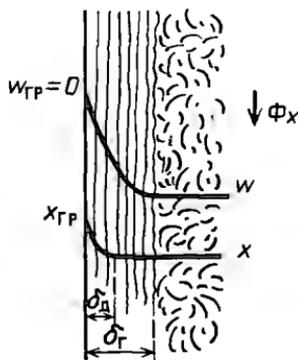
Под конвективным массопереносом понимают процесс переноса вещества при движении жидкости или газа. Этот процесс происходит как бы механически — макрообъемными частицами жидкостного или газового потока.

Рассмотрим некоторые вопросы переноса массы внутри одной фазы, т.е. от ядра потока к границе раздела фаз или наоборот — от границы раздела фаз в ядро потока. Полагаем, что в нашем случае процесс массопереноса происходит между газом и жидкостью (процесс абсорбции, т.е. массоперенос идет из фазы Φ_y в фазу Φ_x), режим движения турбулентный.

Гидродинамические особенности турбулентного потока в канале были рассмотрены в гл. 3. Здесь же следует отметить влияние гидродинамических условий на перенос вещества. В пограничном слое толщиной δ_r (рис. 15-2) происходит резкое, близкое к линейному изменение концентраций; поскольку в этой области потока скорость процесса определяется молекулярной диффузией, роль конвективной диффузии мала. Это объясняется тем, что на границе раздела фаз усиливается тормозящее действие сил трения между фазами и сил поверхностного натяжения на границе жидкой фазы. Образование гидродинамического пограничного слоя вблизи поверхности раздела фаз ведет к возникновению в нем диффузионного пограничного слоя толщиной δ_d , обычно не совпадающей с δ_r . В ядре потока массоперенос осуществляется в основном турбулентными пульсациями, поэтому концентрация распределяемого вещества в ядре потока практически постоянна. Как отмечалось выше, перенос вещества движущимися частицами, участвующими в турбулентных пульсациях, называют *турбулентной диффузией*. Перенос вещества турбулентной диффузией описывается уравнением, аналогичным уравнению (15.14а):

$$M = -(D + Ul)F \frac{dc}{dn} = -(D + \epsilon_d)F \frac{dc}{dn}, \quad (15.17)$$

где U — средняя пульсационная скорость движения частицы жидкости в поперечном направлении; l — расстояние, на которое перемещаются частицы в поперечном направлении; $\epsilon_d = Ul$ — коэффициент турбулентной диффузии.



Очевидно, что пограничный слой создает основное сопротивление процессу переноса.

Перенос по рассмотренной схеме называют *массоотдачей*. По мере приближения к ламинарному режиму пограничный слой сильно разрастается, как бы заполняя все сечение потока. В этих

Рис. 15-2. Профили изменения скорости потока жидкой фазы (w) и концентрации растворенного вещества (x) в турбулентном потоке

условиях конвективный перенос идет в направлении, параллельном движению потока. При этом перенос массы к границе раздела определяется в основном молекулярной диффузией. Очевидно, что скорость конвективного переноса существенно выше скорости молекулярной диффузии. Поэтому развитие турбулентности способствует ускорению конвективного переноса массы.

Теоретическим путем толщину пограничного диффузионного слоя можно определить для самых простых случаев массопереноса. Поэтому использование первого закона Фика

$$M = -DF\tau \frac{dc}{dn}$$

для описания процесса затруднительно, так как закон распределения концентраций в пограничном слое (dc/dn) неизвестен.

Массоотдачу, так же как и конвекцию, подразделяют на *естественную* и *вынужденную*, или *принудительную*. При естественной массоотдаче движение жидкости происходит вследствие разности плотностей в разных точках жидкости, а при вынужденной — вследствие затраты энергии на движение потока извне — с помощью насоса, мешалки и т. п. Очевидно, что естественная массоотдача — процесс медленный и в технике встречается редко, но часто является сопутствующим процессом вынужденной массоотдачи.

По аналогии с эмпирическим законом охлаждения Ньютона (или уравнением теплоотдачи) уравнение массоотдачи имеет следующий вид:

$$d^2M = \beta_x(x_{rp} - x)dFdt, \quad (15.18)$$

где β_x — коэффициент пропорциональности — коэффициент массоотдачи.

При установившемся процессе для всей поверхности F массоотдачи при $t = 1$ с уравнение (15.18) принимает вид

$$M = \beta_x F(x_{rp} - x). \quad (15.18a)$$

Для фазы Φ_y уравнение массоотдачи будет аналогично уравнению (15.18a), но с соответствующей заменой концентраций:

$$M = \beta_y F(y - y_{rp}). \quad (15.19)$$

Из уравнений (15.18) и (15.19) найдем размерность коэффициентов массоотдачи:

$$[\beta_{y,x}] = \left[\frac{M}{F \Delta x, y} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}} \right] = \left[\frac{\text{м}}{\text{с}} \right].$$

Коэффициент массоотдачи показывает, какое количество вещества переходит от единицы поверхности раздела фаз в ядро потока (или наоборот) в единицу времени при движущей силе, равной единице.

Коэффициент массоотдачи, в отличие от коэффициента массопередачи, характеризует скорость переноса вещества внутри фазы конвекцией и молекулярной диффузией одновременно. Коэффициент массоотдачи зависит от многих факторов (физических

свойств фазы, скорости потока, определяющих геометрических размеров и т. д.) и является аналогом коэффициента теплоотдачи. Ввиду сложной зависимости коэффициента массоотдачи от этих факторов получение обобщенной зависимости для определения величины β_y или β_x крайне затруднительно.

При разработке *моделей массопереноса* обычно принимают допущение о том, что на поверхности раздела фазы находятся в состоянии равновесия, а общее сопротивление процессу переноса складывается из суммы сопротивлений двух фаз. Из этих допущений следует, что на границе раздела фаз отсутствует сопротивление процессу (т. е. равновесие на границе устанавливается очень быстро — во всяком случае, быстрее изменения средней концентрации в ядре фазы, что для ряда процессов массопереноса доказано экспериментально) и что процесс массопереноса подчиняется правилу аддитивности фазовых сопротивлений.

Вследствие взаимного влияния движения фаз, участвующих в процессе массопереноса, математическое описание скорости процесса чрезвычайно сложно. Поэтому решение дифференциальных уравнений переноса (см. гл. 3) оказывается возможным лишь в простейших случаях, когда точно известна поверхность контакта фаз и, как правило, при их ламинарном движении. В этом случае скорость процесса определяют совместным решением уравнений переноса в каждой из фаз.

Пленочная (двухпленочная) модель Льюиса и Уитмена основана на предпосылках, ранее рассмотренных Нернстом при изучении им растворения твердых тел в жидкостях. По этой модели с обеих сторон поверхности контакта фаз образуются неподвижные или ламинарно движущиеся пленки, в которых перенос вещества осуществляется только молекулярной диффузией. Эти пленки отделяют поверхность контакта фаз от ядра потока, в котором концентрация практически постоянна; все изменения концентрации вещества происходят в пленке.

В соответствии с пленочной моделью интегрирование уравнения (15.14а) приводит к выражению

$$M = (D/\delta_{пл})F(c_0 - c_{гр}), \quad (15.20)$$

где $\delta_{пл}$ — толщина пленки; c_0 и $c_{гр}$ — средняя концентрация в ядре фазы и концентрация на границе раздела фаз соответственно.

Сравнивая последнее уравнение с уравнениями (15.18) и (15.19), получим

$$\beta = D/\delta_{пл}. \quad (15.21)$$

Из уравнения (15.21) следует, что величина β обратно пропорциональна толщине пленки, которая определяется гидродинамическими условиями: чем более турбулентны фазы, тем меньше $\delta_{пл}$ и, следовательно, тем выше β .

Уравнение (15.21) также показывает, что по пленочной модели коэффициент массоотдачи линейно зависит от коэффициента диф-

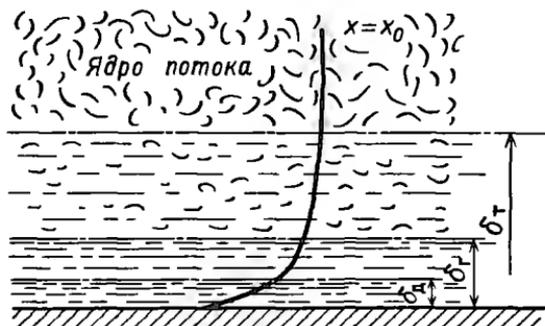


Рис. 15-3. К пояснению модели пограничного диффузионного слоя

фузии, что часто не подтверждается экспериментально. Кроме того, эта теория не учитывает деформации поверхности контакта фаз и переноса вещества турбулентными пульсациями.

В модели пограничного диффузионного слоя, которую можно считать дальнейшим развитием пленочной модели, отражено влияние гидродинамических условий на процесс массопереноса. По этой модели (рис. 15-3) концентрация вещества, постоянная в ядре потока, в турбулентном подслое толщиной δ_t постепенно снижается при приближении к пограничному слою (т. е. в буферном подслое), в котором соизмеримы молекулярные и турбулентные силы вязкости, т. е. $\nu \approx \nu_t$. С уменьшением масштаба пульсаций в вязком подслое толщиной δ_v концентрация снижается существенно быстрее. В глубине вязкого подслоя, внутри тонкого *диффузионного подслоя* толщиной δ_d молекулярный перенос становится основным, при этом $\nu \gg \nu_t$. Толщина пограничного диффузионного слоя δ_d меньше толщины вязкого пограничного слоя δ_v , причем

$$\delta_d = \delta_v (D/\nu)^{1/m}, \quad (15.22)$$

где m — показатель степени, отражающий закон затухания турбулентного переноса вблизи границы раздела фаз.

Для систем жидкость–твердое тело $m = 3$, а для систем газ(пар)–жидкость и жидкость–жидкость $m = 2$. Поэтому [из уравнений (15.20) и (15.22)] для систем твердое тело–жидкость $M \sim D^{0,66}$, а для систем газ(пар)–жидкость и жидкость–жидкость $M \sim D^{0,5}$.

Модель обновления поверхности фазового контакта часто называют моделью проникания, или пенетрационной. По этой модели предполагается, что турбулентные пульсации постоянно подводят к поверхности раздела фаз свежую жидкость и смывают порции жидкости, уже прореагировавшей с газом (паром), т. е. каждый элемент поверхности жидкости взаимодействует с газом (паром) в течение некоторого времени τ (время контакта или обновления), после чего данный элемент обновляется. На основе этой модели, принимая время τ контакта постоянным для всех элементов поверхности, Хигби получил уравнение для опре-

деления коэффициента массоотдачи:

$$\beta = 2 [D/(\pi\tau)]^{0.5}. \quad (15.23)$$

Как следует из уравнения (15.23), в отличие от пленочной модели скорость переноса по пенетрационной модели, как и по модели диффузионного пограничного слоя, $M \sim D^{0.5}$, что подтверждается экспериментом.

Как и Хигби, Кишиневский принимает время контакта постоянным; за время контакта перенос вещества происходит посредством как молекулярной, так и турбулентной диффузии и описывается уравнением (15.23), причем коэффициент молекулярной диффузии D в уравнении (15.23) заменяется на сумму коэффициентов молекулярной и турбулентной диффузии, обозначаемую $D_{эф}$.

Предложены и другие модели механизма массопереноса. Следует отметить, что их приведенные выше модели можно использовать для расчета процессов только в частных случаях, так как вследствие чрезвычайной сложности турбулентных двухфазных потоков практически невозможно определение в них поверхности контакта фаз, распределения концентраций в фазах и других параметров, необходимых для расчета.

15.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА МАССЫ

Для вывода уравнений конвективного переноса массы воспользуемся основным уравнением переноса субстанций [уравнение (3.27)]:

$$\partial\phi/\partial t = -\operatorname{div} \vec{q} + \gamma,$$

где ϕ – потенциал переноса массы; q – плотность потока массы; γ – источник переноса массы (принимаем, что $\gamma = 0$, так как дополнительный подвод массы к потоку отсутствует).

В процессах массопередачи потенциалом переноса является концентрация, и поэтому $\partial\phi/\partial\tau = \partial c/\partial\tau$.

Плотность потока массы \vec{q} складывается из двух составляющих:

$$\vec{q} = \vec{q}_m + \vec{q}_k. \quad (15.24)$$

В уравнении (15.24) величина $\vec{q}_m = -D \operatorname{grad} c$ отражает плотность молекулярного переноса массы [первый закон Фика, уравнение (3.14)], а $q_k = \vec{W}c$ – плотность конвективного потока массы.

Тогда основное уравнение переноса субстанции применительно к процессу переноса массы запишется следующим образом:

$$\partial c/\partial\tau = + D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \operatorname{div} \vec{W}c, \quad (15.25)$$

причем

$$\operatorname{div} \vec{W}c = \frac{\partial(W_x c)}{\partial x} + \frac{\partial(W_y c)}{\partial y} + \frac{\partial(W_z c)}{\partial z} =$$

$$= c \left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) + W_x \frac{\partial c}{\partial x} + W_y \frac{\partial c}{\partial y} + W_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (15.26)$$

Поскольку при условии неразрывности потока величина $(\partial W_x / \partial x) + (\partial W_y / \partial y) + (\partial W_z / \partial z) = 0$, то уравнение (15.25) принимает вид

$$\operatorname{div} \vec{W} c = W_x \frac{\partial c}{\partial x} + W_y \frac{\partial c}{\partial y} + W_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (15.27)$$

В уравнении (15.25) значение $\operatorname{div} \operatorname{grad} c$ выражается как

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \operatorname{grad} c &= \frac{\partial(\operatorname{grad} c)}{\partial x} + \frac{\partial(\operatorname{grad} c)}{\partial y} + \frac{\partial(\operatorname{grad} c)}{\partial z} = \\ &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \nabla^2 c. \end{aligned} \quad (15.28)$$

Таким образом, после проведенных преобразований уравнение (15.25) обращается в дифференциальное уравнение (3.46) конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + W_x \frac{\partial c}{\partial x} + W_y \frac{\partial c}{\partial y} + W_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \nabla^2 c,$$

которое выражает в общем виде распределение концентрации компонента в движущемся потоке при неустановившемся процессе массопереноса.

При массопереносе в неподвижной среде $W_x = W_y = W_z = 0$, и уравнение (3.46) примет следующий вид:

$$\partial c / \partial \tau = D \nabla^2 c. \quad (15.29)$$

Уравнение (15.29) называют *дифференциальным уравнением молекулярной диффузии*, или вторым законом Фика. Оно описывает распределение концентраций вещества в неподвижной среде молекулярной диффузией.

Отметим, что уравнение конвективной диффузии, поскольку процесс переноса массы протекает в потоке, должно быть дополнено уравнениями движения Навье–Стокса и неразрывности потока. Кроме того, перенос вещества приводит к изменению состава фаз и, следовательно, к изменению их физических свойств. Поэтому систему дифференциальных уравнений, описывающих конвективный массоперенос, следует дополнить также уравнениями, отражающими зависимость физических свойств фазы от ее состава. Расчет такой системы уравнений представляет большие трудности, и аналитическое решение этой системы уравнений оказывается практически целесообразным только в тех случаях, когда возможны существенные ее упрощения. Поэтому часто для решения этой задачи используют методы теории подобия.

15.5. ПОДОБИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Общность дифференциальных уравнений теплообмена (3.40) и массообмена (15.25) позволяет полагать, что основные критерии массообменных процессов должны быть аналогичны основным критериям теплообмена.

Рассмотрим уравнения массопереноса на границе раздела фаз. Из одной фазы в другую переходит количество массы, равное

$$M = \beta_y F (y - y_{гр}^*),$$

где $y_{гр}^*$ — равновесная концентрация на границе раздела фаз.

Это же количество массы переносится молекулярной диффузией через пограничный слой:

$$M = -DF \partial y / \partial n.$$

В этих уравнениях трудноопределимы величины $y_{гр}^*$ и n — толщина пограничного слоя, через который проходит вещество молекулярной диффузией. Отсюда

$$\beta_y (y - y_{гр}^*) = -D \partial y / \partial n,$$

или

$$\beta_y \Delta y = -D \partial y / \partial n,$$

где

$$y - y_{гр}^* = \Delta y.$$

Перемножим на масштабные множители каждый член последнего уравнения:

$$a_{\beta a_c} (\beta_y \Delta y) = (a_D a_c / a_D) (-D \partial y / \partial n),$$

тогда

$$a_{\beta a_c} / a_D = 1,$$

откуда

$$\beta l / D = Nu',$$

где l — определяющий геометрический размер.

Данный безразмерный комплекс является аналогом теплового критерия Нуссельта ($Nu = al/\lambda$) и называется поэтому диффузионным критерием Нуссельта (иногда — критерием Шервуда Sh). Критерий Нуссельта Nu' является определяемым критерием, поскольку в него входит величина β . Так как $Nu' \sim \beta/D$, то Nu' характеризует отношение скорости переноса вещества (конвективного и молекулярного — β) к молекулярному переносу (D).

Другие критерии массообменных процессов получим из дифференциального уравнения конвективной диффузии (15.25). Переписав уравнение (15.25) относительно оси x :

$$(\partial c / \partial \tau) + (W_x \partial c / \partial x) = D \partial^2 c / \partial x^2$$

и проведя его подобное преобразование, получим следующие критерии подобия:

$\tau D / l^2 = Fo'$ — диффузионный критерий Фурье (аналог теплового критерия Фурье $Fo = \tau a / l^2$), который характеризует подобие неустановившихся процессов массообмена;

$Wl/D = Pe'$ – диффузионный критерий Пекле (аналог теплового критерия Пекле $Pe = Wl/a$).

Критерий $Pe' \sim W/D$ характеризует отношение переноса вещества конвекцией (W) к молекулярному переносу (D) в сходственных точках подобных систем. Часто критерий Pe' заменяют отношением

$$Pe'/Re = (Wl/D)/(Wl/v) = v/D = Pr'.$$

Диффузионный критерий Прандтля Pr' является аналогом теплового критерия $Pr = v/a$ (иногда критерий Pr' называют критерием Шмидта Sc).

Формально критерий Pr' выражает постоянство отношения физических свойств жидкости или газа в сходственных точках подобных систем. По существу же критерий Pr' характеризует отношение профиля скоростей (через v) к профилю концентраций (через D), т. е. отношение толщины гидродинамического и диффузионного пограничных слоев.

Для соблюдения подобия процессов массоотдачи необходимо также соблюдение гидродинамического подобия. Поэтому критериальное уравнение массоотдачи для неустановившегося процесса будет иметь следующий вид (Γ – геометрический симплекс – см. гл. 5):

$$Nu' = f(Fo', Re, Pr', Ga, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots),$$

При установившемся процессе и при отсутствии влияния сил тяжести (т. е. при $Fo' = 0$ и $Ga = 0$):

$$Nu' = f_1(Re, Pr', G_1, G_2, \dots),$$

например

$$Nu' = A Re^n (Pr')^m \Gamma_1^q \Gamma_2^p, \quad (15.30)$$

где A, n, m, q, p определяют опытным путем.

Уравнение (15.30) является обобщенным критериальным уравнением массоотдачи. Поскольку оно аналогично критериальному уравнению теплоотдачи (11.35,а), то при одинаковых гидродинамических условиях

$$Nu/Nu' = (Pr/Pr')^m. \quad (15.31)$$

С помощью выражения (15.31) можно найти соотношение между коэффициентами тепло- и массоотдачи:

$$\beta = (aD/\lambda)(a/D)^m, \quad (15.31a)$$

которое позволяет по известному значению, например a , определить величину коэффициента массоотдачи β при одних и тех же гидродинамических условиях.

15.6. ДВИЖУЩАЯ СИЛА МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В соответствии со вторым законом термодинамики состояние замкнутой системы при взаимодействии двух фаз стремится к равновесию (см. гл. 2), что характеризуется равенством химических потенциалов компонентов фаз. Движущей силой переноса массы при этом является разность химических потенциалов того или иного компонента. Как отмечалось в гл. 2, поскольку химические потенциалы неидеальных систем определить достаточно сложно, то при анализе и расчете процессов массопереноса обычно рассматривают изменение не химических потенциалов, а концентраций компонентов, определение которых значительно проще.

Обычно начальные и конечные рабочие концентрации заданы или определяются по уравнению материального баланса. Изменение рабочих концентраций по поверхности материального обмена описывается уравнением рабочих линий. Эти линии используют для определения движущей силы процесса по всей поверхности F массопередачи, а также для определения высоты H массообменных аппаратов.

Процесс массопереноса протекает самопроизвольно при наличии разности между рабочими и равновесными концентрациями (при данных условиях температуры и давления), которые можно выразить через концентрации y и y^* фазы Φ_y , а также x и x^* для фазы Φ_x .

Разность между рабочими и равновесными концентрациями и есть движущая сила массообменных процессов.

Движущую силу в концентрациях фазы Φ_y будем выражать так: $\Delta y = y - y^*$ (при $y > y^*$) или $\Delta y = y^* - y$ (при $y < y^*$), а в концентрациях фазы $\Phi_x - \Delta x = x - x^*$ или $\Delta x = x^* - x$.

Таким образом, движущая сила характеризует степень отклонения системы от равновесия. При установлении равновесия между фазами массообмен между ними прекращается.

Так же как и при теплообмене, величина движущей силы массообменных процессов зависит от относительного направления движения фаз (противоток, прямоток и др.) Кроме того, на движущую силу большое влияние оказывает гидродинамическая структура потоков.

Рассмотрим вариант, когда в массообменном аппарате фазы движутся противоточно по отношению друг к другу, аппарат работает в стационарном режиме по модели МИВ (рис. 15-4, а). Полагаем, что перенос вещества происходит из фазы Φ_x в фазу Φ_y , т. е. $y < y^*$. Для этого случая линия равновесия располагается выше линии рабочих концентраций (рис. 15-4, б).

Для каждой точки или сечения аппарата $\Delta y = y^* - y$, т. е. получим $\Delta y_1, \Delta y_2$ и т. д. Для этого же варианта движущую силу выразим в концентрациях фазы Φ_x (рис. 15-4, в). Тогда $\Delta x = x - x^*$, т. е. $\Delta x_1 = x_1 - x_1^*, \Delta x_2$ и т. д.

Отсюда видно, что движущая сила изменяется с изменением

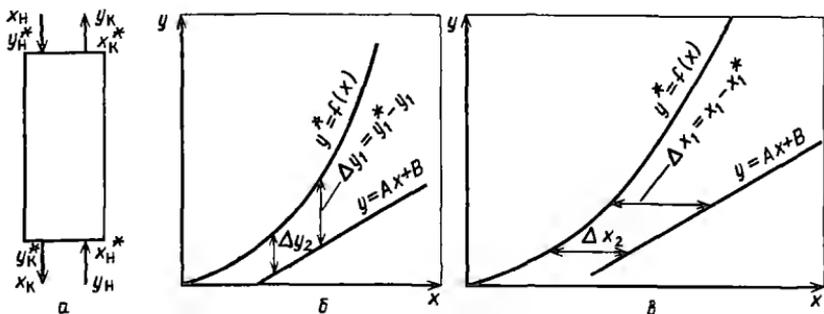


Рис. 15-4. К пояснению выражения движущей силы противоточного процесса массопередачи:

а—схема потоков в противоточном массообменном аппарате; б, в—выражение движущей силы массообменных процессов в концентрациях фаз соответственно Φ_y и Φ_x

рабочей концентрации. Поэтому для всего процесса (или для всей поверхности F массопередачи) должна быть найдена средняя движущая сила. Для упрощения выводов полагаем, что аппарат работает по противоточной схеме при идеальном вытеснении, линия равновесия прямая (т.е. $y^* = mx$), $m > 1$ и перенос вещества—из фазы Φ_x в фазу Φ_y (рис. 15-5).

Аналогичная задача рассматривалась в гл. 11 при выводе движущей силы процессов теплопереноса. Поэтому по аналогии с теплопереносом можно написать для массопереноса следующее выражение движущей силы процесса Δy_{cp} в концентрациях фазы Φ_y (рис. 15-5, а):

$$\Delta y_{cp} = (\Delta y_6 - \Delta y_m) / \ln(\Delta y_6 / \Delta y_m), \quad (15.32)$$

а для фазы Φ_x (рис. 15-5, б) —

$$\Delta x_{cp} = (\Delta x_6 - \Delta x_m) / \ln(\Delta x_6 / \Delta x_m), \quad (15.32a)$$

где Δy_6 и Δx_6 —большая, а Δy_m и Δx_m —меньшая разности концентраций на концах массообменного аппарата.

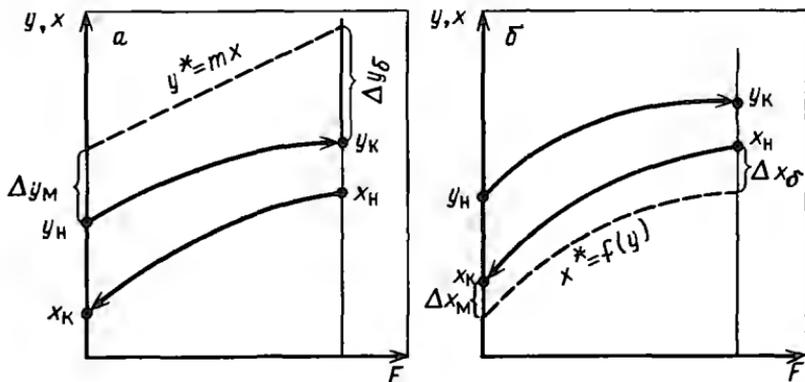


Рис. 15-5. К определению движущей силы процесса массопереноса в концентрациях фаз Φ_y (а) и Φ_x (б)

При $\Delta y_6/\Delta y_m < 2$ движущая сила может определяться как среднеарифметическая, т.е. $\Delta y_{cp} = (\Delta y_6 + \Delta y_m)/2$.

Аналогичные выражения будут и для прямого движения фаз, участвующих в массообмене. Более общие зависимости для определения движущей силы, когда линия равновесия криволинейна и структура потоков отлична от идеального вытеснения, будут рассмотрены ниже (см. разд. 15.7.2).

5.7. ОСНОВЫ РАСЧЕТА МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

При проведении технологических расчетов массообменных аппаратов определяют их диаметр (если аппараты цилиндрической формы) и высоту (или длину). Диаметр или сечение аппарата отражают его производительность, а высота — интенсивность протекающих в аппарате процессов. Часто после завершения расчета размеров массообменных аппаратов возникает необходимость определения их гидравлического сопротивления. Подход к такому расчету рассмотрен в гл. 6. В последующих разделах будут приведены конкретные уравнения для расчета гидравлического сопротивления этих аппаратов.

15.7.1. Расчет диаметра аппарата

Обычно диаметр или поперечное сечение S массообменного аппарата определяют по уравнению расхода

$$Q = SW_0, \quad (3.9)$$

где Q — объемный расход сплошной фазы, m^3/c ; W_0 — приведенная (или фиктивная) скорость той же фазы, отнесенная к полному сечению аппарата, m/c .

Для аппаратов круглого поперечного сечения диаметром D , наиболее распространенных в технике, предыдущее выражение (3.9) принимает вид

$$Q = (\pi D^2/4) W_0,$$

откуда

$$D = [4Q/(\pi W_0)]^{0.5}. \quad (15.33)$$

Значение Q обычно бывает задано или его сравнительно несложно определить из уравнения материального или теплового балансов.

Выбор скорости W_0 оказывается значительно сложнее, так как от величины W_0 сильно зависит не только диаметр аппарата, но и его высота (так как величина W_0 может существенно влиять на β_y и β_x), его гидравлическое сопротивление, а также величина брызгоуноса. Если гидравлическое сопротивление не имеет большого значения, то при выборе скорости нужно учитывать, что обычно выгоднее брать скорость, близкую к предельной, ограничиваемой точкой захлебывания. Для наиболее распространенных массообменных аппаратов уравнения (часто эмпирические) для расчета скорости захлебывания известны (они для некоторых аппаратов приведены

в последующих разделах). Если же пренебречь гидравлическим сопротивлением нельзя (например, в процессе абсорбции при атмосферном давлении), то необходимо провести технико-экономический расчет для нахождения оптимальной скорости сплошной фазы W_0 .

15.7.2. Расчет высоты аппарата

Ниже рассмотрены методы расчета высоты массообменных аппаратов. При этом следует различать два основных вида аппаратов (по принципу изменения в них концентрации в фазах) — аппараты с непрерывным контактом фаз и аппараты со ступенчатым контактом фаз. Расчет высоты аппаратов обоих типов основывается на общих кинетических закономерностях массообменных процессов, которые могут выражаться различными способами: уравнением массопередачи, высотой единиц переноса и др.

Уравнение массопередачи. Рассмотрим массообмен при условии (рис. 15-6, а), что линия равновесия прямая, т. е. $y^* = mx$, и рабочая линия описывается уравнением прямой $y = Ax + B$ (где $y > y^*$), т. е. процесс идет из фазы Φ_y в фазу Φ_x ($x < x^*$). Допускаем также, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие (рис. 15-6, б), т. е. сопротивление массопереносу практически отсутствует. Таким образом, предполагается аддитивность фазовых сопротивлений. Полагаем, что константа фазового равновесия меньше единицы ($m < 1$), и в этом случае линия концентраций в фазе Φ_x (рис. 15-6, а) будет располагаться выше линии концентраций в фазе Φ_y .

При установившемся процессе для поверхности контакта уравнение массоотдачи для фазы Φ_y имеет вид

$$dM = \beta_y (y - y_{rF}) dF, \quad (15.34)$$

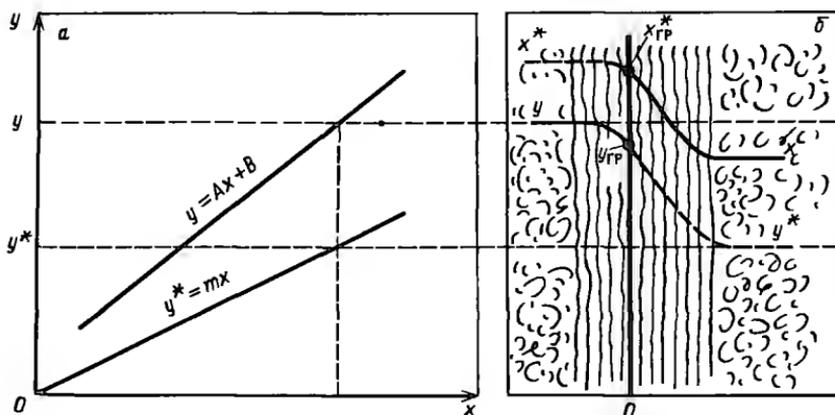


Рис. 15-6. К выводу уравнения аддитивности фазовых сопротивлений:

а — диаграмма $y - x$; б — схема процесса

а для фазы Φ_x —

$$dM = \beta_x(x_{rp} - x) dF. \quad (15.34a)$$

В уравнении (15.34a) $x_{rp} = y_{rp}/m$ и $x = y^*/m$, откуда получим

$$dM = \beta_x[(y_{rp}^*/m) - (y^*/m)] dF = (\beta_x/m)(y_{rp}^* - y^*) dF. \quad (15.34б)$$

Перепишем уравнения (15.34) и (15.34б) относительно сопротивления в каждой из фаз:

$$1/\beta_y = dF(y - y_{rp})/dM, \quad m/\beta_x = dF(y_{rp}^* - y^*)/dM$$

и сложим эти выражения, получив в левой части общее сопротивление R_y процессу массопереноса:

$$(1/\beta_y) + (m/\beta_x) = R_y = dF(y - y^*)/dM.$$

Напишем последнее уравнение относительно величины dM :

$$dM = \frac{1}{(1/\beta_y) + (m/\beta_x)}(y - y^*) dF, \quad \text{но } \frac{1}{(1/\beta_y) + (m/\beta_x)} = \frac{1}{R_y} = K_y, \quad (15.34в)$$

или

$$1/K_y = (1/\beta_y) + (m/\beta_x). \quad (15.35)$$

Уравнение (15.35) выражает *аддитивность фазовых сопротивлений*. С его учетом уравнение (15.34в) примет вид

$$dM = K_y dF(y - y^*).$$

Для всей поверхности F массопередачи

$$M = K_y F \Delta y_{cp}. \quad (15.36)$$

При выводе уравнения массопередачи для случая, когда движущая сила процесса выражается в концентрациях фазы Φ_x , преобразуем уравнение (15.34):

$$dM = \beta_y(mx^* - mx_{rp}^*) dF = \beta_y m(x^* - x_{rp}^*) dF,$$

или

$$1/\beta_y m = dF(x^* - x_{rp}^*)/dM.$$

Уравнение (15.34a) с учетом $x_{rp} = x_{rp}^*$ запишем в следующем виде:

$$1/\beta_x = dF(x_{rp}^* - x)/dM.$$

Сложим левые и правые части полученных уравнений:

$$[1/(\beta_y m)] + (1/\beta_x) = 1/R_x = dF(x^* - x)/dM$$

и перепишем последнее уравнение относительно величины dM :

$$dM = \frac{1}{[1/(\beta_y m)] + (1/\beta_x)}(x^* - x) dF,$$

или

$$dM = K_x(x^* - x) dF.$$

Для всей поверхности F

$$M = K_x F \Delta x_{\text{ср}}, \quad (15.37)$$

где

$$K = \frac{1}{[1/(\beta_y m)] + (1/\beta_x)}. \quad (15.38)$$

Таким образом, коэффициенты массоотдачи K_y и K_x зависят от величин коэффициентов массоотдачи β_y и β_x . Если коэффициент β_x велик, то $1/\beta_y \gg m/\beta_x$ и $K_y \approx \beta_y$, т. е. лимитирующей стадией процесса является диффузионное сопротивление в фазе Φ_y . Если велики значения β_y и m , то $1/\beta_x \gg 1/(\beta_y m)$ и $K_x \approx \beta_x$, т. е. лимитирующей стадией в данном случае является диффузионное сопротивление в фазе Φ_x .

Объемные коэффициенты массопередачи. В уравнениях (15.36) и (15.37) коэффициенты массопередачи и входящие в них коэффициенты массоотдачи [см. уравнения (15.35) и (15.38)] отнесены к поверхности контакта фаз. Вместе с тем определение этой поверхности в промышленных массообменных аппаратах (в отличие от поверхностных теплообменников) часто затруднительно (при массовом барботаже, в разбрызгивающих аппаратах и т. п.). Поэтому при расчете массообменных аппаратов обычно прибегают к различным приемам, позволяющим рассчитывать аппарат, минуя необходимость определения поверхности контакта фаз. В этом случае основной технической характеристикой аппарата может быть принят его объем V , или высота H , или число ступеней фазового контакта.

Если за основную величину принимается объем аппарата, то поверхность фазового контакта F можно выразить так:

$$F = Va, \quad (15.39)$$

где a — удельная поверхность контакта фаз (т. е. поверхность фазового контакта, развиваемая в 1 м^3 объема аппарата), $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Но величину F можно выразить, используя основное уравнение массопередачи:

$$F = M/(K_y \Delta y_{\text{ср}}).$$

Тогда выражение (15.39), записанное относительно величины V , примет вид

$$V = F/a = M/(K_y a \Delta y_{\text{ср}}). \quad (15.40)$$

Обозначим произведение $K_y a = K_{yV}$. Коэффициент K_{yV} по смыслу должен быть назван объемным коэффициентом массопередачи. Найдем его размерность:

$$[K_{yV}] = \left[\frac{M}{Va \Delta y_{\text{ср}}} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{с} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{м}^2 \cdot \Delta y_{\text{ср}}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \Delta y_{\text{ср}}} \right].$$

Перепишем уравнение (15.40) относительно количества переносимой массы из одной фазы в другую:

для фазы Φ_y

$$M = K_{yV} V \Delta y_{cp}, \quad (15.41)$$

для фазы Φ_x

$$M = K_{xV} V \Delta x_{cp}. \quad (15.41a)$$

При расчете V по уравнениям (15.41) или (15.41a) предварительно находим объемные коэффициенты массоотдачи β_{yV} и β_{xV} , затем объемные коэффициенты массопередачи K_{yV} или K_{xV} , и далее — искомую величину рабочего объема аппарата V , зная которую, можно определить высоту H рабочей части аппарата (при известном его диаметре).

Уравнения массоотдачи в этом случае принимают вид, аналогичный уравнениям (15.18a) и (15.19):

$$M = \beta_{y,a} V (y - y_{гр}^*) = \beta_{yV} V (y - y_{гр}^*) \quad (15.42)$$

и

$$M = \beta_{x,a} V (x_{гр}^* - x) = \beta_{xV} V (x_{гр}^* - x). \quad (15.43)$$

Значения K_{yV} и K_{xV} определяют по уравнениям аддитивности фазовых сопротивлений (15.35) и (15.38).

Число и высота единиц переноса. Часто за основную характеристику массообменного аппарата принимают его высоту H . В этом случае трудноопределимую величину F связывают с высотой аппарата следующим образом:

$$F = Va = H Sa,$$

где S — поперечное сечение аппарата (определяется из уравнения расхода: $S = Q/W$), m^2 .

Отсюда

$$H = F / (Sa). \quad (15.44)$$

Заменяя F выражением из уравнения массопередачи (15.35) или (15.38), для фаз Φ_y и Φ_x соответственно получаем

$$H = M / (K_y Sa \Delta y_{cp}), \quad H = M / (K_x Sa \Delta x_{cp}).$$

Но $M = G(y_n - y_k)$ и $M = L(x_k - x_n)$. Тогда

$$H = [G / (K_y Sa)] (y_n - y_k) / \Delta y_{cp} \quad \text{и} \quad H = [L / (K_x Sa)] (x_k - x_n) / \Delta x_{cp}. \quad ((15.45))$$

Обозначим

$$(y_n - y_k) / \Delta y_{cp} = n_{0y} \quad \text{и} \quad (x_k - x_n) / \Delta x_{cp} = n_{0x}. \quad (15.46)$$

Тогда по смыслу n_{0y} и n_{0x} — *общее число единиц переноса (ЧЕП) — изменение рабочей концентрации распределяемого между фазами вещества, приходящееся на единицу движущей силы.* Таким образом, число единиц переноса обратно пропорционально средней движущей силе процесса массопередачи.

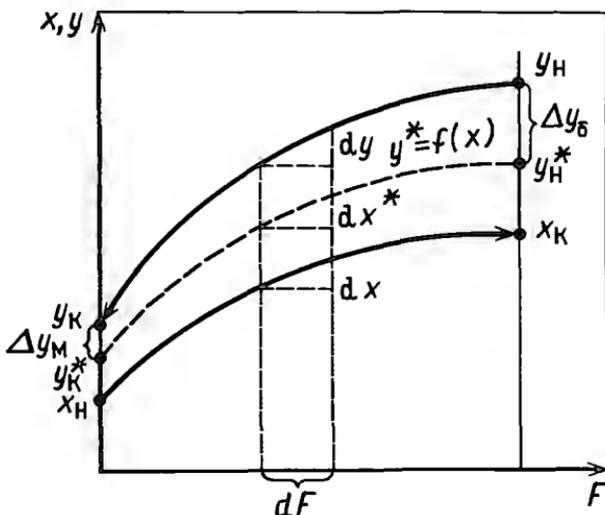


Рис. 15-7. К выводу уравнения массопередачи

Обозначим [см. уравнения (15.45)] величины

$$G/(K_y Sa) = h_{0y} \quad \text{и} \quad L/(K_x Sa) = h_{0x}, \quad (15.47)$$

которые по смыслу выражают высоту массообменного аппарата, эквивалентную одной единице переноса, или высоту единицы переноса (ВЕП) и имеют размерность метр. Тогда рабочая высота H аппарата с помощью ВЕП и ЧЕП определяется так:

$$H = h_{0y} n_{0y} \quad \text{и} \quad H = h_{0x} n_{0x}. \quad (15.48)$$

Этим методом по эмпирическим зависимостям находят h_{0y} и h_{0x} , а затем величину H , минуя трудноопределяемую поверхность F межфазного контакта.

Для любой равновесной зависимости ЧЕП можно представить в более общем виде, исключив $\Delta y_{ср}$ и $\Delta x_{ср}$. Полагаем, что процесс идет при установившемся состоянии в противоточном аппарате в режиме полного вытеснения, причем $x < x^*$ (т. е. процесс идет из фазы Φ_y в фазу Φ_x).

Для элемента фазового контакта dF (рис. 15-7) количество вещества dM , переходящего из фазы Φ_y в фазу Φ_x , будет

$$dM = -G dy = \beta_y (y - y_{гp}) dF,$$

причем знак минус относится к величине dy , которая уменьшается.

После интегрирования по всей поверхности в интервале от 0 до F , y_n и y_x , поменяв знаки и переменные, получим

$$\int_{y_x}^{y_n} dy/(y - y_{гp}) = \beta_y F/G = n_y, \quad (15.49)$$

где n_y — ЧЕП в фазе Φ_x , так как $dy/(y - y_{гp})$ представляет собой отношение изменения рабочих концентраций вещества на единицу движущей силы.

Аналогично для фазы Φ_x :

$$\int_{x_n}^{x_k} dy/(x_{rp} - x) = \beta_y F/L = n_x, \quad (15.50)$$

Но величину dM можно выразить с помощью уравнения массопередачи:

$$dM = -G dy = K_y (y - y^*) dF.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\int_{y_k}^{y_n} dy/(y - y_{rp}) = \int_0^F (K_y F/G) dF = (K_y F/M)(y_n - y_k). \quad (15.51)$$

Из последнего уравнения

$$M = K_y F \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} dy/(y - y^*)}. \quad (15.51a)$$

Сопоставив уравнение (15.51a) с уравнением (15.36), имеем

$$\Delta y_{cp} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} dy/(y - y^*)}, \quad (15.52)$$

т.е. получили выражение для средней движущей силы процесса в концентрациях фазы Φ_y при любой равновесной зависимости.

Аналогично для фазы Φ_x :

$$\Delta x_{cp} = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} dx/(x^* - x)}, \quad (15.53)$$

но

$$\int_{y_k}^{y_n} dy/(y - y^*) = n_{0y} \quad \text{и} \quad \int_{x_n}^{x_k} dx/(x^* - x) = n_{0x}. \quad (15.54)$$

Тогда зависимость между числом единиц переноса и коэффициентом массопередачи [уравнения (15.51a) и (15.54)] приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \int_{y_k}^{y_n} dy/(y - y^*) = n_{0y} &= (K_y F/M)(y_n - y_k) = \\ &= K_y F (y_n - y_k) / [G (y_n - y_k)] = K_y F/G. \end{aligned} \quad (15.55)$$

Перепишем последнее выражение относительно величины $1/n_{0y}$:

$$1/n_{0y} = (1/K_y) G/F = [(1/\beta_y + (m/\beta_x))] G/F. \quad (15.55a)$$

С учетом уравнений (15.40) и (15.50) получим

$$1/n_{0y} = (1/n_y) + mG/(n_x L) = (1/n_y) + 1/(n_x A), \quad (15.56)$$

где $A = L/mG$ – фактор процесса массопередачи.

Для фазы Φ_x , проведя аналогичные выкладки, имеем

$$1/n_{0x} = (1/n_x) + A/n_y. \quad (15.57)$$

Из последних выражений можно найти связь между n_{0y} и n_{0x} :

$$n_{0x} = n_{0y}/A. \quad (15.58)$$

Из уравнений (15.47), (15.49) и (15.50), по аналогии с выводом уравнений (15.35) и (15.38), получим выражение для определения величин h_{0y} и h_{0x} :

$$h_{0y} = h_y + h_x/A \quad (15.59)$$

и

$$h_{0x} = h_x + Ah_y, \quad (15.60)$$

откуда устанавливается связь между h_{0y} и h_{0x} :

$$h_{0x} = Ah_{0y}. \quad (15.61)$$

Высота единицы переноса является кинетической характеристикой для аппаратов с непрерывным контактом фаз. Более общей характеристикой как для аппаратов с непрерывным контактом фаз, так и для аппаратов со ступенчатым контактом является *объем единицы переноса* v_{0y} , т. е. *рабочий объем* массообменного аппарата, соответствующий по эффективности разделению одной единице переноса.

Подставив в уравнение (15.55) вместо F его значение из выражения $F = SHa$, получим

$$n_{0y} = K_y SHa/G = K_{yV} SH/G = K_{yV} V/G. \quad (15.62)$$

Из уравнения (15.62) имеем

$$V = n_{0y} G/K_{yV} = n_{0y} v_{0y}, \quad (15.62a)$$

причем

$$v_{0y} = G/K_{yV} = Sh_{0y}. \quad (15.63)$$

Зависимость между v_{0y} , v_{0x} , v_y , v_x может быть выражена уравнениями (15.59)–(15.61) с заменой в них h_{0y} , h_{0x} , h_y и h_x соответственно на v_{0y} , v_{0x} , v_y и v_x .

Таким образом, все величины, характеризующие кинетику массопереноса, связаны друг с другом: коэффициент массопередачи, объемный коэффициент массопередачи, высота и объем единицы переноса. Поэтому все методы расчета высоты массообменных аппаратов с помощью этих кинетических характеристик являются лишь разными математическими выражениями одного и того же процесса и в этом отношении равноценны.

Определение числа единиц переноса. Уравнения (15.54) решаются графически, аналитически, графическим или численным интегрированием.

Чаще эта задача решается графическим интегрированием. Задаваясь рядом значений y (между y_n и y_k), строят кривую зависи-

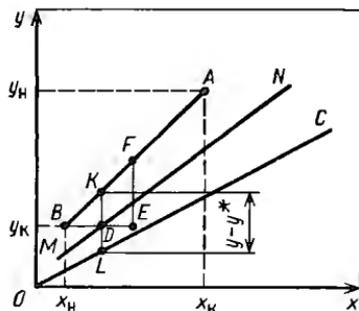
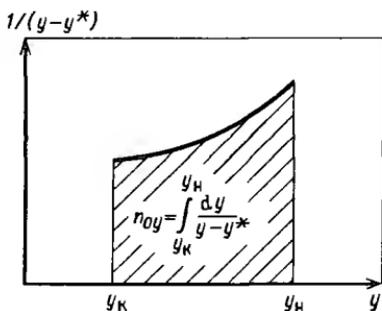


Рис. 15-8. Определение ЧЕП графическим интегрированием

Рис. 15-9. Определение ЧЕП графическим методом

мости $1/(y - y^*) = f(y)$ [рис. 15-8] и замеряют заштрихованную площадь. Умножая эту площадь на масштаб диаграммы, получают значение интеграла – уравнение (15.54). Таким же образом определяют и движущую силу процесса по уравнению (15.52) или (15.53).

Число единиц переноса можно определить простым графическим методом – построением на диаграмме $y - x$ (рис. 15-9).

По этому методу проводят среднюю линию MN , делящую пополам отрезки ординат между рабочей линией AB (прямая линия) и линией равновесия OC (прямая или с малой кривизной на участке, соответствующем одной единице переноса). Затем из точки B проводят горизонтальный отрезок BE , равный удвоенному отрезку BD , и из точки E проводят вертикаль до пересечения с рабочей линией в точке F . Из рисунка видно, что $EF = 2KD = KL$. Но отрезок KL равен средней движущей силе $(y - y^*)$ на участке BF и, таким образом, отрезок EF отражает изменение концентрации, соответствующее одной единице переноса, которая изображается «ступенькой» BEF . Продолжая построение ступенек до точки A , находим ЧЕП как число ступенек между точками B и A .

Теоретическая ступень изменения концентраций (теоретическая тарелка). Полагаем, что процесс идет из фазы Φ_x в фазу Φ_y (т. е. $y < y^*$). Примем такой объем аппарата (рис. 15-10, а), концентрация распределяемого вещества на выходе из которого y_2 равна равновесной концентрации на входе в него, т. е. $y_2 = y_1^*$ – точка B на рис. 15-10, б. Соответственно на рис. 15-10, б изменение состава в фазе Φ_y в этом объеме изобразится отрезком AB .

В этом объеме аппарата происходит процесс полного (теоретического) обмена распределяемого вещества между обоими фазами. Такое изменение концентрации (см. рис. 15-10, б) называют *теоретической ступенью изменения концентрации*, или *теоретической тарелкой*. Строя такие ступени между рабочей линией и линией равновесия в заданном интервале рабочих концентраций, находят общее число ступеней n_t (число теоретических тарелок – ЧТТ, или число теоретических ступеней – ЧТС) для данного процесса. Общую высоту H аппарата со ступенчатым контактом фаз с помощью числа теоретических ступеней определяют с использованием коэффициента полезного действия колонны η , который равен отноше-

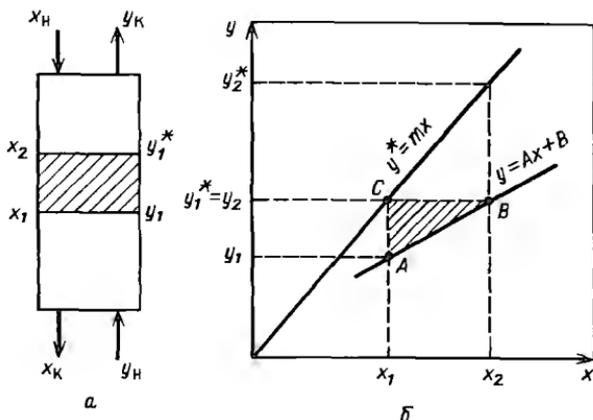


Рис. 15-10. Схема изменения концентраций в противоточном аппарате (а) и отражение на диаграмме $y - x$ (б)

нию числа теоретических ступеней к числу необходимых рабочих (действительных) ступеней n_d . Тогда число действительных ступеней определяется из простого выражения

$$n_d = n_r / \eta. \quad (15.64)$$

Коэффициент полезного действия колонны учитывает скорость массопереноса на реальных ступенях (тарелках), на которых равновесие не достигается. Величина η зависит от многих факторов (скоростей фаз, их физических свойств, структуры потоков и др.). Обычно ее находят по опытным данным.

Определив величину n_d , рабочую высоту H_r аппарата со ступенчатым контактом фаз находят по выражению

$$H_r = (n_d - 1) h_t, \quad (15.65)$$

где h_t – расстояние между ступенями (тарелками), которое принимают или рассчитывают.

Расчет высоты H массообменных аппаратов с непрерывным контактом фаз также можно проводить с помощью ЧТТ или ЧТС. В этом случае величина H определяется так:

$$H = n_3 h_3, \quad (15.66)$$

где h_3 – высота аппарата, которая по своему разделяющему действию эквивалентна одной ступени изменения концентрации (ВЭС) или теоретической тарелке (ВЭТТ).

Значения ВЭС или ВЭТТ определяются по эмпирическим зависимостям. Величина h_3 зависит от наклона m линии равновесия. Очевидно, что при криволинейной равновесной зависимости значение ВЭС будет переменным по высоте аппарата, что является основным недостатком метода расчета массообменных аппаратов с помощью h_3 .

Между коэффициентом массопередачи K_y , высотой единицы переноса ВЕП и высотой, эквивалентной теоретической ступени h_3 ,

имеется определенная связь. На теоретической ступени состав фазы Φ_x меняется от x_1 до x_2 (см. рис. 15-10, б), фазы Φ_y — от y_2 до y_1 . При этом количество распределяемого между фазами вещества M_τ на теоретической ступени

$$M_\tau = G(y_2 - y_1) = G\Delta y.$$

Это же количество вещества можно выразить с помощью уравнения

$$M_\tau = K_y a S h_3 \Delta y_{\text{ср.т}}, \quad (15.67)$$

где $\Delta y_{\text{ср.т}} = (\Delta y_{6,\tau} - \Delta y_{\text{м.т}}) / \ln(\Delta y_{6,\tau} / \Delta y_{\text{м.т}})$ — средняя разность концентраций на теоретической ступени.

При условии, что линия равновесия прямая,

$$\Delta y_{\text{м.т}} = y_2^* - y_2 = m(x_2 - x_1).$$

Если потоки фаз Φ_y и Φ_x мало меняются на теоретической тарелке, т. е. расход фазы $\Phi_y G = \text{const}$ и фазы $\Phi_x L = \text{const}$, то

$$\Delta y_{6,\tau} = y_1^* - y_1 = (x_2 - x_1)L/G;$$

тогда

$$\Delta y_{\text{м.т}} = \Delta y_{6,\tau} mG/L = (1/A)\Delta y_{6,\tau}, \text{ а } \Delta y_{6,\tau} [(1/A) - 1] / \ln(1/A),$$

где $A = L/(mG)$ — фактор массопередачи, характеризующий отношение тангенсов углов наклона линии равновесия m и рабочей линии L/G .

Величина A является мерой движущей силы массопереноса; она может быть больше или меньше единицы.

Если подставить последнее выражение в уравнение (15.67),

$$M_\tau = G\Delta y_{6,\tau} = K_y a S h_3 \Delta y_{6,\tau} [(1/A) - 1] / \ln(1/A),$$

откуда

$$h_3 = [G/(K_y a S)] \ln(1/A) [(1/A) - 1], \quad (15.68)$$

тогда с учетом уравнений (15.47) и (15.68) получим

$$h_3 = \text{ВЕП} \ln(1/A) [(1/A) - 1]. \quad (15.69)$$

При криволинейной линии равновесия связь между рассматриваемыми величинами более сложная и исследуется в специальной литературе. Здесь важно отметить, что такая связь имеется, а выбор способа определения высоты массообменного аппарата определяется прежде всего условиями удобства расчета.

Основные методы расчета высоты аппаратов со ступенчатым контактом фаз. Помимо расчета высоты аппаратов методом ЧТТ и расстояния между ступенями контакта h_τ [уравнение (15.65)] известно еще несколько способов расчета этих аппаратов.

Уравнение массопередачи. Для расчета числа реальных ступеней (тарелок) можно использовать уравнение массопередачи

$$M = K_y F \Delta y_{\text{ср}},$$

но коэффициент массопередачи K_y вследствие трудности определения поверхности массопередачи F на тарелке относят условно

к единице поверхности тарелки S . При этом

$$F = aV_n = ah_n S,$$

где V_n и h_n – объем и высота пены (газожидкостного слоя) на тарелке соответственно; a – удельная поверхность контакта фаз в пене на тарелке ($a = 6\epsilon/d_n$ – удельная поверхность контакта фаз; ϵ – газонаполнение; d_n – средний поверхностно-объемный диаметр пузыря).

Тогда

$$M = K_y ah_n S \Delta y_{cp} = K_{yS} \Delta y_{cp}, \quad (15.70)$$

где $K_{yS} = K_y ah_n$ – коэффициент массопередачи, отнесенный к единице поверхности тарелки; S – рабочая поверхность всех тарелок в аппарате, причем

$$K_{yS} = 1/[\frac{1}{\beta_{yS}} + (m/\beta_{xS})], \quad (15.71)$$

где β_{yS} и β_{xS} – коэффициенты массоотдачи, отнесенные к единице площади тарелки.

Количество реальных ступеней n_d (тарелки) находят по выражению

$$n_d = S/S_T, \quad (15.72)$$

где $S_T = Q/W$ – рабочая поверхность одной тарелки; W – скорость движения сплошной фазы, отнесенная к рабочему сечению тарелки.

После этого можно определить высоту тарельчатой части H_T аппарата по выражению (15.65).

Число единиц переноса. Количество вещества M_T , переходящего из одной фазы в другую на тарелке, можно выразить с помощью уравнения массопередачи (15.70):

$$M_T = K_{yS} \Delta y_{cp}.$$

Это же количество вещества из уравнения материального баланса одной тарелки (для фазы Φ_y):

$$M_T = G(y_n - y_k),$$

где y_n и y_k – начальная и конечная концентрации на тарелке.

Тогда

$$K_{yS} \Delta y_{cp} = G(y_n - y_k),$$

откуда

$$K_{yS} S/G = (y_n - y_k) \Delta y_{cp} = n_{0yS}. \quad (15.73)$$

Для фазы Φ_x по аналогии получим

$$K_{xS} S/L = (x_k - x_n) / \Delta x_{cp} = n_{0xS} \quad (15.74)$$

или, с учетом уравнения (15.56) и (15.57), получим

$$1/n_{0yS} = 1/n_{yS} + 1/(n_{xS} A) \quad (15.75)$$

и

$$1/n_{0xS} = 1/n_{xS} + A/n_{yS}. \quad (15.76)$$

где $n_{yS} = \beta_{yS} S/G$ и $n_{xS} = \beta_{xS} S/L$ – частные числа единиц переноса, отнесенные к единице рабочей площади тарелки.

Найдя по уравнению (15.73) или (15.74) ЧЭП для всего процесса и разделив его на ЧЭП для одной тарелки, получим число реальных

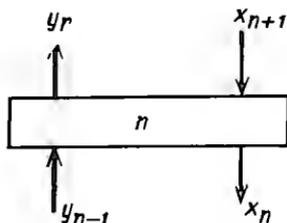


Рис. 15-11. Изменение концентраций в фазах на одной ступени при противотоке

тарелок n_d , а затем по выражению (15.65) найдем высоту тарельчатой части аппарата.

Эффективность ступени (тарелки) по Мэрффри. Эту эффективность (или к. п. д. Мэрффри) выражают отношением изменения концентрации данной фазы на ступени к движущей силе на входе той же фазы в ступень и обозначают E_y и E_x . Для n -й ступени (рис. 15-11) для фазы Φ_y для случая перехода вещества из Φ_x в Φ_y :

для фазы Φ_y

$$E_y = (y_n - y_{n-1}) / (y_n^* - y_{n-1}), \quad (15.77)$$

а для фазы Φ_x

$$E_x = (x_{n+1} - x_n) / (x_{n+1} - x_{(y_n)}^*). \quad (15.78)$$

К. п. д. Мэрффри зависит от скорости массопереноса, т. е. от β_y и β_x , n_y и n_x , взаимного направления движения фаз, структуры потоков, величины поверхности фазового контакта и других факторов.

С помощью к. п. д. Мэрффри можно число реальных тарелок определить *графическим построением* (так называемый метод кинетической линии). Этот показатель для любой (например, n -й — см. рис. 15-12) ступени выразится так (на рис. 15-12 перенос массы идет из фазы Φ_y в Φ_x):

$$E_y = (y_{n-1} - y_n) / (y_{n-1} - y_n^*), \quad (15.77a)$$

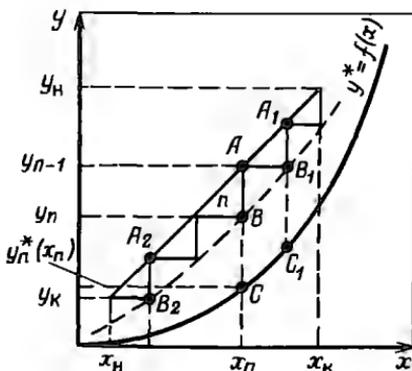


Рис. 15-12. К определению числа реальных ступеней графическим методом с помощью построения кинетической кривой

откуда следует, что к. п. д. Мэрффи показывает долю действительного изменения концентрации на n -й ступени ($y_{n-1} - y_n$), характеризуемую отрезком \overline{AB} , к максимально возможному на этой ступени [$y_{n-1} - y_n^*(x_n)$], или отрезок \overline{AC}]. Таким образом, выражение (15.77а) принимает вид

$$E_y = (y_{n-1} - y_n)/(y_{n-1} - y_n^*) = \overline{AB}/\overline{AC}, \quad (15.79)$$

или

$$\overline{AB} = \overline{AC} E_y. \quad (15.79a)$$

Тогда, задавшись произвольными точками A, A_1, A_2 и т. д. на рабочей линии и определив для этих точек соответствующие отрезки $\overline{AC}, \overline{A_1C_1}, \overline{A_2C_2}$ и т. д. на линии равновесия, по выражению (15.79а) находят отрезки $\overline{AB}, \overline{A_1B_1}, \overline{A_2B_2}$ и т. д., проводят через точки B, B_1, B_2 и т. д. кинетическую линию. Строя в пределах заданных концентраций ступени между кинетической и рабочей линиями, определяют число *реальных тарелок* для проведения данного процесса.

Теперь становится ясным, что наиболее сложная задача при построении кинетической линии состоит в определении к. п. д. Мэрффи, который, как уже отмечалось, зависит от ряда факторов. Рассмотрим достаточно часто встречающиеся в аппаратах со ступенчатым контактом случаи структуры потоков, которая оказывает существенное влияние на E_y и E_x .

1. *Жидкость и газ на тарелке полностью перемешаны.* При этом на каждой тарелке концентрация фаз постоянна и равна конечной, движущая сила в этом случае на n -й тарелке равна ($y_n - y_n^*(x_n)$). Тогда

$$(y_{n-1} - y_n)/(y_n - y_n^*(x_n)) = K_y F/G = n_{0y}.$$

В знаменателе этого выражения прибавим и вычтем величину y_{n-1} :

$$n_{0y} = (y_{n-1} - y_n)/(y_n - y_n^*(x_n) + y_{n-1} - y_{n-1})$$

и разделим числитель и знаменатель правой части последнего выражения на величину ($y_{n-1} - y_n$):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{[(y_{n-1} - y_n^*(x_n))/(y_{n-1} - y_n)] - [(y_{n-1} - y_n)/(y_{n-1} - y_n)]} = \\ & = \frac{1}{(1/E_y) - 1} = n_{0y}, \end{aligned}$$

или

$$E_y = n_{0y}/(1 + n_{0y}), \quad (15.80)$$

т. е. при полном перемешивании фаз $E_y < 1$.

Для фазы Φ_x по аналогии получим

$$E_x = n_{0x}/(1 + n_{0x}). \quad (15.80a)$$

2. Жидкость на тарелке полностью перемешана (т.е. принимается МИС), газовая фаза при прохождении через слой пены на тарелке не перемешивается по высоте слоя (т.е. принимается МИВ). Обычно при этом полагают, что на тарелке концентрации в фазах изменяются несущественно и можно пренебречь кривизной линии равновесия.

Тогда для n -й ступени

$$n_{0y} = (y_{n-1} - y_n) / \Delta y_{cp}, \quad (15.81)$$

при этом

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_{n-1} - y_n^*(x_n)) - (y_n - y_n^*(x_n))}{\ln [(y_{n-1} - y_n^*(x_n)) / (y_n - y_n^*(x_n))]} = \frac{y_{n-1} - y_n}{\ln (\Delta y_{n-1} / \Delta y_n)}. \quad (15.82)$$

Сопоставив выражения (15.81) и (15.82), получим

$$n_{0y} = \ln [(y_{n-1} - y_n^*(x_n)) / (y_n - y_n^*(x_n))].$$

В знаменателе последнего выражения прибавим и вычтем величину y_{n-1} :

$$n_{0y} = \ln \frac{y_{n-1} - y_n^*(x_n)}{(y_n - y_{n-1}) + (y_{n-1} - y_n^*(x_n))}. \quad (15.83)$$

Далее правую часть уравнения (15.83) — числитель и знаменатель — разделим на числитель:

$$n_{0y} = \ln \frac{1}{[(y_n - y_{n-1}) + 1] / (y_{n-1} - y_n^*(x_n))} = \ln \frac{1}{1 - E_y}, \quad (15.84)$$

откуда

$$E_y = 1 - \exp(-n_{0y}). \quad (15.85)$$

По уравнению (15.85) рассчитывают достаточно точно число тарелок в аппаратах с провальными тарелками (см. разд. 16.5.3). Для тарелок других типов метод определения их числа будет приведен в гл. 17 после рассмотрения конструкций и принципа действия тарельчатых аппаратов.

Здесь же отметим, что при отсутствии полного перемешивания жидкости по длине тарелки концентрация, равная конечной, не устанавливается по всей длине тарелки. Поэтому значение E_y в этом случае может быть больше единицы.

В связи с развитием вычислительной техники за последние годы получили широкое распространение численные методы расчета массообменных аппаратов со ступенчатым контактом фаз.

Отличительной особенностью тарельчатых аппаратов по сравнению с аппаратами с непрерывным контактом фаз является дискретность контакта фаз между тарелками. В этом случае рабочая линия не является сплошной, а представляет собой геометрическое место дискретных точек, в каждой из которых рабочие концентрации в фазах взяты для отдельных сечений, расположенных между ступенями. Поэтому расчет числа ступеней ведется снизу вверх от

Рис. 15-13. К определению числа ступеней методом «от тарелки к тарелке»

тарелки к тарелке до достижения заданных концентраций y_n и x_n на верхней (конечной) ступени (рис. 15-13). При этом используют уравнения материального баланса и массопередачи для каждой тарелки. Например, для первой тарелки (см. рис. 15-13):

$$G(y_n - y_1) = L(x_n - x_2), \quad (15.86)$$

и

$$G(y_n - y_1) = K_y F \Delta y_{cp}. \quad (15.87)$$

При этом линию равновесия $y^* = f(x)$ для каждой ступени можно считать прямой, поскольку изменение концентраций на каждой ступени мало. Тогда для первой ступени движущая сила будет определяться так:

$$\Delta y_{cp1} = \frac{(y_n - y_{(x_1)}^*) - (y_1 - y_{(x_2)}^*)}{\ln [(y_n - y_{(x_1)}^*) / (y_1 - y_{(x_2)}^*)]}. \quad (15.88)$$

Аналогично рассчитывают движущую силу на последующих ступенях.

В уравнениях (15.86) и (15.87) имеются две неизвестные величины: y_1 и x_2 [$y_{(x_2)}^* = f(x_2)$], которые с учетом уравнения (15.88) могут быть определены. На основе найденных значений y_1 и x_2 переходят к определению величин y_2 и x_3 для следующей — второй — ступени и т. д., пока будут достигнуты заданные концентрации y и x_n , что позволит найти необходимое число ступеней для проведения данного процесса.

Для облегчения расчета вместо уравнений (15.87) и (15.88) к уравнению (15.86) добавляют уравнение эффективности или к. п. д. по Мэрффри. Например, для первой тарелки

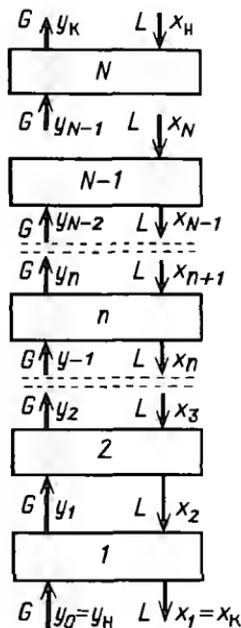
$$E_y = (y_n - y_1) / (y_n - y_{(x_1)}^*) = f(n_{0y}, A), \quad (15.89)$$

где

$$n_{0y} = K_{ys} S / G, \quad A = L / (mG). \quad (15.89)$$

Вид функциональной зависимости в правой части уравнения (15.89) определяется также взаимным направлением движения и структурой потоков на тарелке.

Расчет от тарелки к тарелке с использованием к. п. д. Мэрффри сводится к следующему: по уравнению (15.89) находят значение y_1 , а затем по уравнению (15.86) определяют величину x_2 . После этого можно определить значения y_2 и x_3 для второй тарелки, и т. д.



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте классификацию процессов массопередачи со свободной границей раздела фаз.
2. Опишите способы выражения состава фаз.
3. Покажите схему расчета материальных балансов массообменных процессов со свободной границей раздела фаз.
4. Сформулируйте первый закон Фика. От чего зависят коэффициент молекулярной диффузии, его физический смысл, примерные значения для жидких и газовых сред?
5. В чем состоят основные различия в переносе вещества конвекцией и массоотдачей?
6. Раскройте физический смысл коэффициента массоотдачи.
7. Охарактеризуйте основные модели массопереноса (пленочная, диффузионного пограничного слоя, обновления поверхности фазового контакта).
8. Получите дифференциальные уравнения молекулярного и конвективного переноса массы из основного уравнения переноса субстанций.
9. Охарактеризуйте подобие массообменных процессов. Запишите критериальное уравнение массоотдачи для неустановившегося и установившегося процессов массопереноса. Раскройте физический смысл критериев подобия массообменных процессов.
10. Сформулируйте понятие движущей силы массообменных процессов.
11. Рассчитайте диаметр массообменных колонн, выберите скорости сплошной фазы в насадочных и тарельчатых колоннах.
12. Выведите уравнение аддитивности фазовых сопротивлений.
13. Запишите уравнение массопередачи. Покажите связь и различие коэффициентов массопередачи и массоотдачи.
14. Раскройте понятие лимитирующей стадии процесса массопередачи.
15. Дайте определение высоты массообменного аппарата с помощью уравнения массопередачи.
16. Раскройте физический смысл объемного коэффициента массопередачи. Как его используют для определения высоты массообменного аппарата?
17. Определите высоту массообменного аппарата с помощью числа и высоты единиц переноса.
18. Определите высоту массообменного аппарата с помощью теоретической ступени изменения концентрации.
19. Выведите эффективность ступени (тарелки) по Мэрффри.
20. Определите число действительных тарелок с помощью кинетической кривой.

АБСОРБЦИЯ

Абсорбцией называют процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем — *абсорбентом*. Если поглощаемый газ — *абсорбтив* — химически не взаимодействует с абсорбентом, то такую абсорбцию называют *физической* (непоглощаемую составную часть газовой смеси называют *инертном*, или *инертным газом*). Если же абсорбтив образует с абсорбентом химическое соединение, то такой процесс называют *хемосорбцией*. В технике часто встречается сочетание обоих видов абсорбции.

Физическая абсорбция (или просто абсорбция) обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора — *десорбция*. Десорбцию газа проводят отгонкой его в токе инертного газа или водяного пара в условиях подогрева абсорбента или снижения давления над абсорбентом. Отработанные после хемосорбции абсорбенты обычно регенерируют химическими методами или нагреванием.

Сочетание абсорбции и десорбции позволяет многократно применять поглотитель и выделять поглощенный газ в чистом виде. Часто десорбцию проводить не обязательно, так как полученный в результате абсорбции раствор является конечным продуктом, пригодным для дальнейшего использования.

В промышленности абсорбцию применяют для решения следующих основных задач:

1) для получения готового продукта (например, абсорбция SO_2 в производстве серной кислоты, абсорбция HCl с получением хлороводородной кислоты, абсорбция оксидов азота водой в производстве азотной кислоты и т. д.); при этом абсорбцию проводят без десорбции;

2) для выделения ценных компонентов из газовых смесей (например, абсорбция бензола из коксового газа; абсорбция ацетиленов из газов крекинга или пиролиза природного газа и т. д.); при этом абсорбцию проводят в сочетании с десорбцией;

3) для очистки газовых выбросов от вредных примесей (например, очистка топочных газов от SO_2 , очистка от фтористых соединений газов, выделяющихся при производстве минеральных удобрений и т. д.). Очистку газов от вредных примесей абсорбцией используют также применительно к технологическим газам, когда присутствие примесей недопустимо для дальнейшей переработки газа (например, очистка коксового и нефтяного газов от H_2S , очистка азотоводородной смеси для синтеза аммиака от CO_2 и CO и т. д.). В этих случаях извлекаемые из газовых смесей компоненты обычно используют, поэтому их выделяют десорбцией;

4) для осушки газов, когда в абсорбционных процессах (абсорбция, десорбция) участвуют две фазы – жидкая и газовая – и происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую (при абсорбции) или наоборот, из жидкой фазы в газовую (при десорбции), причем инертный газ и поглотитель являются только носителями компонента соответственно в газовой и жидкой фазах и в этом смысле в массопереносе не участвуют.

Аппараты, в которых проводят процессы абсорбции, называют *абсорберами*.

16.1. РАВНОВЕСИЕ ПРИ АБСОРБЦИИ

При взаимодействии какого-либо газа с жидкостью возникает система, состоящая как минимум из трех компонентов (распределяемое вещество и два распределяющих вещества или носителя) и двух фаз – жидкой и газовой. Такая система по правилу фаз имеет три степени свободы ($C = K - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$).

Для данного случая массообмена переменными являются температура, давление и концентрации компонента A в газовой и жидкой фазах. Следовательно, в состоянии равновесия при условии постоянства температуры и общего давления зависимость между концентрациями распределяемого в газовой и жидкой фазах компонента (или парциальным давлением газа и составом жидкости) будет однозначной. Эта зависимость выражается *законом Генри*: *парциальное давление растворенного газа пропорционально его молярной доле в растворе*:

$$p_A^* = E x_A, \quad (16.1)$$

или *растворимость газа* (поглощаемого компонента A) *в жидкости при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью*:

$$x_A^* = (1/E) p_A, \quad (16.1a)$$

где E коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом*, или *константой Генри*; p_A^* парциальное давление поглощаемого газа, находящегося в равновесии с раствором, имеющим концентрацию x_A (в мол. долях); x_A^* – концентрация газа в растворе (в мол. долях), равновесная с газовой фазой, в которой парциальное давление поглощаемого компонента равно p_A .

Чем выше растворимость газа в абсорбенте, тем меньше расход этого абсорбента. Поэтому при выборе абсорбента растворимость в нем поглощаемого газа рассматривается как важнейшее свойство данного абсорбента (наряду со стоимостью, доступностью, токсичностью, пожаро- и взрывоопасностью и т. п.).

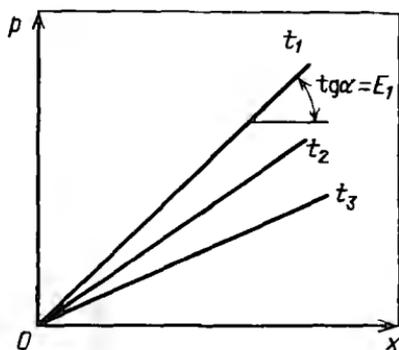
Величина E для данного газа не зависит от общего давления в системе, но зависит от природы абсорбента и поглощаемого газа и от температуры.

Зависимость константы Генри от температуры выражается следующим уравнением:

$$\ln E = -(q/RT) + c, \quad (16.2)$$

где q – дифференциальная теплота растворения газа; c – постоянная, зависящая от природы газа и абсорбента.

Рис. 16-1. Растворимость газа в жидкости при различных температурах $t_1 > t_2 > t_3$ и соответственно $E_1 > E_2 > E_3$



В идеальных растворах силы взаимодействия между молекулами каждого из компонентов раствора, а также молекулами различных компонентов равны между собой. Поэтому улетучивание того или иного компонента из жидкой фазы в газовую не зависит от присутствия в растворе других компонентов и определяется содержанием в растворе данного компонента.

Для идеальных растворов на диаграмме $p - x$ (рис. 16-1) зависимость равновесных концентраций от давления изображается прямой с наклоном, равным E . С повышением температуры значение E увеличивается и соответственно уменьшается растворимость газа в жидкости [см. уравнение (16.1a)].

При общем давлении P в системе и концентрации y_A (мол. доли) извлекаемого компонента A в газовой смеси парциальное давление p_A этого компонента по закону Дальтона

$$p_A = P y_A. \quad (16.3)$$

С учетом уравнения (16.1) получим

$$y_A^* = (E/P) x_A. \quad (16.4)$$

Тогда закон Генри можно выразить следующим образом:

$$y_A^* = m x_A, \quad (16.5)$$

где $m = E/P$ — коэффициент распределения или константа фазового равновесия.

Из уравнения (16.5) следует, что зависимость между концентрациями данного компонента в газовой смеси и в равновесной с ней жидкости выражается прямой линией (линия равновесия), проходящей через начало координат и имеющей угол наклона α , тангенс которого равен m . Значения величины m уменьшаются при снижении температуры и увеличении давления в системе. Поэтому растворимость газа в жидкости увеличивается с повышением давления и снижением температуры.

Если в равновесии находится смесь газов, то закону Генри может следовать каждый из компонентов этой смеси в отдельности.

Как уже отмечалось, закон Генри справедлив для идеальных растворов, поэтому он применим лишь к сильно разбавленным растворам. При повышенных давлениях (порядка нескольких мегапаскалей и выше) изменение объема жидкости вследствие растворения в ней газа соизмеримо с изменением объема газа, и равно-

весие в этом случае не следует закону Генри. При этих условиях константу фазового равновесия можно определить так (см. гл. 2):

$$m = E/f_0, \quad (16.6)$$

где f_0 — фугитивность (летучесть) поглощаемого газа, выраженная в единицах давления.

Расчет величины f_0 приводится в специальной литературе.

При выражении состава фаз в относительных концентрациях запись закона Генри видоизменяется. В этом случае уравнение (16.5) принимает следующий вид:

$$Y^*/(1 + Y^*) = mX/(1 + X),$$

или

$$Y^* = mX/(1 + X - mX) = mX/[1 + (1 - m)X], \quad (16.7)$$

т. е. равновесие в системе газ—жидкость при выражении состава фаз в относительных концентрациях изображается кривой линией. Для сильно разбавленных растворов, т. е. при низких концентрациях газа в жидкости, можно принять $(1 - m)X = 0$. При этом в уравнении (16.7) знаменатель обращается в единицу, и оно принимает вид

$$Y^* = mX, \quad (16.8)$$

т. е. при низких концентрациях закон Генри изображается прямой линией.

Для хорошо растворимых газов, при больших концентрациях их в растворе, растворимость меньше, чем следует из закона Генри.

Для систем, не подчиняющихся этому закону, коэффициент m в уравнениях (16.5) и (16.7) является переменной величиной, линия равновесия представляет собой кривую, которую обычно строят по опытным данным.

При абсорбции многокомпонентных смесей равновесные зависимости существенно сложнее, чем при абсорбции одного компонента, особенно тогда, когда раствор сильно отличается от идеального. В этом случае парциальное давление каждого компонента в газовой смеси зависит не только от его концентрации в растворе, но также и от концентрации в растворе остальных компонентов, т. е. является функцией большого числа переменных. Поэтому обычно в таких случаях равновесные зависимости основываются на опытных данных.

Если раствор является идеальным и только в газовой фазе наблюдается отклонение от идеального состояния, то в этом случае компоненты раствора не воздействуют друг на друга. Поэтому концентрация данного компонента в газовой фазе зависит только от концентрации его в жидкости (при постоянных температуре и давлении). Тогда к каждому компоненту i можно применить уравнение (16.5):

$$Y_i^* = m_i X_i, \quad (16.9)$$

в котором константа фазового равновесия m зависит от температуры и общего давления в системе.

Следовательно, при постоянной температуре равновесие данного компонента i в разбавленном растворе на диаграмме $Y-X$ представляется прямой линией с наклоном, тангенс которого равен m_i .

16.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ АБСОРБЦИИ

Материальный баланс и расход абсорбента. В гл. 1 в качестве примера приложения законов сохранения массы к процессам химической технологии было получено уравнение (1.6) материального баланса процесса абсорбции:

$$G(Y_n - Y_k) = L(X_k - X_n).$$

где G — расход инертного газа, кмоль/с; Y_n и Y_k — начальная и конечная концентрации абсорбтива в газовой смеси, кмоль/кмоль инертного газа; L — расход абсорбента, кмоль/с; X_n и X_k — начальная и конечная концентрации абсорбтива в поглотителе, кмоль/кмоль абсорбента.

Обычно из уравнения материального баланса определяют общий расход абсорбента:

$$L = G(Y_n - Y_k)/(X_k - X_n) \quad (16.10)$$

или его удельный расход l (кмоль/кмоль инертного газа):

$$l = L/G = (Y_n - Y_k)/(X_k - X_n). \quad (16.11)$$

Уравнение (16.11) можно записать следующим образом:

$$Y_n - Y_k = l(X_k - X_n). \quad (16.12)$$

Это уравнение определяет зависимость между составами газа и жидкости в произвольном сечении аппарата и поэтому носит название уравнения рабочей линии.

Из уравнения (16.12) следует, что рабочая линия абсорбции в координатах $Y-X$ представляет собой прямую с углом наклона, тангенс которого равен $l = L/G$.

Рассмотрим понятие об удельном расходе абсорбента и выбор размера аппарата для проведения этого процесса. Связь между удельным расходом абсорбента и размером абсорбера показана на рис. 16-2, *a*. В данном случае заданными являются начальная и конечная концентрации газа (Y_n и Y_k), расход инертного газа G и начальная концентрация абсорбента X_n . Таким образом, переменными в уравнении (16.12) являются расход абсорбента L и его конечная концентрация X_k , от которых зависит положение рабочих линий на диаграмме $Y-X$ и, следовательно, величина движущей силы процесса и соответственно размер абсорбера [уравнение (15.36)]. Через точку A (рис. 16-2, *a*) с координатами Y_k и X_n в соответствии с уравнением (16.12) проведены рабочие линии AB , AB_1 , AB_2 , AB_3 , отвечающие различным концентрациям абсорбента или разным удельным его расходам. Поскольку начальная концентрация Y_n газа задана, то точки B , B_1 , B_2 , B_3 будут лежать на одной горизонтальной прямой.

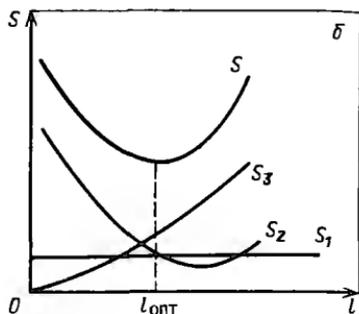
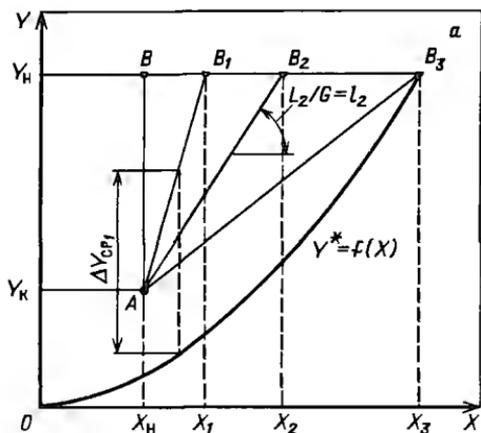


Рис. 16-2. К определению удельного (а) и оптимального удельного (б) расходов абсорбента (S — затраты в руб.)

Движущая сила процесса абсорбции для любого значения X и выбранной величины l будет выражаться разностью ординат $Y - Y^*$, изображенных вертикальными отрезками, соединяющими соответствующие точки рабочей линии и линии равновесия. Для всего абсорбера можно принять среднее значение $\Delta Y_{\text{ср}}$, величина которого, например для линии AB_1 , изображена на рис. 16-2, а отрезком $\Delta Y_{\text{ср}}$. Величина движущей силы будет тем больше, чем круче наклон рабочей линии и, следовательно, чем больше удельный расход абсорбента. При совпадении рабочей линии с вертикалью $\Delta Y_{\text{ср}}$ будет иметь максимальное значение, и, следовательно, размеры аппарата при этом минимальны [так как число единиц переноса $n_y = (\Delta Y_6 - \Delta Y_M) / \Delta Y_{\text{ср}}$, то при постоянстве ΔY_M значения ΔY_6 и $\Delta Y_{\text{ср}}$ максимальны]. Удельный расход абсорбента при этом будет бесконечно большим, поскольку $X_k = X_n$ и знаменатель в уравнении (16.11) будет равен 0.

Если же рабочая линия AB_3 касается линии равновесия, то удельный расход абсорбента минимален (т. е. $l = l_{\text{мин}}$), а величина $\Delta Y_{\text{ср}}$ в точке касания равна нулю, поскольку в этой точке $Y_n = Y^*$; при этом $n_y = \infty$.

В технике в массообменных, в том числе и в абсорбционных, аппаратах равновесие между фазами не достигается и всегда $X_k < X_k^*$ (где X_k^* — концентрация поглощаемого газа в жидкости, находящейся в равновесии с поступающим газом). Поэтому величина l всегда должна быть больше минимального значения $l_{\text{мин}}$, отвечающего предельному положению рабочей линии, т. е. линии AB_3 на рис. 16-2. Заменив X_k на X_k^* в уравнении (16.11), получим выражение для определения минимального расхода абсорбента:

$$l_{\text{мин}} = (L/G)_{\text{мин}} = (Y_n - Y_k) / (X_k^* - X_n). \quad (16.13)$$

Отметим, что увеличение удельного расхода l абсорбента одновременно с уменьшением высоты абсорбера может привести к заметному увеличению его диаметра. Это происходит потому, что

с увеличением $l = L/G$ возрастает также расход поглотителя L (G остается постоянной величиной), а при этом снижаются допустимые скорости газа в абсорбере, по которым находят его диаметр. Поэтому если удельный расход абсорбента не задан (т. е. не задана конечная концентрация X_k абсорбента), следует выбирать такое соотношение между размерами абсорбера затратами на его эксплуатацию и величиной l , при котором величина удельного расхода абсорбента будет оптимальной. Величину оптимального расхода абсорбента $l_{\text{опт}}$ находят с помощью технико-экономического расчета.

Затраты S (рис. 16-2, б) на поглощение в абсорбере 1 кмоль газа можно представить следующим образом:

$$S = S_1 + S_2 + S_3,$$

где S_1 – затраты, не зависящие от размеров аппарата и расхода абсорбента (стоимость газа, обслуживание и т. д.); S_2 – капитальные вложения, зависящие от размеров абсорбера (стоимость энергии на преодоление гидравлического сопротивления при прохождении газа через абсорбер и т. д.); S_3 – затраты, зависящие от расхода абсорбента (стоимость перекачки абсорбента, расходы на десорбцию и т. д.).

Так как S_1 не зависит от расхода абсорбента, то функция $S_1 = f(l)$ на рис. 16-2, б выражается горизонтальной прямой линией. Построив по ряду точек зависимости $S_2 = f(l)$ и $S_3 = F(l)$, строим кривую S общих расходов, которая имеет минимум, соответствующий оптимальному удельному расходу $l_{\text{опт}}$ абсорбента.

Тепловой баланс и температура абсорбента. В случае неизотермической абсорбции при растворении газа в жидкости температура ее повышается вследствие выделения теплоты. Для технических расчетов пренебрегают нагреванием газа и считают, что вся теплота идет на нагрев жидкости.

При изотермической абсорбции и температуре t_n поступающего в абсорбер поглотителя линия равновесия изображается кривой OD (рис. 16-3). Если же температура абсорбента в процессе абсорбции изменяется, то линия равновесия будет располагаться выше, и действительная линия равновесия при переменной температуре изображается кривой AC .

Если известна температура t при данном составе, то можно найти ординату Y^* некоторой точки O' на кривой равновесия, соответствующую составу X (см. рис. 16-3). Для этого нужно составить уравнение теплового баланса для части абсорбера, расположенной выше некото-

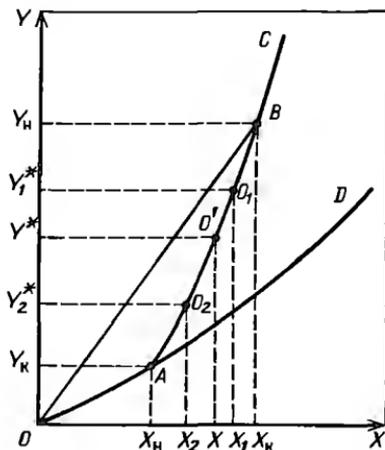


Рис. 16-3. Кривые равновесия при изотермической (OAD) и неизотермической (OAC) абсорбции

рого произвольного сечения с текущими значениями концентрации жидкости и газа X и Y соответственно:

$$Q_{аб} = q_d L(X - X_n) = Lc(t - t_n), \quad (16.14)$$

или

$$q_d(X - X_n) = c(t - t_n), \quad (16.14a)$$

где q_d — дифференциальная теплота растворения газа, кДж/кмоль; L — расход абсорбента, моль/с; c — теплоемкость жидкости, кДж/(кмоль · К); t — температура жидкости в данном сечении, К; t_n — начальная температура жидкости, К.

Тогда

$$t = t_n - (q_d/c)(X - X_n). \quad (16.15)$$

С помощью уравнения (16.15), задаваясь рядом произвольных значений X в интервале между заданными концентрациями X_n и X_k , определяют температуры t и затем по справочным данным находят соответствующие значения Y^* и строят линию равновесия (по точкам O_1 , O_2 и т. д.).

16.3. АБСОРБЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Для многокомпонентных смесей равновесие каждого компонента можно выразить уравнением (16.5):

$$Y_i^* = m_i X_i,$$

где Y_i^* — равновесная концентрация i -го компонента в газовой фазе на 1 моль газовой смеси; X_i — концентрация i -го компонента на 1 моль абсорбента.

Если система характеризуется законом Генри, то коэффициент фазового равновесия m_i будет выражаться прямой линией (в системе координат $X - Y$). На диаграмму $X - Y$ (рис. 16-4) наносят линии равновесия для каждого компонента (на рис. 16-4 таких компонентов три — A , B , C), причем получим пучок прямых с разными наклонами: m_1 , m_2 , m_3 (рис. 16-4). Чем менее летуч компонент или чем менее растворим в жидкости, тем больше будет наклон соответствующей линии равновесия. Далее на диаграмму наносят рабочие линии для каждого компонента. Уравнения рабочих линий можно получить из уравнений материального баланса для каждого компонента:

$$G(Y_{iв} - Y_{iк}) = L(X_{iк} - X_{iн}), \quad (16.16)$$

где G — число молей газовой смеси, поступающей в абсорбер; L — число молей абсорбента; $X_{iн}$ и $Y_{iн}$ — начальные концентрации i -го компонента в абсорбенте и газовой смеси; $X_{iк}$ и $Y_{iк}$ — конечные концентрации i -го компонента в абсорбенте и газовой смеси.

Следует отметить, что для всех компонентов отношение L/G одинаково, так как потоки обеих фаз практически постоянны по высоте абсорбера, и поэтому все рабочие линии будут параллельны. При этом нельзя заранее достоверно оценить полный состав отходящего газа, поскольку при абсорбции многокомпонентных газовых

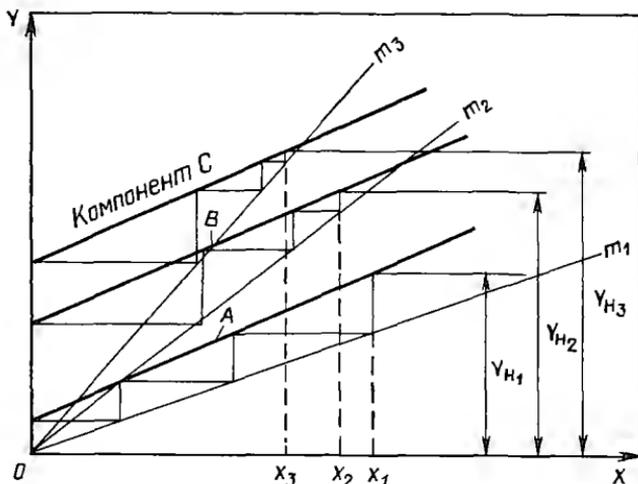


Рис. 16-4. К определению числа теоретических тарелок для многокомпонентной абсорбции

смесей можно только наметить степень извлечения одного из компонентов, который в этом случае называют *основным*. Зная начальные и конечные концентрации основного компонента (например, *B*), можно определить число теоретических тарелок для разделения этого компонента. Конечные концентрации других компонентов в данном абсорбере зависят от его высоты или числа тарелок. Таким образом, концентрации $X_{к1}$, $X_{к2}$ и $X_{к3}$ не могут быть произвольно заданы, а должны определяться на основе того, что всем компонентам соответствует в абсорбере одинаковое число теоретических тарелок (см. рис. 16-4). При этом обычно начальная концентрация компонента в абсорбенте равна нулю. Как видно из этого рисунка, конечные концентрации остальных компонентов *A* и *C* газа в отходящей газовой смеси будут равны $Y_{к1}$ и $Y_{к3}$.

Следует отметить, что наибольшая движущая сила процесса массопереноса для менее летучих компонентов (в данном случае *B* и *C*) будет на выходе из абсорбера, а для компонентов более летучих (в данном случае *A*) — на входе в абсорбер.

Следует помнить, что рассмотренный метод применим только в случае слабоконцентрированных газовых смесей и не слишком высокой концентрации жидкости.

16.4. КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ

Кинетика физической абсорбции. Скорость процесса абсорбции может быть рассмотрена на основе материала, изложенного в гл. 15. Применительно к абсорбции уравнение массопередачи (15.36), если движущую силу выразить в концентрациях газовой фазы, принимает следующий вид:

$$M = K_y F \Delta y_{cp} \quad (16.17)$$

Если движущую силу выразить в концентрациях жидкой фазы, то уравнение массопередачи записывается следующим образом:

$$M = K_x F \Delta x_{cp} \quad (16.17a)$$

Коэффициенты массопередачи K_y и K_x в уравнениях (16.17) и (16.17a) определяются в соответствии с уравнениями (15.35) и (15.38) так:

$$K_y = \frac{1}{(1/\beta_r) + (m/\beta_{\text{ж}})} \quad (16.18)$$

и

$$K_x = \frac{1}{(1/\beta_{\text{ж}}) + [1/(m\beta_r)]} \quad (16.18a)$$

где β_r – коэффициент массоотдачи от потока газа к поверхности контакта фаз; $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи от поверхности контакта к потоку абсорбента.

Для хорошо растворимых газов величина m незначительна и мало диффузионное сопротивление в жидкой фазе. Тогда $1/\beta_r \gg m/\beta_{\text{ж}}$, и можно принять, что $K_y \approx \beta_r$. Для плохо растворимых газов можно пренебречь диффузионным сопротивлением в газовой фазе, так как в этом случае значения m и β_r велики. Тогда $1/\beta_{\text{ж}} \gg 1/m\beta_r$, и можно считать, что $K_x \approx \beta_{\text{ж}}$.

Для процесса абсорбции в уравнении массопередачи (16.14) молярные концентрации газовой фазы могут быть заменены парциальными давлениями газа, выраженными в долях общего давления. Тогда

$$M = K_p F \Delta p_{cp},$$

где Δp_{cp} – средняя движущая сила процесса, выраженная в единицах давления; K_p – коэффициент массопередачи, отнесенный к единице движущей силы, выражаемой через парциальные давления поглощаемого газа.

Если линия равновесия является прямой, то средняя движущая сила процесса Δp_{cp} по аналогии с уравнением (15.32) выражается так:

$$\Delta p_{cp} = \frac{\Delta p_6 - \Delta p_m}{\ln(\Delta p_6/\Delta p_m)}, \quad (16.19)$$

где $\Delta p_6 = p_n - p_x^*$ и $\Delta p_m = p_x - p_n^*$ – движущая сила на концах абсорбционного аппарата; Δp_n^* и Δp_x^* – равновесные парциальные давления газа на входе в аппарат и выходе из него; p_n и p_x – парциальные давления газа на входе в аппарат и выходе из него.

Отметим, что если парциальное давление выражено в долях общего давления p , то коэффициенты массопередачи K_p и K_y численно равны друг другу. Если же парциальные давления выражены в единицах давления, то $K_p = p K_y$.

Между коэффициентами массопередачи и высотой единицы переноса (ВЭП) имеется непосредственная связь (см. гл. 15). Поэтому анализ кинетики абсорбции может быть проведен аналогично на основе ВЭП. Частные зависимости для определения β_r или $\beta_{\text{ж}}$ для определения коэффициентов массопередачи K_y и K_x будут рассмотрены ниже (см. разд. 16.7).

Кинетика абсорбции, сопровождаемой химической реакцией (хемосорбция). Химическая реакция, сопровождающая процесс абсорбции, может оказывать существенное влияние на кинетику процесса. При этом скорость процесса абсорбции определяется не только интенсивностью массопереноса, но также и скоростью протекания химической реакции. Если реакция идет в жидкой фазе, то часть газообразного компонента переходит в связанное состояние. При этом концентрация свободного (т. е. не связанного с поглощенным газом) компонента в жидкости снижается, что приводит к ускорению процесса абсорбции по сравнению с абсорбцией без химического взаимодействия фаз, так как увеличивается движущая сила процесса. В общем случае скорость хемосорбции зависит как от скорости реакции, так и от скорости массопереноса между фазами. В зависимости от того, какая скорость определяет общую скорость процесса переноса массы, различают кинетическую и диффузионную области процессов хемосорбции.

В *кинетической* области скорость собственно химического взаимодействия меньше скорости массопереноса и поэтому лимитирует скорость всего процесса. В *диффузионной* области лимитирующей стадией является скорость диффузии компонентов в зоне реакции, которая зависит от гидродинамических условий в системе и физических свойств и определяется по основному уравнению массопереноса.

Если скорости химической реакции и массопереноса соизмеримы, то такие процессы абсорбции относят к *смешанной*, или *диффузионно-кинетической* области.

При определении поверхности контакта фаз для проведения процесса хемосорбции ускорение процесса можно учесть увеличением коэффициента массоотдачи $\beta_{ж}$, если считать движущую силу процесса такой же, как и при физической абсорбции. Тогда коэффициент массоотдачи в жидкой фазе $\beta'_{ж}$ при протекании химической реакции можно определить следующим образом:

$$\beta'_{ж} = \beta_{ж} \Phi. \quad (16.20)$$

где Φ — фактор ускорения массообмена, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость абсорбции за счет протекания химической реакции.

Величину Φ можно определить с помощью графика (рис. 16-5) в зависимости от комплексов величин γ и N . На графике величина $\gamma = (k_2 x_B D_A)^{0.5} / \beta_{ж}$ приведена для реакций второго порядка. В этом выражении k_2 — константа скорости реакции второго порядка, $\text{м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$; x_B — концентрация абсорбента, $\text{кмоль} / \text{м}^3$; D_A — коэффициент диффузии поглощаемого компонента A в растворе, $\text{м}^2 / \text{с}$.

Параметром кривых на рис. 16-5 является величина N , представляющая собой выражение

$$N = D_B x_B / (n D_A x_A^*),$$

где D_B — коэффициент диффузии ионов реагента (абсорбента) B в растворе, $\text{м}^2 / \text{с}$; x_A^* — концентрация поглощаемого компонента A на границе раздела фаз, $\text{кмоль} / \text{м}^3$; n — стехиометрический коэффициент.

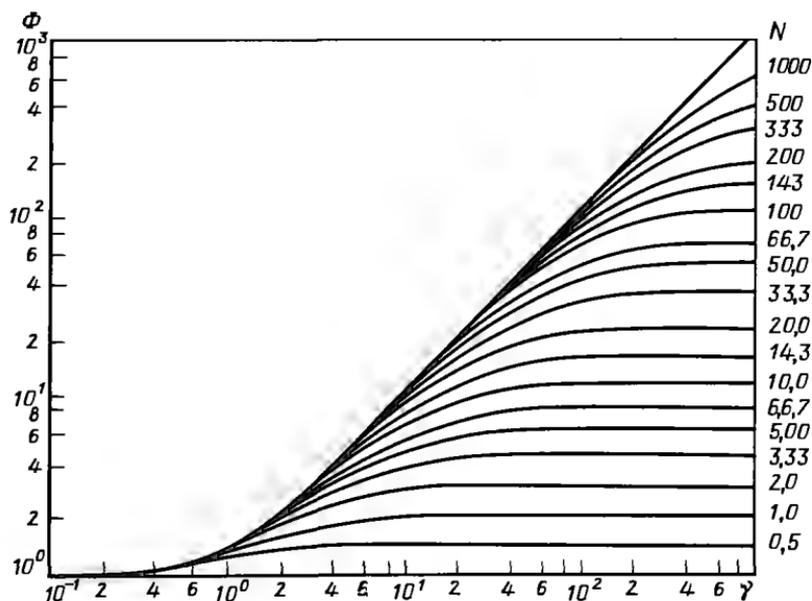


Рис. 16-5. Зависимость фактора ускорения Φ от комплексов γ

В кинетической и диффузионной областях выражения для расчета Φ упрощаются. Так, в кинетической области при условии, что $5 \leq 0,5(1 + N)$, фактор ускорения $\Phi = \gamma$. В диффузионной области при условии, что $\gamma \geq 10(1 + N)$, величина $\Phi = 1 + N$.

16.5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ АБСОРБЕРОВ

Абсорбция, как и другие процессы массопередачи, протекает на поверхности раздела фаз. Поэтому абсорбционные аппараты — *абсорберы* — должны обеспечить развитую поверхность контакта между жидкой и газовой фазами. По способу образования этой поверхности, что непосредственно связано с конструктивными особенностями абсорберов, их можно подразделить на четыре основные группы: 1) пленочные; 2) насадочные; 3) тарельчатые; 4) распыливающие.

16.5.1. Пленочные абсорберы

В пленочных абсорберах поверхностью контакта фаз является поверхность жидкости, текущей по твердой, обычно вертикальной стенке. К этому виду аппаратов относятся: 1) трубчатые абсорберы; 2) абсорберы с плоскопараллельной или листовой насадкой; 3) абсорберы с восходящим движением пленки жидкости.

Трубчатый абсорбер. По устройству (рис. 16-6) он аналогичен кожухотрубчатому теплообменнику. Абсорбент поступает на верх-

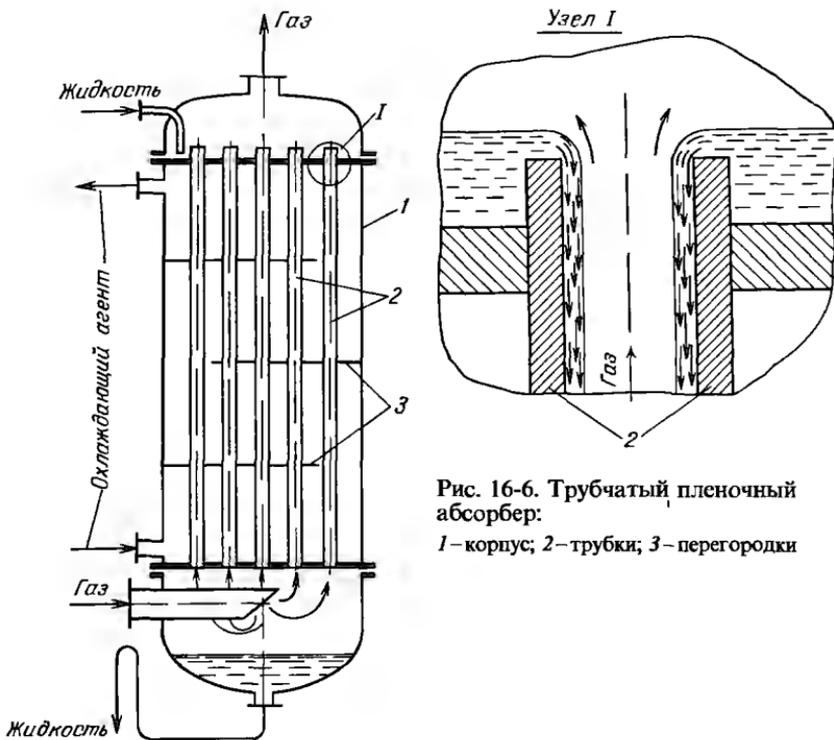


Рис. 16-6. Трубчатый пленочный абсорбер:

1 — корпус; 2 — трубки; 3 — перегородки

ную трубную решетку, распределяется по трубам 2 и стекает по их внутренней поверхности в виде тонкой пленки. В абсорберах с большим числом труб для улучшения распределения абсорбента по трубам применяют специальные распределительные устройства. Газ движется по трубам снизу вверх навстречу стекающей жидкой пленке. В случае необходимости отвода теплоты абсорбции в межтрубное пространство абсорбера подают охлаждающий агент (обычно воду).

Абсорбер с плоскопараллельной насадкой. Такой аппарат представлен на рис. 16-7. Пакет листовой насадки 1 в виде вертикальных листов из различного материала (металл, пластические массы, натянутая на каркас ткань и др.) помещают в колонну (абсорбер). В верхней части абсорбера находятся распределительные устройства 2 для обеспечения равномерного смачивания листовой насадки с обеих сторон.

Гидродинамические режимы в пленочных колоннах. Гидродинамика жидкой пленки, текущей по вертикальной стенке, достаточно подробно рассмотрена в гл. 6. Здесь же следует подчеркнуть, что пленочные противоточные колонны работают при скоростях газа, не превышающих скорости захлебывания. Начало захлебывания (подвисания) характеризуется резким возрастанием гидравлического сопротивления, а также количества находящейся в аппарате жидкости. При небольшом увеличении скорости газа аппарат начи-

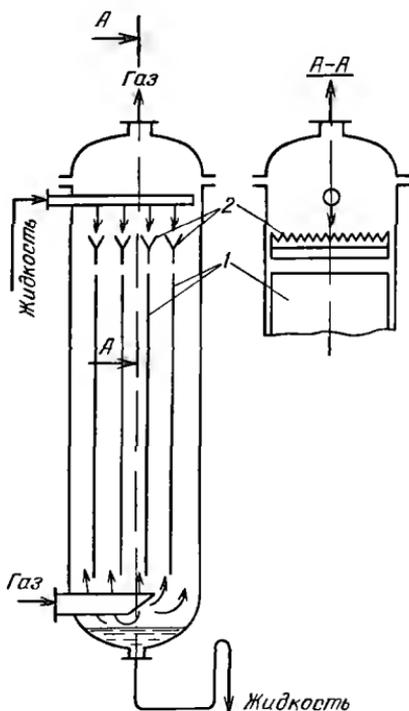


Рис. 16-7. Пленочный абсорбер с плоскопараллельной (листовой) насадкой:

1 — пакеты листовой насадки; 2 — распределительное устройство

нает заполняться жидкостью, через которую барботирует газ. При дальнейшем повышении скорости происходит выброс жидкости вместе с газом через верхнюю часть аппарата или (при подаче жидкости снизу) переход к восходящему прямотоку.

В противоточных пленочных аппаратах допустимая скорость газа (т.е. скорость газа до точки захлебывания) достаточно высока — до 3–6 м/с. Гидравлическое сопротивление этих абсорберов мало, поскольку в пленочных абсорберах практически отсутствуют потери напора на преодоление местных сопротивлений. Поэтому пленочные противоточные аппараты целесообразно применять

при больших производительностях по газу, необходимости малых гидравлических сопротивлений и сравнительно невысокой степени извлечения компонентов. Последнее обстоятельство объясняется тем, что значения ВЕП в этих аппаратах велики.

Пленочный абсорбер с восходящим движением пленки. Такие аппараты (рис. 16-8, а, б) состоят из пучка труб 1, закрепленных в трубных решетках 2. Газ проходит через распределительные патрубки 4, расположенные соосно с трубами 1. Абсорбент поступает в трубы через щели 5 (см. узел Б). Движущийся с достаточно высокой скоростью газ увлекает жидкую пленку снизу вверх, т.е. абсорбер работает в режиме восходящего прямотока (см. разд. 6.10). По выходе из труб 1 жидкость сливается на верхнюю трубную решетку и выводится из абсорбера. Для снижения брызгоуноса с отходящим газом в абсорбере устанавливаются брызгоотбойники 3. С целью охлаждения абсорбента в межтрубное пространство подают охлаждающий агент. Для повышения эффективности процесса применяют многоступенчатые абсорберы подобного типа.

На рис. 16-8, б показан двухступенчатый пленочный абсорбер с восходящим движением жидкости, каждая ступень которого работает по принципу прямотока, в то время как в аппарате в целом газ и жидкость движутся противотоком. Применение многоступенчатых абсорберов существенно усложняет их конструкцию.

В аппаратах с восходящим потоком жидкости можно создавать

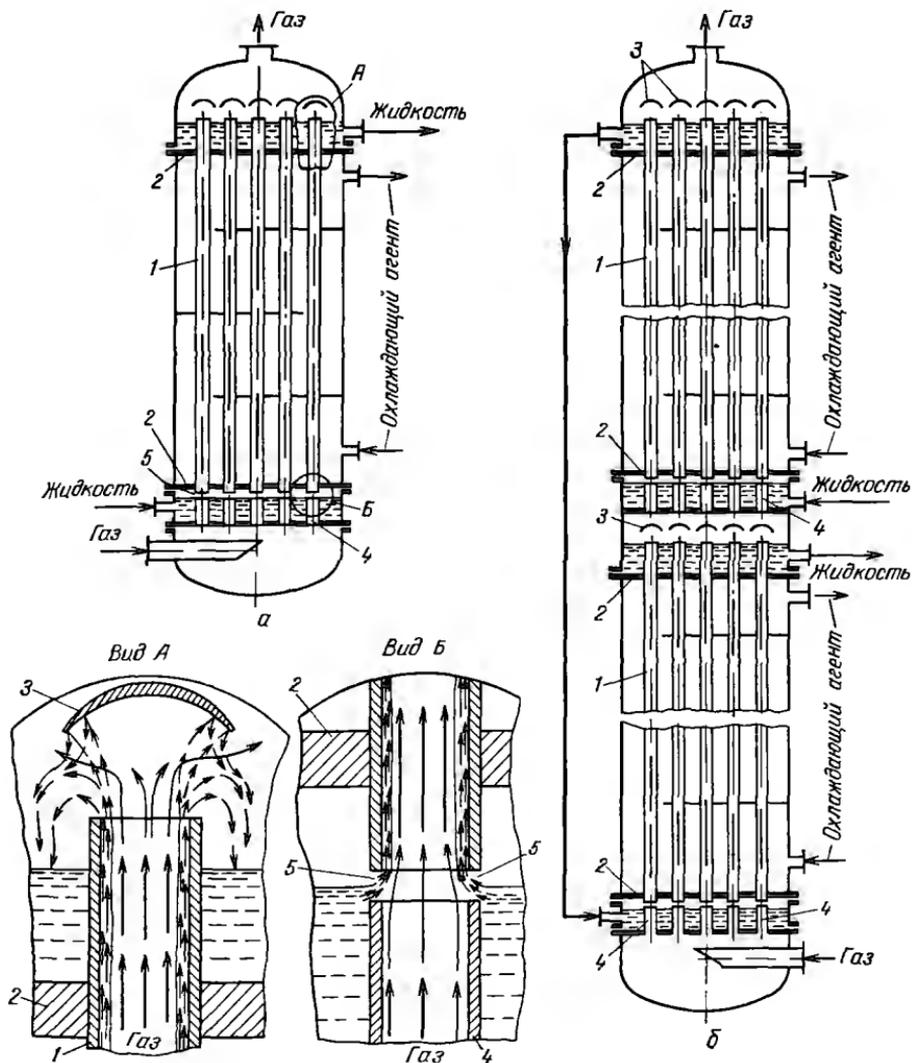


Рис. 16-8. Пленочные абсорберы с восходящим движением жидкости:
a — одноступенчатый абсорбер; *б* — двухступенчатый абсорбер, узел *A* — схема движения фаз на выходе из труб; узел *Б* — схема движения фаз на входе в трубы; 1 — трубы; 2 — трубные решетки; 3 — брызгоотбойники; 4 — распределительные патрубки; 5 — щели для подачи абсорбента

очень высокие скорости газа (порядка десятков метров в секунду), коэффициенты массопередачи при этом существенно возрастают, но одновременно с этим сильно растет их гидравлическое сопротивление. Последнее обстоятельство затрудняет широкое применение этих аппаратов для проведения процессов абсорбции при невысоких давлениях в системе.

16.5.2. Насадочные абсорберы

Насадочные абсорберы получили наибольшее применение в промышленности. Эти абсорберы представляют собой колонны, заполненные насадкой — твердыми телами различной формы. В насадочной колонне 1 (рис. 16-9, а, б) насадка 3 укладывается на опорные решетки 4, имеющие отверстия или щели для прохождения газа и стока жидкости, которая достаточно равномерно орошает насадку 3 с помощью распределителя 2 и стекает по поверхности насадочных тел в виде тонкой пленки вниз. Однако равномерного распределения жидкости по всей высоте насадки по сечению колонны обычно не достигается, что объясняется пристеночным эффектом. Вследствие этого жидкость имеет тенденцию растекаться от центральной части колонны к ее стенкам (рис. 16-10). Из этого рисунка следует, что жидкость практически полностью оттесняется от места ввода абсорбента к периферии колонны на расстоянии, равном четырем-пяти ее диаметрам. Поэтому часто насадку в колонну загружают секциями высотой в четыре-пять диаметров (но не более 3—4 метров в каждой секции), а между секциями (слоями насадки) устанавливают перераспределители жидкости 5 (рис. 16-9, б и 16-11), назначение которых состоит в направлении жидкости от периферии колонны к ее оси.

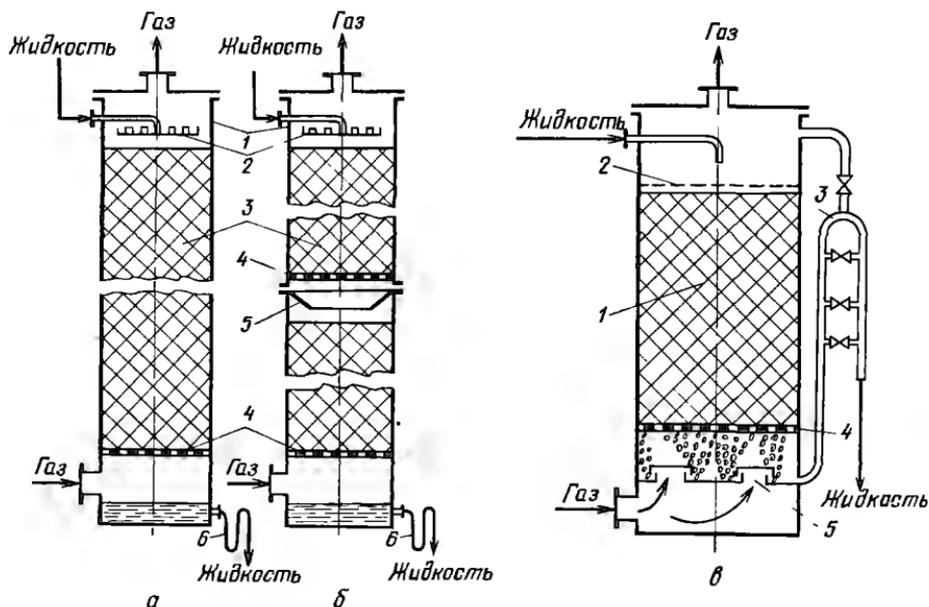


Рис. 16-9. Насадочные абсорберы:

а — со сплошным слоем насадки; б — с секционной загрузкой насадки: 1 — корпуса; 2 — распределители жидкости; 3 — насадка; 4 — опорные решетки; 5 — перераспределитель жидкости; 6 — гидравлические затворы; в — эмульгационная насадочная колонна: 1 — насадка; 2 — сетка, фиксирующая насадку; 3 — гидравлический затвор; 4 — опорная решетка; 5 — распределитель газа

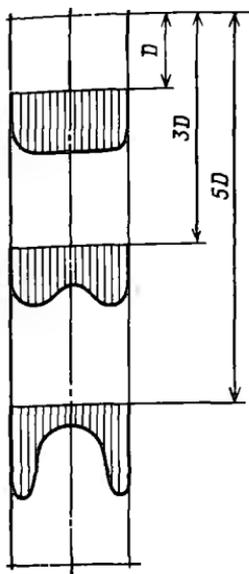
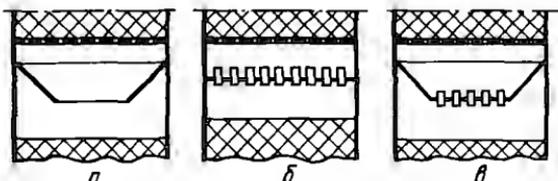


Рис. 16-10. Распределение орошающей жидкости по высоте насадочной колонны

Рис. 16-11. Перераспределители жидкости между слоями насадки:

a – конический; *б* – патрубковый; *в* – конический с патрубками



Жидкость в насадочной колонне течет по элементу насадки в виде тонкой пленки, поэтому поверхностью контакта фаз является в основном смоченная поверхность насадки. Однако при перетекании жидкости с одного элемента насадки на другой пленка жидкости разрушается и на нижележащем элементе образуется новая пленка. При этом часть жидкости проходит на расположенные ниже слои насадки в виде струек, капель и брызг. Часть поверхности насадки, в основном в местах соприкосновения насадочных элементов друг с другом, бывает смочена неподвижной (застойной) жидкостью. В этом состоит основная особенность течения жидкости в насадочных колоннах в отличие от пленочных, в которых пленочное течение жидкости происходит по всей высоте аппарата.

К основным характеристикам насадки относят ее удельную поверхность a ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и свободный объем ϵ ($\text{м}^3/\text{м}^3$). Обычно величину ϵ определяют путем заполнения объема насадки водой. Отношение объема воды к объему, занимаемому насадкой, дает величину ϵ . Еще одной характеристикой насадки является ее свободное сечение S ($\text{м}^2/\text{м}^2$). Принимают, что свободное сечение насадки S равно по величине ее свободному объему, т. е. $S = \epsilon$.

Гидродинамические режимы в насадочных абсорберах. Рассмотрим гидродинамические режимы в противоточных насадочных колоннах, используя графическую зависимость гидравлического сопротивления орошаемой насадки от скорости газа в колонне (рис. 16-12).

Первый режим – пленочный – наблюдается при небольших плотностях орошения на малых скоростях газа. В этом режиме отсутствует влияние газового потока на скорость стекания по насадке

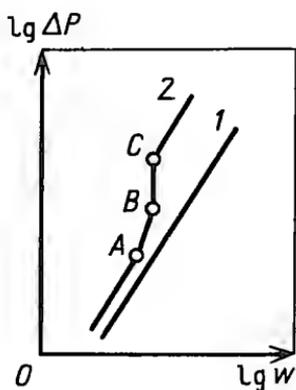


Рис. 16-12. Зависимость гидравлического сопротивления насадки от скорости газа в колонне ($L = \text{const}$):
1 — сухая насадка; 2 — орошаемая насадка

жидкой пленки и, следовательно, на количество задерживаемой в насадке жидкости. Пленочный режим заканчивается в первой переходной точке *A* на рис. 16-12, называемой *точкой подвисяния*.

Второй режим — *режим подвисяния* (или *торможения*). После точки *A* повышение скорости газа приводит к заметному увеличению сил трения о жидкость на поверхности

контакта фаз и подтормаживанию жидкости газовым потоком. Вследствие этого скорость течения пленки жидкости уменьшается, а ее толщина и количество удерживаемой жидкости в насадке увеличиваются. В режиме подвисяния с повышением скорости газа нарушается спокойное течение пленки жидкости, появляются завихрения, брызги, увеличивается смоченная поверхность насадки и соответственно — интенсивность процесса массопередачи. Этот режим заканчивается в точке *B*.

Третий режим — *режим эмульгирования* — возникает при превышении скорости, соответствующей точке *B*. В результате происходит накопление жидкости в свободном объеме насадки до тех пор, пока сила трения между стекающей жидкостью и поднимающимся по колонне газом не уравнивает силу тяжести жидкости, находящейся в насадке. При этом наступает обращение, или *инверсия, фаз* (жидкость становится сплошной фазой, а газ — дисперсной). Образуется газожидкостная дисперсная система, по внешнему виду напоминающая барботажный слой (пену) или газожидкостную эмульсию. Режим эмульгирования начинается в самом узком сечении насадки, плотность засыпки которой неравномерна по сечению колонны. Путем тщательного регулирования подачи газа режим эмульгирования может быть установлен по всей высоте насадки (отрезок *BC* на рис. 16-12).

Режим эмульгирования соответствует максимальной эффективности насадочных колонн преимущественно вследствие увеличения контакта фаз, который в этом режиме определяется не столько поверхностью насадочных тел, сколько поверхностью образующейся газожидкостной эмульсии, заполняющей весь свободный объем насадки. Следует отметить, что это повышение эффективности насадочной колонны сопровождается резким увеличением ее гидравлического сопротивления (отрезок *BC*). В насадочных колоннах без специальных устройств поддерживать режим эмульгирования очень трудно, так как мал интервал изменения скоростей газа, при котором насадочная колонна работает в этом режиме (между

точками B и C). Поэтому разработана специальная конструкция эмульгационной колонны (см. рис. 16-9, в).

Как правило, работа в режиме подвисяния и эмульгирования целесообразна только в случае, если повышение гидравлического сопротивления аппарата не имеет существенного значения (например, если абсорбер работает при повышенных давлениях). Поэтому большинство насадочных адсорберов работает в пленочном режиме (т. е. при скоростях газа до точки A). Пределом устойчивой работы насадочных колонн является скорость газа, соответствующая точке инверсии (или захлебывания) w_3 , которая определяется по следующему уравнению:

$$\lg \{ [w_3^2 a / (g S_{cb}^3)] (\rho_r / \rho_{ж}) \mu_{ж}^{0,16} \} = A - 1,75 (L' / G')^{1/4} (\rho_r / \rho_{ж})^{1/8}, \quad (16.21)$$

где a — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; S_{cb} — свободное сечение насадки, $\text{м}^2/\text{м}^2$; $\mu_{ж}$ — вязкость жидкости, сП ; L' и G' — расходы жидкости и газа, $\text{кг}/\text{с}$; для систем газ-жидкость $A = 0,079$.

Из этого уравнения следует, что с увеличением плотности орошения (или расхода жидкости), вязкости жидкости и уменьшением ее плотности скорость захлебывания снижается; для крупной насадки, имеющей большее свободное сечение, при одинаковых расходах жидкости и газа величина w_3 выше.

Четвертый режим (от точки C на рис. 16-12 и выше) — режим уноса, или обращенного движения жидкости, выносимой из аппарата газом. Этот режим в технике не используется.

Распределение газа. Равномерность распределения газа по сечению абсорберов зависит от способа его ввода в аппарат (см. гл. 5). При вводе по оси аппарата газ движется преимущественно в центральной его части, лишь постепенно заполняя все сечение аппарата (см. рис. 5-1, а).

При боковом вводе входящая струя газа движется к противоположной стенке и, ударяясь о нее, поворачивает затем вверх (см. рис. 5-1, б). Изменение конструкции входного и выходного отверстий не оказывает существенного влияния на распределение струи. Наличие же опорно-распределительной решетки значительно повышает равномерность движения газа в основном объеме аппарата, причем это явление наблюдается в случае, если коэффициент сопротивления ξ_p решетки больше некоторой величины $\xi_{\text{опт}}$, которая определяется по справочникам.

Рассмотренный случай относится к распределению газа в поллой колонне. Для создания более равномерного движения газового потока по сечению поллой колонны служат дополнительные спрямляющие устройства 2 (см. рис. 5-1, в, е). В насадочной колонне роль спрямляющего устройства выполняют прежде всего нижние слои насадки. Однако и для насадочных колонн очень важным является равномерный по сечению колонны ввод газа под опорную решетку, для того чтобы избежать байпасирования газа в насадке по ее высоте. С этой целью расстояние между днищем абсорбера и насадкой делают достаточно большим. Обычно это расстояние принимают равным $1,0 \div 1,5D$.

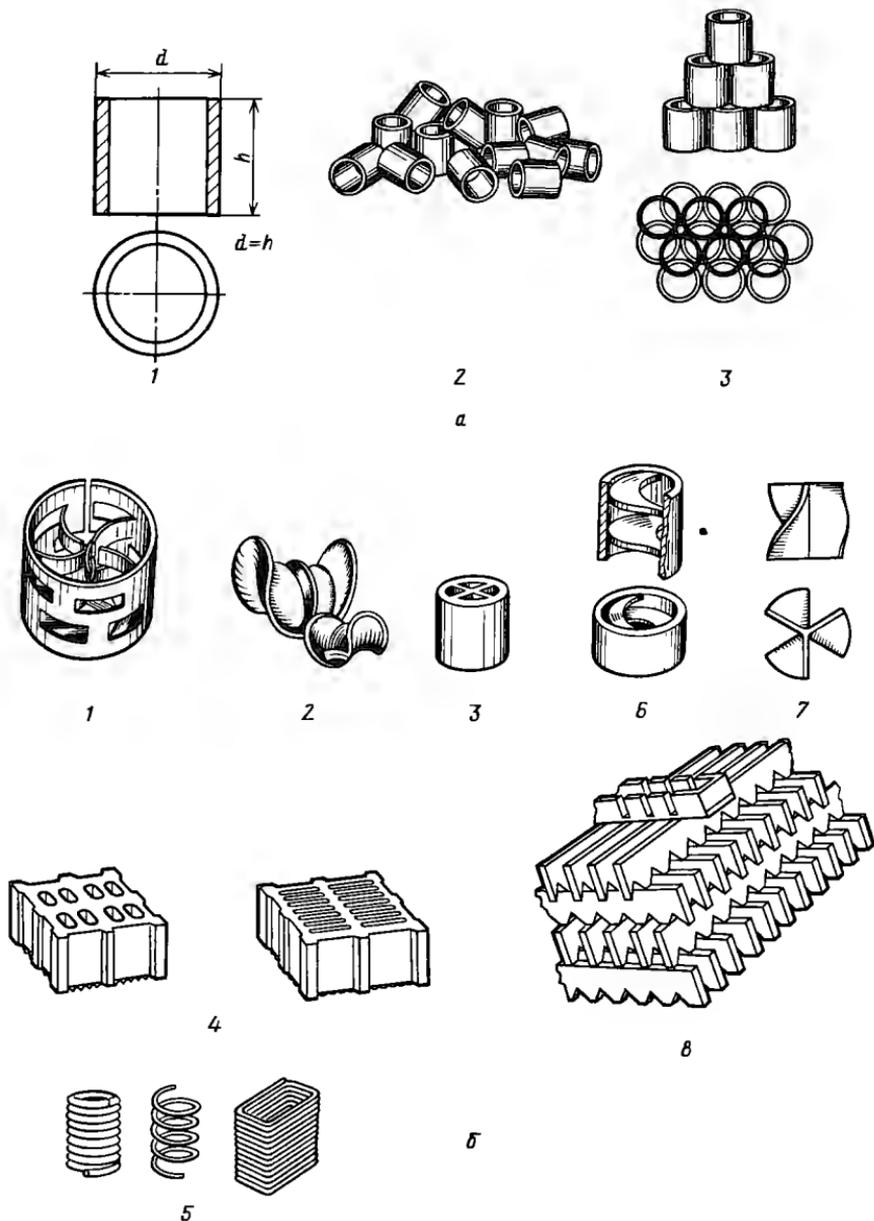


Рис. 16-13. Виды насадки:

а—насадка из колец Рашига: 1—отдельное кольцо; 2—кольца навалом; 3—регулярная насадка; *б*—фасонная насадка: 1—кольца Палля; 2—седлообразная насадка; 3—кольца с крестообразными перегородками; 4—керамические блоки; 5—витые из проволоки насадки; 6—кольца с внутренними спиралями; 7—пропеллерная насадка; 8—деревянная хордовая насадка

Выбор насадки. Как уже отмечалось, в насадочных колоннах поверхностью контакта фаз является смоченная поверхность насадки. Поэтому насадка должна иметь возможно большую поверхность в единице объема. Вместе с тем для того, чтобы насадка работала эффективно, она должна удовлетворять следующим требованиям: 1) хорошо смачиваться орошающей жидкостью, т. е. материал насадки по отношению к орошающей жидкости должен быть лиофильным; 2) оказывать малое гидравлическое сопротивление газовому потоку, т. е. иметь возможно большее значение свободного объема или сечения насадки; 3) создавать возможность для высоких нагрузок аппарата по жидкости и газу; для этого насадка должна также иметь большие значения ϵ или $S_{св}$; 4) иметь малую плотность; 5) равномерно распределять орошающую жидкость; 6) быть стойкой к агрессивным средам; 7) обладать высокой механической прочностью; 8) иметь невысокую стоимость.

Очевидно, что насадок, которые бы полностью удовлетворяли всем указанным требованиям, не существует, так как соответствие одним требованиям нарушает соответствие другим (например, увеличение удельной поверхности a насадки влечет за собой повышение гидравлического сопротивления, а также снижение предельно допустимых скоростей газа и т. д.).

Поэтому в промышленности используют большое число разнообразных по форме и размерам насадок, изготовленных из различных материалов (металла, керамики, пластических масс и др.), которые удовлетворяют основным требованиям при проведении того или иного процесса абсорбции.

В качестве насадки наиболее широко применяют тонкостенные кольца *Rasiga* (рис. 16-13, *a*), имеющие высоту, равную диаметру, который изменяется в пределах 15–150 мм. Кольца малых размеров засыпают в колонну навалом. Большие кольца (от 50 × 50 мм и выше) укладывают правильными рядами, сдвинутыми друг относительно друга. Такой способ заполнения аппарата насадкой называют загрузкой в укладку, а загруженную таким способом насадку — *регулярной*. Регулярная насадка имеет ряд преимуществ перед нерегулярной, навалом засыпанной в колонну: обладает меньшим гидравлическим сопротивлением, допускает большие скорости газа. Однако регулярная насадка требует более сложных по устройству оросителей, чем насадка, засыпанная навалом.

Хордовую насадку (см. рис. 16-13, *б*) обычно применяют в абсорберах большого диаметра. Несмотря на простоту ее изготовления, хордовая насадка вследствие небольших удельной поверхности и свободного сечения вытесняется более сложными и дорогостоящими видами фасонных насадок, часть из которых представлена на рис. 16-13, *б*. В табл. 16.1 приведены основные характеристики насадок некоторых типов.

При выборе размеров насадки необходимо учитывать, что с увеличением размеров ее элементов увеличивается допустимая скорость газа, а гидравлическое сопротивление насадочного абсорбера

Таблица 16.1. Характеристики насадок

| Насадка | Размеры элемента, мм | Удельная поверхность, м ² /м ³ | Свободный объем, м ³ /м ³ | Эквивалентный диаметр, м | Масса 1 м ³ насадки, кг |
|---|----------------------|--|---|--------------------------|------------------------------------|
| Регулярная насадка | | | | | |
| Деревянная хордовая (шаг в свету 10 × 100 мм) | 10 | 100 | 0,55 | 0,022 | 210 |
| | 20 | 65 | 0,68 | 0,042 | 145 |
| Керамические кольца Рашига | 50 × 50 × 50 | 110 | 0,735 | 0,027 | 650 |
| | 80 × 80 × 8 | 80 | 0,720 | 0,036 | 670 |
| | 100 × 100 × 100 | 60 | 0,720 | 0,048 | 670 |
| Засыпка внавал | | | | | |
| Керамические кольца Рашига | 15 × 15 × 2 | 330 | 0,700 | 0,009 | 690 |
| | 25 × 25 × 3 | 200 | 0,740 | 0,015 | 530 |
| | 50 × 50 × 5 | 90 | 0,785 | 0,035 | 530 |
| Стальные кольца Рашига | 10 × 10 × 0,5 | 500 | 0,880 | 0,007 | 960 |
| | 15 × 15 × 0,5 | 350 | 0,920 | 0,009 | 660 |
| | 25 × 25 × 0,8 | 220 | 0,920 | 0,017 | 640 |
| Керамические кольца Палля | 25 × 25 × 3 | 220 | 0,740 | 0,014 | 610 |
| | 50 × 50 × 5 | 120 | 0,780 | 0,026 | 520 |
| | 25 × 25 × 0,6 | 235 | 0,900 | 0,01 | 525 |
| Стальные кольца Палля | 50 × 50 × 1 | 108 | 0,900 | 0,033 | 415 |
| | 12,5 | 460 | 0,680 | 0,006 | 720 |
| | 25 | 260 | 0,690 | 0,011 | 670 |
| Керамические седла Берля | 38 | 165 | 0,700 | 0,017 | 670 |

снижается. Общая стоимость колонны с крупной насадкой будет ниже за счет снижения диаметра абсорбера, несмотря на то что высота насадки несколько увеличится по сравнению с таковой в абсорбере, заполненном насадкой меньших размеров. Это особенно относится к абсорбции хорошо растворимых газов. При абсорбции плохо растворимых газов более подходящей может быть и сравнительно мелкая насадка.

Если необходимо провести глубокое разделение газовой смеси, требующее большого числа единиц переноса, то в этом случае рациональнее использовать мелкую насадку. Мелкая насадка предпочтительнее при проведении абсорбции под повышенным давлением, так как при этом потеря напора в абсорбере составит малую долю от общего давления газовой смеси.

При выборе размера насадки необходимо соблюдать условие, при котором отношение диаметра D колонны к эквивалентному диаметру d_3 насадки $D/d_3 \geq 10$ [см. уравнение (6.62)].

В случае загрязненных сред целесообразно применять регулярные насадки, в том числе при работе под повышенным давлением. Для этих сред можно использовать также так называемые абсорберы с плавающей насадкой. В качестве насадки в таких абсорберах обычно применяют легкие полые шары из пластмассы, которые при достаточно высоких скоростях газа переходят во взвешенное со-

стояние. Вследствие их интенсивного взаимодействия такая насадка практически не загрязняется.

В абсорберах с плавающей насадкой возможно создание более высоких скоростей, чем в колоннах с неподвижной насадкой. При этом увеличение скорости газа приводит к расширению слоя шаров, что способствует снижению скорости газа в слое насадки. Поэтому существенное увеличение скорости газового потока в таких аппаратах (до 3–5 м/с) не приводит к значительному возрастанию их гидравлического сопротивления.

Оросители. Очень важной проблемой для нормальной работы абсорбера является равномерное орошение насадки. Для этой цели применяют специальные устройства – оросители (рис. 16-14), которые подразделяют на струйчатые и разбрызгивающие. К струйчатым оросителям относятся распределительные плиты, желоба, брызгалки, оросители типа сегнера колеса и другие (рис. 16-14, а–е), а к разбрызгивающим – тарельчатые, вращающиеся центробежные и другие оросители (рис. 16-14, ж, з). Следует, однако, помнить, что первоначальное распределение жидкости не сохраняется при дальнейшем ее течении по насадке (см. рис. 16-10).

От способа подачи орошения существенно зависят такие явления в насадочных колоннах как брызгоунос и величина смоченной поверхности насадки. Унос жидкости с газом возникает в основном в результате воздействия газа на струи жидкости, вытекающей из оросителя. Особенно большой унос наблюдается при орошении разбрызгивающими оросителями, а также в случаях, когда жидкость вытекает из струйчатых оросителей на достаточно большом расстоянии над насадкой. Для снижения уноса над оросителем укладывают слой брызгоулавливающей насадки, устанавливают ловушки брызг на выходе газа из колонны и т. п.

При работе насадочной колонны в пленочном режиме обычно не вся поверхность насадки смочена жидкостью. В этом случае поверхность массопередачи будет меньше поверхности насадки. Отношение удельной смоченной поверхности $a_{см}$ ко всей удельной поверхности насадки называется коэффициентом смачивания насадки и обозначается через ψ , т. е. $\psi = a_{см}/a$. Значение ψ в большой степени зависит от величины плотности орошения U и способа подачи орошения на насадку, или от числа точек орошения $n_{ор}$. С увеличением U и $n_{ор}$ до определенных значений величина ψ возрастает, после чего остается практически постоянной. Она также растет с увеличением насадочных тел. Изменение скорости газа на значении коэффициента ψ заметного влияния не оказывает.

Следует также отметить, что не вся смоченная поверхность активна для массопередачи. Это объясняется тем, что активной является лишь поверхность, покрытая текущей пленкой жидкости. Части поверхности, покрытые неподвижной пленкой жидкости, не являются активными. Отношение удельной активной поверхности насадки a_a ко всей удельной поверхности насадки a характеризует долю ее активной поверхности ψ_a , т. е. $\psi_a = a_a/a$. Значение ψ_a при

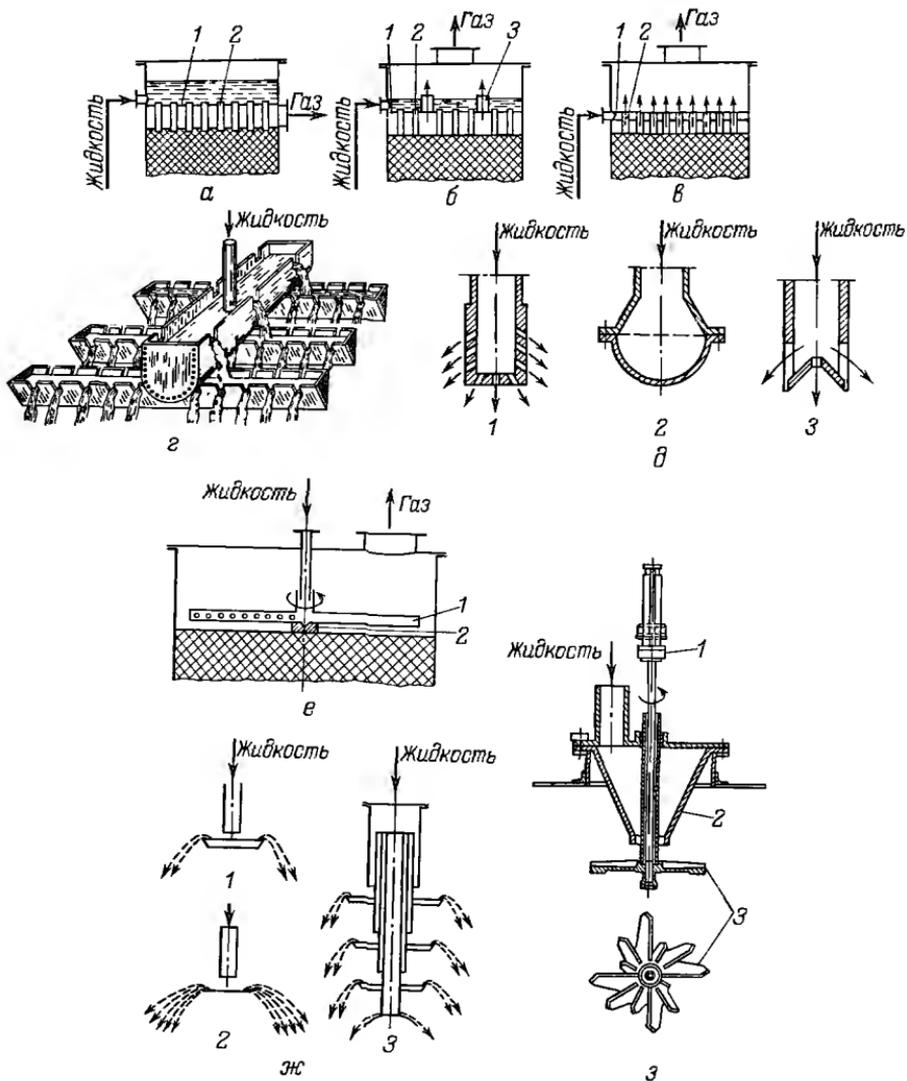


Рис. 16-14. Оросители:

a–*в*–распределительные плиты: *a*–с затопленными отверстиями; *б*–с затопленными отверстиями и газовыми патрубками; *в*–со свободным сливом (1–решетка; 2–патрубки для жидкости; 3–патрубки для газа); *г*–распределительные желоба; *д*–брызгалки (1–цилиндрическая; 2–полусферовая; 3–щелевая); *е*–ороситель типа сегнера колеса (1–вращающаяся дырчатая труба; 2–подпятник); *ж*, *з*–разбрызгивающие оросители: *ж*–тарелочные разбрызгиватели (1–с тарелкой с бортами; 2–с тарелкой без бортов; 3–многоотарельчатый); *з*–центробежный (1–привод; 2–распределительный конус; 3–разбрызгиватель)

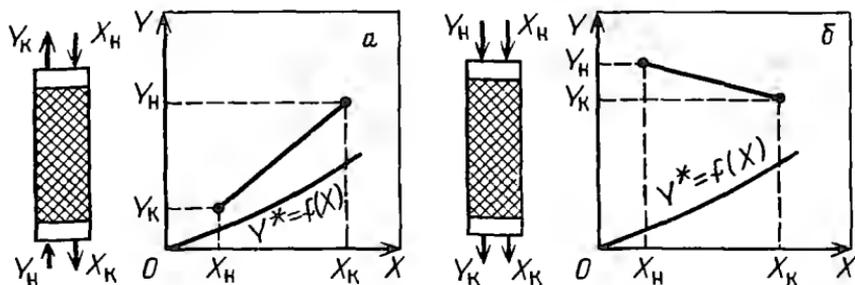


Рис. 16-15. Схемы проведения процесса абсорбции:
 а - противоточная; б - прямоточная

$U < 0,003 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ для регулярной насадки (кольца, трубки и т. д.) может быть определено по приближенному выражению

$$\psi_a = U/(0,0005 + 0,8U).$$

При $U > 0,003 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ для регулярной насадки вся поверхность практически оказывается смоченной и при этом $\psi_a \approx 1$. Если насадка засыпана внавал, то ее активную поверхность можно приближенно определить по следующему уравнению:

$$a_a = 85U/(0,00125 + U).$$

Из рассмотренного материала по устройству и принципу действия насадочных колонн следует, что эти аппараты, как правило, работают по принципу противоточного движения фаз. На рис. 16-15 проведено сопоставление работы противоточных и прямоточных насадочных абсорберов.

При *противоточной* схеме абсорбции (рис. 16-15, а) газ идет через абсорбер снизу вверх, а жидкость стекает вниз. При этом уходящий газ соприкасается со свежим абсорбентом, над которым парциальное давление поглощаемого компонента очень мало или даже равно нулю. Поэтому при противотоке можно достичь более полного извлечения компонента из газовой смеси, чем при *прямоточной* схеме (рис. 16-15, б), поскольку уходящий газ в этом абсорбере соприкасается с концентрированным раствором поглощаемого газа (т. е. Y_x при противотоке меньше Y_x при прямотоке), что приводит к снижению расхода абсорбента.

К основным достоинствам насадочных колонн следует прежде всего отнести простоту устройства и низкое гидравлическое сопротивление, а к недостаткам — сложность отвода теплоты, плохую смачиваемость насадки при низких плотностях орошения, большие объемы насадки вследствие недостаточно высокой ее эффективности (по сравнению с тарельчатыми аппаратами).

Отвод теплоты в абсорберах и улучшение смачиваемости часто обеспечиваются рециркуляцией абсорбента, несмотря на то что это существенно усложняет и удорожает абсорбционную установку. В такой установке (рис. 16-16, а) часть жидкости с концентрацией X_x в качестве конечного продукта отбирают из нижней части абсорбера

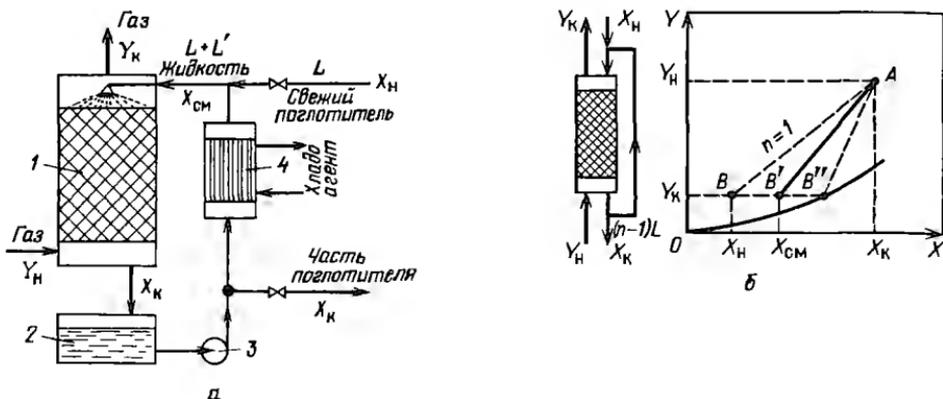


Рис. 16-16. Схема (а) и диаграмма (б) одноступенчатой абсорбции с рециркуляцией жидкости:

1—абсорбер; 2—промежуточная емкость; 3—насос; 4—холодильник

1, а другую часть насосом 3 из промежуточной емкости 2 подают на верх абсорбера, где она смешивается с исходным поглотителем, имеющим начальную концентрацию X_H . В результате образуется смесь, концентрация которой равна X_{CM} , причем $X_{CM} > X_H$. Отметим, что возвращающаяся в абсорбер жидкость может быть попутно охлаждена в холодильнике 4, что приводит к понижению температуры жидкости, орошающей абсорбер, и соответственно — к понижению температуры процесса.

В схеме с рециркуляцией абсорбента (см. рис. 16-16) через абсорбер проходит nL кмоль/с и рециркулирует $(n-1)L$ кмоль/с абсорбента (где n —кратность циркуляции, или отношение числа киломолей абсорбента, протекающего через абсорбер, к числу киломолей исходного абсорбента). Материальный баланс процесса выразится следующим уравнением (см. разд. 16.2):

$$G(Y_H - Y_K) = L(X_K - X_H) = nL(X_K - X_{CM}),$$

откуда можно найти кратность циркуляции:

$$n = (X_K - X_H) / (X_K - X_{CM}). \quad (16.22)$$

Если кратность циркуляции известна, то из уравнения (16.22) можно найти концентрацию абсорбента в смеси X_{CM} на входе в колонну:

$$X_{CM} = [X_H - (1-n)X_K] / n. \quad (16.22a)$$

Линия AB' на диаграмме $Y-X$ (рис. 16-16, б) отвечает абсорбции без рециркуляции (т.е. при $n=1$), при этом наклон рабочей линии AB' равен отношению расходов фаз L/G . При циркуляции наклон рабочей линии увеличивается (nL/G) и выражается линией AB . Наклон рабочей линии возрастает с увеличением n до предельной величины, когда точка B будет находиться на линии равновесия

(линия AB''). При этом значение n максимально, и поступающая в абсорбер смесь находится в равновесии с уходящим газом.

Отметим, что применение установок с рециркуляцией поглотителя целесообразно еще и тогда, когда основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. Это объясняется тем, что при одном и том же расходе свежего абсорбента количество жидкости, проходящей через абсорбер, в этом случае будет существенно больше. В результате коэффициент массоотдачи в жидкой фазе увеличится.

16.5.3. Тарельчатые абсорберы

Тарельчатые абсорберы обычно представляют собой вертикальные цилиндры — колонны, внутри которых на определенном расстоянии друг от друга по высоте колонны размещаются горизонтальные перегородки — *тарелки*. Тарелки служат для развития поверхности контакта фаз при направленном движении этих фаз (жидкость течет сверху вниз, а газ проходит снизу вверх) и многократном взаимодействии жидкости и газа.

Таким образом, процесс массопереноса в тарельчатых колоннах осуществляется в основном в газожидкостных системах, создаваемых на тарелках, поэтому в таких аппаратах процесс проходит *ступенчато*, и тарельчатые колонны в отличие от насадочных, в которых массоперенос происходит *непрерывно*, относят к группе *ступенчатых* аппаратов.

На каждой тарелке, в зависимости от ее конструкции, можно поддерживать тот или иной вид движения фаз, обычно перекрестный ток или полное перемешивание жидкости.

По способу слива жидкости с тарелки абсорберы этого типа подразделяют на колонны с тарелками со сливными устройствами и с тарелками без сливных устройств (с неорганизованным сливом жидкости).

Тарельчатые колонны со сливными устройствами. К аппаратам этого типа относятся колонны с колпачковыми, ситчатыми, клапанными и другими тарелками. Эти тарелки имеют специальные устройства для перетока жидкости с одной тарелки на другую — сливные трубки, карманы и др. Нижние концы сливных устройств погружены в жидкость на нижерасположенных тарелках для создания гидрозатвора, предотвращающего прохождение газа через сливное устройство (рис. 16-17, а).

Принцип работы абсорберов такого типа показан на рис. 16-17, а на примере колонны с *колпачковыми* тарелками. Жидкость подается на верхнюю тарелку, движется вдоль тарелки от одного сливного устройства к другому, перетекает с тарелки на тарелку и удаляется из нижней части абсорбера. Переливные устройства на тарелках располагают таким образом, чтобы жидкость на соседних по высоте аппарата тарелках протекала во взаимнопротивоположных направлениях. Газ поступает в нижнюю часть абсорбера, проходит

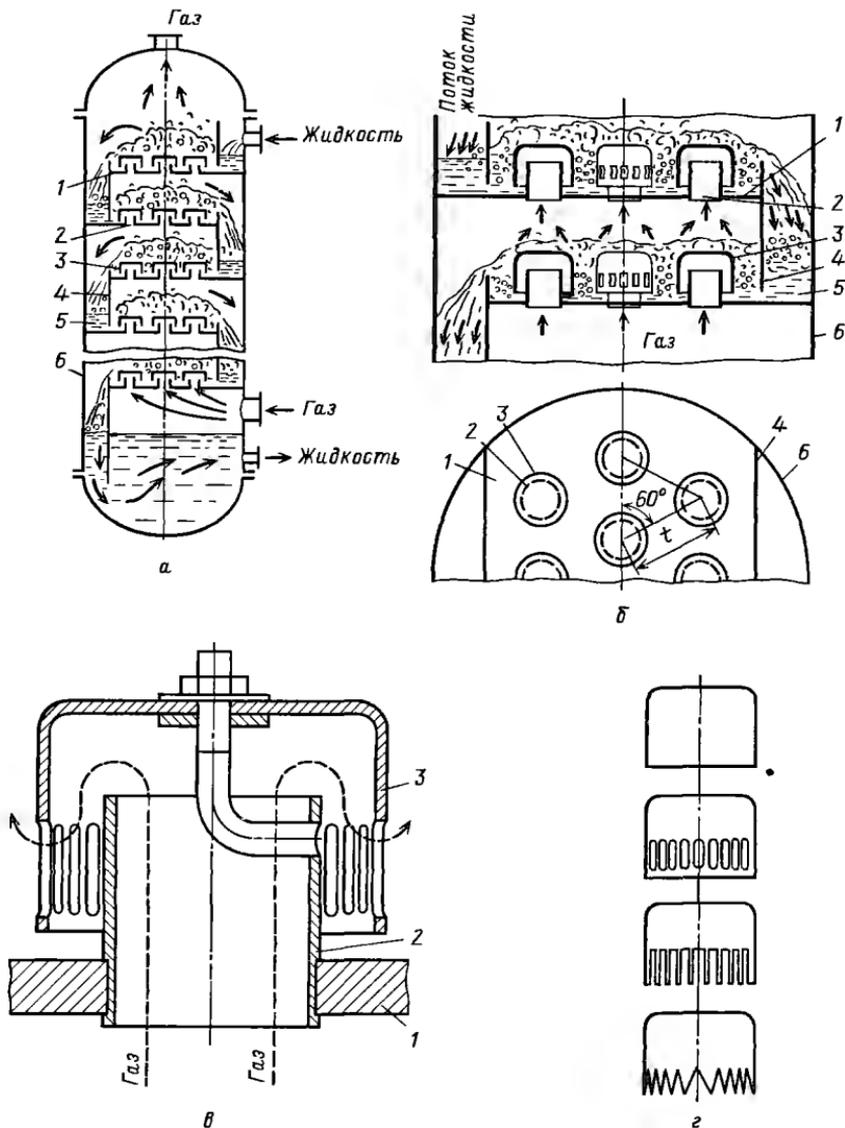


Рис. 16-17. Устройство колонны и колпачковых тарелок с капсульными колпачками: а – колонна с тарелками; б – две соседние тарелки; в – капсульный колпачок; г – формы капсульных колпачков; 1 – тарелки; 2 – газовые (паровые) патрубки; 3 – круглые колпачки; 4 – переточные перегородки (или трубы) с порогами; 5 – гидравлические затворы; б – корпус колонны

через прорези колпачков (в других абсорберах – через отверстия, щели и т. д.) – рис. 16-17, в – и затем попадает в слой жидкости на тарелке, высота которого регулируется в основном высотой сливного порога. При этом газ в жидкости распределяется в виде пузырьков и струй, образуя в ней слой пены, в которой происходят основные процессы массо- и теплопереноса. Эта пена нестабильна,

и при подходе ее к сливному устройству жидкость осветляется. Пройдя через все тарелки, газ уходит из верхней части аппарата.

Гидродинамические режимы работы тарелок. Основное влияние на эффективность тарелок любых конструкций оказывают гидродинамические условия их работы. Эти условия в значительной мере зависят от скорости газа и в существенно меньшей — от плотности орошения и физических свойств фаз. В зависимости от скорости газа различают три основных гидродинамических режима работы тарельчатых аппаратов: пузырьковый, пенный и струйный (или инжекционный). Эти режимы различаются структурой газожидкостного слоя на тарелке, которая в основном определяет его гидравлическое сопротивление, высоту и поверхность контакта на тарелке.

Пузырьковый (барботажный) режим возникает при небольших скоростях газа, когда в виде отдельных пузырьков газ движется через слой жидкости. Если при этом пузырьки газа не сливаются друг с другом, то гидродинамика такого движения (диаметр пузырьков, скорость их всплытия) может быть описана уравнениями, полученными для всплытия одиночного пузырька (см. разд. 6.11). Отметим, что поверхность контакта фаз в этом режиме невелика.

Пенный режим возникает при увеличении скорости газа, когда его пузырьки, выходящие из прорезей или отверстий, сливаются в струи, которые вследствие сопротивления барботажного слоя разрушаются (на некотором расстоянии от места истечения) с образованием большого числа мелких пузырьков. При этом на тарелке образуется газожидкостная система — пена, которая является нестабильной и разрушается мгновенно после прекращения подачи газа. Основной поверхностью контакта фаз в такой системе является поверхность пузырьков, а также струй газа и капель жидкости над газожидкостной системой, которые образуются при разрушении пузырьков газа в момент их выхода из барботажного слоя. Поверхность контакта фаз при пенном режиме наибольшая, поэтому пенный режим обычно является наиболее рациональным режимом работы тарельчатых абсорберов.

Струйный (инжекционный) режим возникает при дальнейшем увеличении скорости газа, когда увеличивается длина газовых струй и наступает такой режим, при котором они выходят из газожидкостного слоя не разрушаясь, но образуя значительное количество брызг — вследствие разрушения большого числа пузырьков газа. В этом режиме поверхность контакта фаз существенно меньше, чем в пенном.

Очевидно, что поверхность контакта фаз на тарелке должна зависеть от числа отверстий и прорезей, поскольку чем их больше, тем больше струек газа будет поступать в слой жидкости на тарелке. Например, в колоннах с колпачковыми тарелками на тарелке устанавливают значительное число колпачков, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга. При этом, как правило, колпачки имеют довольно много прорезей (см. рис. 16-

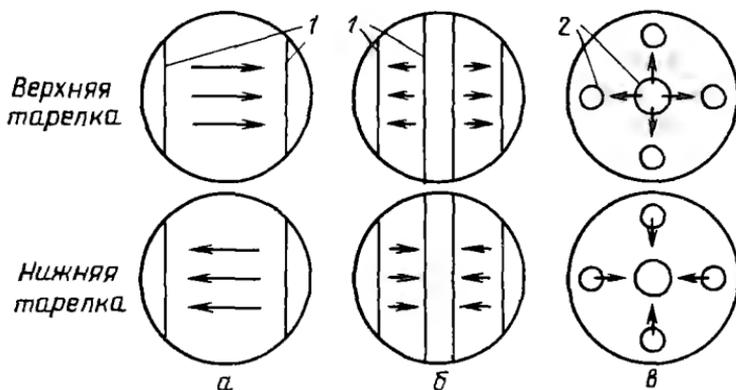


Рис. 16-18. Некоторые типы сливных устройств тарельчатых колонн:
a—однопоточное устройство со сливными перегородками 1, *б*—двухпоточное устройство со сливными перегородками 1; *в*—устройство для радиального направления жидкости с переливными трубами 2

17,2) для разбивания потока газа на небольшое число тонких газовых струек.

Для тарельчатых колонн со сливными устройствами характерна гидродинамическая неравномерность по длине тарелки, которая является следствием гидравлического сопротивления движению жидкости по длине тарелки. Эта неравномерность объясняется тем, что при движении жидкости по тарелке ее уровень повышается (например, из-за наличия колпачков или под действием перпендикулярного потока проходящего через жидкость газа), и по длине пути движения жидкости возникает гидравлический градиент. Такое явление приводит к неравномерному распределению газа по площади тарелки: большая часть газа движется через часть тарелки, прилегающую к сливному порогу, где уровень жидкости ниже, что становится особенно заметным на тарелках больших диаметров, когда величина гидравлического градиента значительна. Для снижения гидравлического градиента в аппаратах большого диаметра (от 1–2 м и выше) уменьшают путь прохождения жидкости (рис. 16-18, б)

Отметим, что колпачковые тарелки устойчиво работают при значительных изменениях нагрузок по газу и жидкости. Этот показатель очень важен при организации процесса в производственных условиях. Но недостатки колпачковых тарелок довольно существенны — они сложны по устройству, для их изготовления требуются большие затраты металла, они отличаются большим гидравлическим сопротивлением и малой предельно допустимой скоростью газа. Поэтому колонны с колпачковыми тарелками вытесняются более эффективными конструкциями тарельчатых аппаратов.

Ситчатые тарелки. Эти тарелки (рис. 16-19) имеют большое число отверстий диаметром 2–8 мм, через которые проходит газ в слой жидкости на тарелке. Уровень жидкости на тарелке 1 поддер-

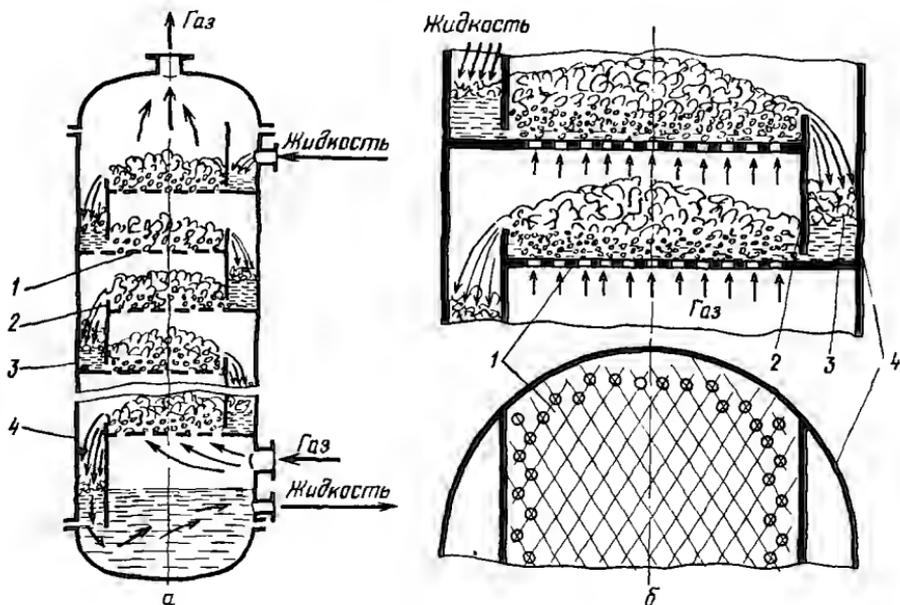


Рис. 16-19. Устройство колонны с ситчатыми переточными тарелками: а—колонна с тарелками; б—две соседние тарелки; 1—тарелки; 2—переточные перегородки или трубы с порогами; 3—гидравлические затворы; 4—корпус колонны

живается переливным устройством 2. При слишком малой скорости газа его давление не может удержать слой жидкости, соответствующий высоте перелива, и жидкость может просачиваться (или «проваливаться») через отверстия тарелки на нижерасположенную тарелку, что приводит к существенному снижению движущей силы процесса абсорбции. Поэтому газ должен двигаться с определенной скоростью и иметь давление, достаточное для того, чтобы преодолеть давление слоя жидкости на тарелке и предотвратить стекание жидкости через отверстия тарелки. Таким образом, ситчатые тарелки обладают более узким диапазоном работы по сравнению с колпачковыми.

К достоинствам ситчатых тарелок относятся простота их устройства, легкость монтажа и ремонта, сравнительно низкое гидравлическое сопротивление, достаточно высокая эффективность. Однако эти тарелки чувствительны к загрязнениям и осадкам, которые забивают их отверстия. Если происходит внезапное прекращение подачи газа или существенное снижение его давления, то с ситчатых тарелок сливается вся жидкость, и для возобновления нормальной работы аппарата необходимо вновь запускать колонну.

Клапанные тарелки. Принцип действия этих тарелок (рис. 16-20, а) состоит в том, что клапан 2, свободно лежащий над отверстием в тарелке 1, с изменением расхода газа увеличивает подъем и соответственно площадь зазора между клапаном и плоскостью тарелки для прохода газа. Поэтому скорость газа в этом зазоре,

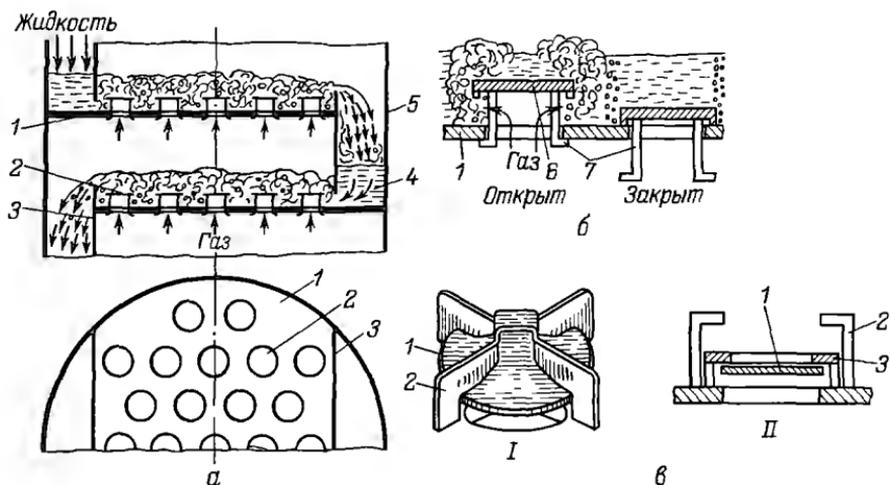


Рис. 16-20. Устройство клапанных тарелок:

a—две соседние тарелки с круглыми клапанами, *б*—принцип работы клапана; 1—тарелка; 2—клапан; 3—переточная перегородка с порогом, 4—гидравлический затвор; 5—корпус колонны; 6—диск клапана; 7—ограничители подъема клапана; *в*—круглые клапаны с верхним ограничителем (I) и с балластом (II): 1—дисковый клапан; 2—ограничитель; 3—балласт

а значит и во входе в слой жидкости на тарелке, остается приблизительно постоянной, что обеспечивает неизменно эффективную работу тарелки. Гидравлическое сопротивление тарелки при этом увеличивается незначительно. Высота подъема клапана определяется высотой ограничителя 7 (рис. 16-20, б) и обычно не превышает 6–8 мм. Диаметр отверстий под клапаном составляет 35–40 мм, а диаметр самого клапана 45–50 мм.

Разновидностью этих тарелок являются тарелки с *прямоугольными клапанами* (рис. 16-21 и 16-22). Принцип их действия аналогичен принципу действия тарелок с круглыми клапанами, основное же отличие заключается в том, что на тарелке с прямоугольными клапанами 2 часть кинетической энергии газа используется для ускорения скорости жидкости вдоль тарелки.

К достоинствам клапанных тарелок следует отнести прежде всего их гидродинамическую устойчивость и высокую эффективность в широком интервале изменения нагрузок по газу. К недостаткам этих тарелок относятся их повышенное гидравлическое сопротивление, обусловленное весом клапана, и усложненная конструкция тарелки.

Пластинчатые тарелки. В отличие от рассмотренных выше тарелок эти тарелки работают при однонаправленном движении фаз (рис. 16-23). На пластинчатой тарелке жидкость, движение которой показано на рисунке сплошными стрелками, поступает с вышележащей тарелки в гидравлический затвор 1 и через переливную перегородку 2 попадает на тарелку 3, состоящую из ряда наклонных пластин 4. Дойдя до первой щели, образованной наклонными

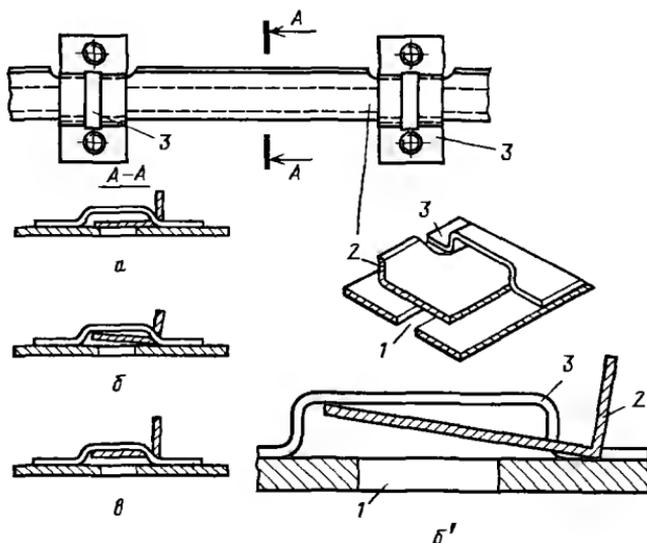


Рис. 16-21. Устройство прямоугольного клапана:

1 – прорези в тарелке; 2 – клапан (а – при малом; б, б' – при среднем; в – при большом расходе газа); 3 – ограничительные скобы

пластинами, жидкость встречается с газом (пунктирные стрелки), который с большой скоростью (20–30 м/с) проходит сквозь щели. При этом происходит частичное диспергирование жидкости газовым потоком и отбрасывание ее к следующей щели, где процесс взаимодействия фаз повторяется. Поэтому на такой тарелке жидкость с большой скоростью в основном в виде капель движется от переливной перегородки 2 к сливному карману 5. На пластинчатых тарелках нет необходимости в установке переливного порога у кармана 5, что уменьшает их гидравлическое сопротивление.

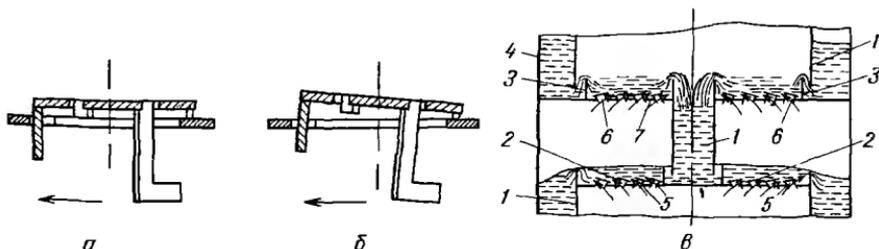


Рис. 16-22. Устройство и действие прямоточных клапанов:

а, б – клапан в закрытом и открытом по ходу жидкости состояниях (стрелками показано направление движения жидкости на тарелке); в – схема работы двух поточных клапанно-прямоточных тарелок при максимальных расходах газа: 1 – переливные перегородки; 2 – клапаны; 3 – затворные планки; 4 – корпус колонны; 5, 6 – отверстия в тарелках; 7 – основание тарелки

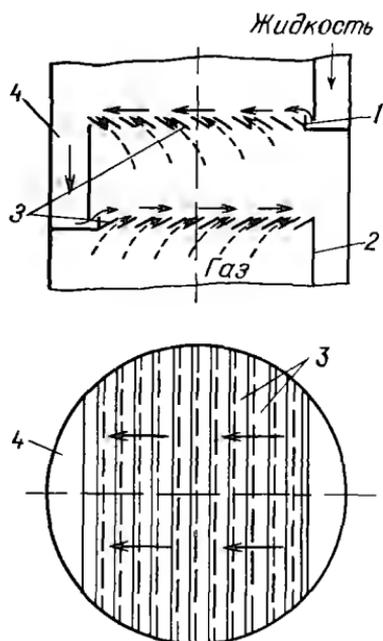
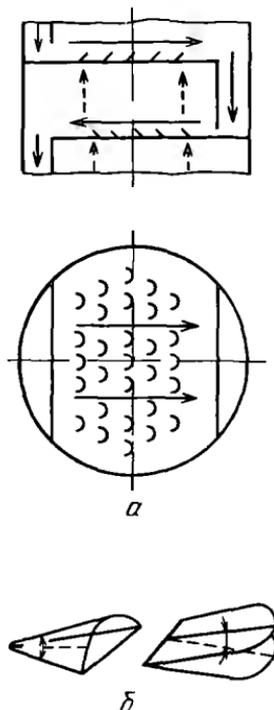


Рис. 16-23. Устройство пластинчатых тарелок:

1—гидравлический затвор, 2—переливная перегородка, 3—пластины, 4—сливной карман

Рис. 16-24. Устройство и действие чешуйчатых тарелок:

а—схема потоков газа (пунктир) и жидкости (сплошные стрелки) на тарелках, б—типы чешуек (арок)



Таким образом, пластинчатые тарелки работают в иных, чем на рассмотренных выше тарелках, гидродинамических условиях: жидкость на тарелке становится дисперсной фазой, а газ—сплошной. Такой гидродинамический режим может быть назван *капельным*; он позволяет создавать большие нагрузки по жидкости и газу в колоннах с пластинчатыми тарелками.

К достоинствам пластинчатых тарелок относятся достаточно низкое гидравлическое сопротивление, большие допустимые нагрузки по жидкости и газу, небольшой расход материала на их изготовление. Недостатками пластинчатых тарелок являются сложность подвода и отвода теплоты, невысокая эффективность при низких нагрузках по жидкости и др.

Разработаны другие конструкции тарелок с однонаправленным движением фаз, например *чешуйчатые* (рис. 16-24), принцип действия которых аналогичен работе пластинчатых тарелок.

Колонны с тарелками без сливных устройств. В тарелке без сливных устройств (рис. 16-25) газ и жидкость проходят через одни

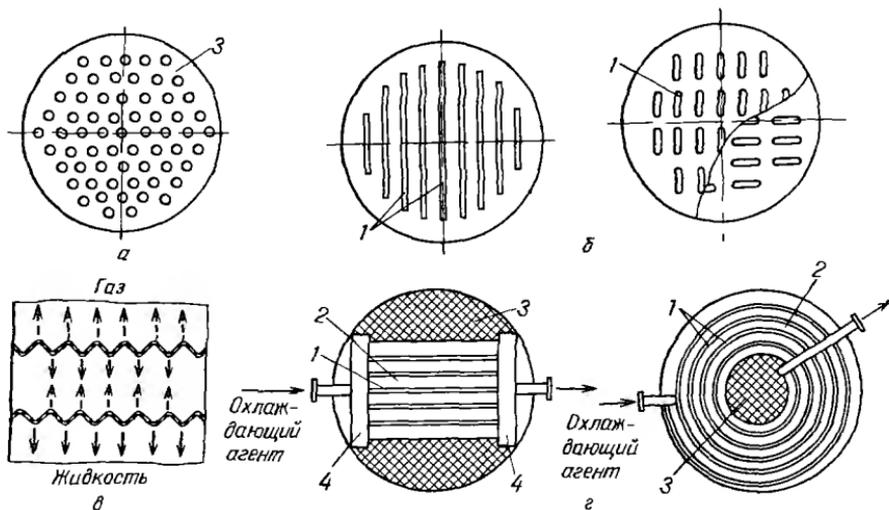


Рис. 16-26. Типы провальных тарелок:

а – дырчатая (в плане); б – решетчатые (в плане); в – волнистая (в продольном сечении); г – трубчатые (в плане); 1 – щели; 2 – трубы; 3 – перфорированный лист; 4 – коллекторы

шом свободном сечении тарелки и большом диаметре отверстия или размере щели гидравлическое сопротивление тарелки увеличивается монотонно, но при этом существенно возрастает брызгоунос.

Скорости газа, соответствующие началу работы провальных тарелок и их захлебыванию, можно определить по следующему уравнению:

$$Y = A \exp(-4X), \quad (16.23)$$

где

$$Y = [w^2 / (gd_s F_{св}^2)] (\rho_r / \rho_{ж}) \mu_{ж}^{0,16}; \quad X = (L' / G')^{1/4} (\rho_r / \rho_{ж})^{1/8},$$

здесь d_s – эквивалентный диаметр отверстия или щели, м; $F_{св}$ – площадь свободного сечения тарелки, m^2/m^2 [остальные величины ясны из уравнения (16.21)].

Дырчатые тарелки (см. рис. 16-26, а) аналогичны по конструкции ситчатым тарелкам, но отличаются от них отсутствием сливных устройств. Диаметр отверстий в этих тарелках обычно

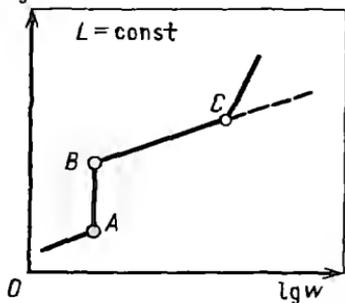


Рис. 16-27. Зависимость гидравлического сопротивления провальной тарелки от скорости газа в колонне

4–10 мм, иногда до 15–20 мм, что позволяет существенно увеличить нагрузки по жидкости и газу при незначительном гидравлическом сопротивлении. Суммарная площадь свободного сечения $F_{св} = 10 \div 15\%$, а в тарелках с $d_3 = 20 \div 25$ мм эта величина может быть существенно большей. В таком случае диапазон устойчивой работы тарелок незначителен. Величина A в уравнении (16.23) для нижнего предела работы тарелок составляет 2,95, для верхнего – 10.

Решетчатые тарелки имеют, как правило, выштампованные щели шириной 3–8 мм (см. рис. 16-26, б). Величины A в уравнении (16.23) для нижнего и верхнего пределов их работы такие же, как для дырчатых тарелок.

Волнистые тарелки изготавливают гофрированием металлических листов с отверстиями (см. рис. 16-26, в). В этих тарелках слив жидкости в основном происходит через отверстия в нижних изгибах тарелки, а газ проходит в основном через ее верхние изгибы. Такое устройство провальных тарелок увеличивает интервал их устойчивой работы, однако они сложнее в изготовлении и монтаже, чем дырчатые и решетчатые тарелки.

Трубчатые тарелки обычно изготавливают в виде решетки из ряда параллельных труб (см. рис. 16-26, г), присоединенных к коллектору. Эти тарелки целесообразно применять при необходимости подвода теплоты к жидкости или ее отвода. Для нижнего предела работы трубчатых тарелок величина $A = 4$, для верхнего $A = 16$. К недостаткам трубчатых тарелок следует отнести сложность изготовления и монтажа, большой расход металла.

Поскольку дырчатые и решетчатые тарелки просты по устройству и монтажу, обладают низким гидравлическим сопротивлением и другими достоинствами, то они более широко применяются в промышленности по сравнению с другими провальными тарелками.

16.5.4. Распыливающие абсорберы

В распыливающих абсорберах контакт между фазами достигается распыливанием или разбрызгиванием жидкости в газовом потоке. Эти абсорберы подразделяют на следующие группы: 1) полые (форсуночные) распыливающие абсорберы, в которых жидкость распыляется на капли форсунками; 2) скоростные прямоточные распыливающие абсорберы, в которых распыление жидкости осуществляется за счет кинетической энергии газового потока; 3) механические распыливающие абсорберы, в которых жидкость распыляется вращающимися деталями.

Полые распыливающие абсорберы (рис. 16-28) представляют собой полые колонны. В этих абсорберах газ движется снизу вверх, а жидкость подается через расположенные в верхней части колонны 1 форсунки 2 с направлением факела распыла обычно сверху вниз. Эффективность таких абсорберов невысока, что обусловлено перемешиванием газа по высоте колонны и плохим запол-

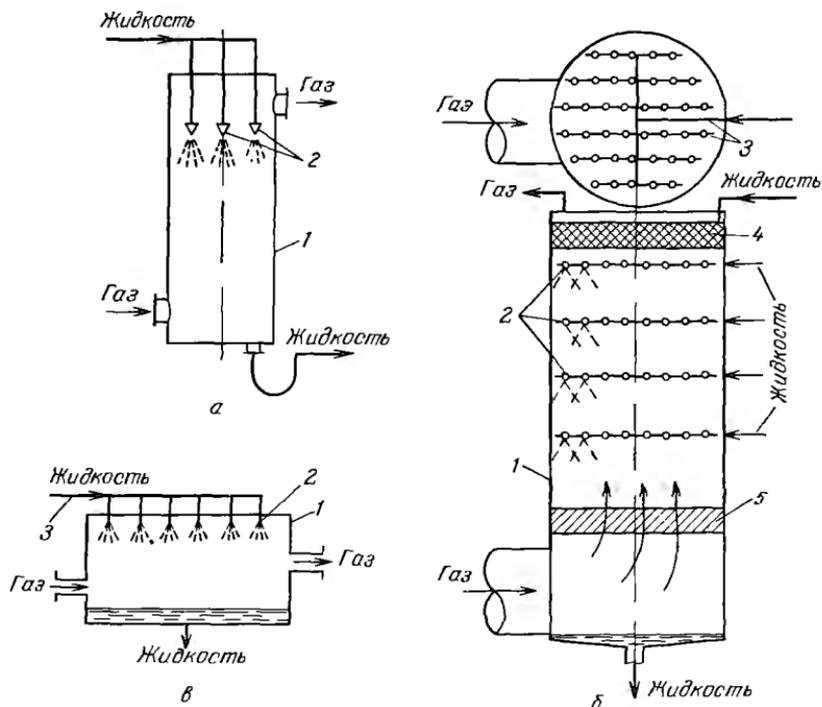


Рис. 16-28. Устройство полых распыливающих абсорберов:

а—вертикального с верхним распылом жидкости; б—вертикального с распылом жидкости по высоте аппарата, в—горизонтального с перекрестным током; 1—корпуса; 2—форсунки, 3—коллектор орошающей жидкости; 4—брызгоотбойник; 5—газораспределительная решетка

нением ее сечения факелом распыленной жидкости. В результате объемный коэффициент массопередачи и число единиц переноса в этих аппаратах невелики. Поэтому распылительные форсунки в полых абсорберах часто устанавливают на нескольких уровнях.

Полые распыливающие абсорберы отличаются простотой устройства, низкой стоимостью, малым гидравлическим сопротивлением, их можно применять для обработки сильно загрязненных газов.

К недостаткам полых распыливающих абсорберов, помимо их низкой эффективности, относятся также низкие скорости газа (до 1 м/с) во избежание уноса, неудовлетворительная их работа при малых плотностях орошения, достаточно высокий расход энергии на распыление жидкости. Распыливающие полые абсорберы целесообразно применять для улавливания хорошо растворимых газов.

Скоростные прямоточные распыливающие абсорберы отличаются тем, что в случае прямотока процесс можно проводить при высоких скоростях газа (до 20–30 м/с и выше), причем вся жидкость уносится с газом и отделяется от него в сепарационном пространстве 4. К этому типу аппаратов относит-

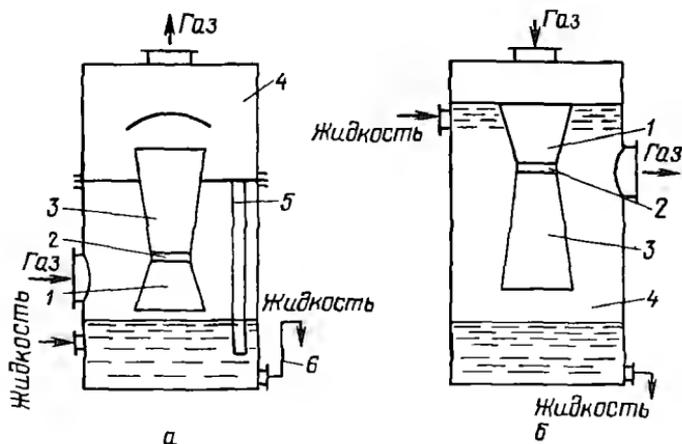


Рис. 16-29. Устройство бесфорсуночного абсорбера Вентури:

a—с эжекцией жидкости; *б*—с пленочным орошением; 1—конфузоры; 2—горловины; 3—диффузоры; 4—сепараторы; 5—циркуляционная труба; 6—гидравлический затвор

ся абсорбер Вентури (рис. 16-29), основной частью которого является труба Вентури (см. разд. 6.12). Жидкость поступает в конфузор 1, течет в виде пленки и в горловине 2 распыляется газовым потоком. Затем жидкость газовым потоком выносятся в диффузор 3, в кото-

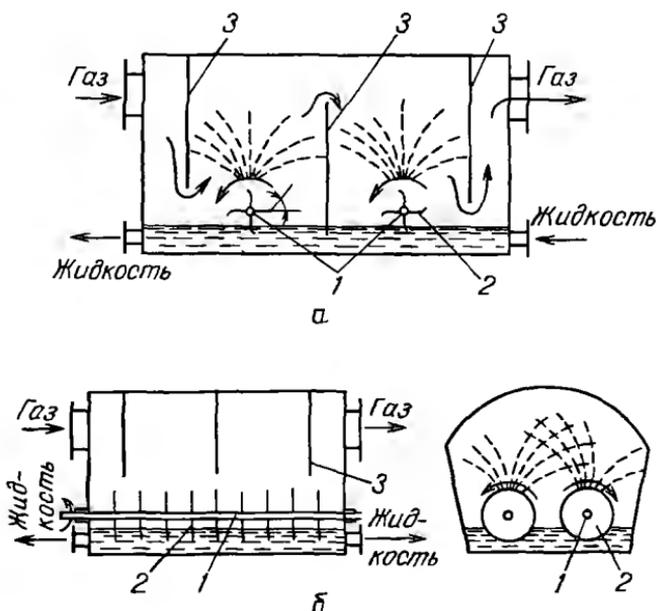


Рис. 16-30. Распыливающие абсорберы:

a—с разбрызгиванием жидкости валками лопастного типа; *б*—с разбрызгиванием жидкости дисками; 1—валы; 2—разбрызгиватели; 3—перегородки

ром скорость газа снижается и его кинетическая энергия переходит в энергию давления с минимальными потерями. Отделение капель от газа происходит в сепараторе 4.

Механические распыливающие абсорберы. В этих абсорберах разбрызгивание жидкости производится с помощью вращающихся устройств, т.е. с подводом внешней энергии для развития поверхности фазового контакта. На рис. 16-30 представлен такой абсорбер, в котором разбрызгивание жидкости осуществляется с помощью лопастей (рис. 16-30, а) или дисков (рис. 16-30, б), закрепленных на горизонтальных валах 1. Разбрызгивающие элементы 2 устанавливаются так, что газ движется перпендикулярно или параллельно осям их валов.

По сравнению с абсорберами других типов механические абсорберы более компактны и эффективны, но они значительно сложнее по конструкции и требуют больших затрат энергии для проведения процесса. Поэтому механические распыливающие абсорберы целесообразно применять в тех случаях, когда распыление с помощью форсунок или газом, взаимодействующим с жидкостью, по каким-либо причинам не представляется возможным.

В заключение раздела по устройству и принципу действия абсорбционной аппаратуры следует подчеркнуть, что большинство рассмотренных выше аппаратов используется и для проведения других процессов массопереноса, прежде всего для ректификации и жидкостной экстракции (см. гл. 17-18).

16.6. СРАВНЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ

В предыдущем разделе было рассмотрено достаточно большое число различных по устройству и принципу действия абсорберов, дана их характеристика. В технике таких аппаратов, конечно же, намного больше, что затрудняет выбор наиболее рационального абсорбера для каждого конкретного случая. Условия проведения процесса и требования, предъявляемые к абсорберам в разных производствах, существенно различаются. Поэтому не представляется возможным рекомендовать какой-либо один абсорбер, который был бы для всех случаев лучшим. В принципе, оптимальным аппаратом для проведения конкретного процесса является тот, для которого технико-экономические показатели являются наиболее высокими. При этом расходы на 1 т продукции (для процесса абсорбции – стоимость переработки 1 м³ газа) должны быть наименьшими.

Для того чтобы приступить к технико-экономическому расчету, предварительно нужно выбрать наиболее вероятные типы аппаратов, с помощью которых можно успешно решить данную конкретную задачу. Опытный технолог или проектировщик эту задачу может решить интуитивно, основываясь на накопленном им большом практическом опыте. Для того чтобы более целенаправленно решать подобную проблему, в табл. 16.2 рассматриваются основ-

ные условия проведения процесса и соответствие того или иного абсорбера этим условиям.

При анализе результатов, получаемых с помощью данных о соответствии абсорберов основным показателям (условиям) процесса, следует помнить, что приведенную в табл. 16.2 оценку абсорберов нужно рассматривать как ориентировочную, помогающую технологу выбрать несколько аппаратов для последующего технико-экономического расчета и выбора окончательного – оптимального – варианта. Предварительно намеченные к технико-экономическому расчету абсорберы следует сравнить друг с другом в отношении простоты изготовления, расхода металла и других материалов, стоимости, удобства в эксплуатации и т. д.

16.7. РАСЧЕТ АБСОРБЕРОВ

После того как выбран тип абсорбера, приступают к его расчету. Обычно при расчете абсорберов заданы расход газа, его начальная и конечная концентрации, начальная концентрация абсорбента. В этом случае основными определяемыми величинами являются расход абсорбента L , диаметр D и высота H абсорбера, его гидравлическое сопротивление ΔP .

Расход абсорбента. Количество поглотителя L на проведение процесса абсорбции определяют по уравнению материального баланса (16.10), в котором незаданной величиной является значение его конечной концентрации X_k . Выбор величины X_k при оптимальном удельном расходе абсорбента рассмотрен в разд. 16.2.

Диаметр абсорберов. Расчет диаметра D абсорбера производится по уравнению расхода, написанного относительно величины D (см. уравнение 15.33):

$$D = [4Q/(\pi w_0)]^{0.5}, \quad (16.24)$$

где Q – объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$; w_0 – фиктивная скорость газа, т. е. скорость газа, отнесенная к полному сечению абсорбера, $\text{м}/\text{с}$.

Для определения величины w_0 обычно предварительно рассчитывают предельную скорость газа для данных условий, т. е. скорость захлебывания, и затем задаются скоростью w_0 в долях от скорости захлебывания.

Высота абсорберов. Следует отметить, что обычно поверхность контакта в колонных аппаратах трудноопределима. При непрерывном контакте фаз (плочные и насадочные абсорберы) высоту H абсорбера находят с помощью уравнения массопередачи, выраженного через объемный или поверхностный коэффициенты массопередачи. С учетом величины поверхности смоченной насадки (см. разд. 16.5.2), которую приравнивают к поверхности массопередачи,

$$H = M / (K_y a S \Delta y_{cp} \psi) \quad (16.25)$$

или

$$H = M / (K_x a \psi S \Delta x_{cp}). \quad (16.25a)$$

Таблица 16.2. Данные* для выбора абсорбера

| Показатель | Пленочные абсорберы | | | Насадочные абсорберы | | Тарельчатые абсорберы | | | Распыливающие абсорберы | | | |
|---|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|------------------------|--------------|
| | трубчатые | с листовой насадкой | с восходящим прямотоком | с насадкой внавал | с регулярной насадкой | с затопленной насадкой | с колпачковыми тарелками | с ситчатыми тарелками | с провальными тарелками | форсуночные | скоростные прямоточные | механические |
| Возможность осуществления противотока в одной ступени | + | + | - | + | + | + | - | - | - | × | - | - |
| Возможность достижения в одном аппарате ЧЭП или ЧТТ: | | | | | | | | | | | | |
| ≤ 2 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 2-5 | + | + | × | + | + | + | + | + | + | × | × | × |
| 5-10 | - | + | × | + | + | + | + | + | + | - | - | - |
| > 10 | - | + | - | × | × | + | + | + | + | - | - | - |
| Возможность работы с отношением $V_{\text{ж}}/V_{\text{г}}$: | | | | | | | | | | | | |
| < 0,001 | - | - | + | - | - | + | + | + | + | - | - | + |
| 0,001-0,005 | + | + | - | × | + | + | + | + | + | - | + | + |
| 0,005-0,02 | + | + | - | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| > 0,02 | - | - | - | + | + | × | - | × | × | + | - | + |

| | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Осуществимость внутреннего отвода теплоты | + | - | + | - | - | - | + | + | + | - | - | - |
| Низкое гидравлическое сопротивление | + | + | - | × | + | - | - | - | - | + | - | + |
| Возможность широкого изменения нагрузок по газу и жидкости | + | + | × | + | + | × | + | × | - | × | - | + |
| Большое время пребывания жидкости | - | - | - | + | × | + | + | × | - | - | - | + |
| Возможность работы при наличии загрязнений | × | × | - | - | × | - | + | + | + | × | × | - |
| Количество перерабатываемого газа, м ³ /ч: | | | | | | | | | | | | |
| < 1000 | + | + | + | + | × | + | + | + | + | × | + | + |
| 1000–10 000 | + | + | + | + | + | × | + | + | + | + | + | + |
| 10 000–100 000 | × | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + | × |
| Простота конструкции | × | × | - | + | + | × | - | × | + | + | + | - |
| Возможность работы в агрессивных средах | × | × | × | + | + | + | × | × | × | + | + | × |

* Условные обозначения: + — соответствие требованию; × — частичное соответствие; — — несоответствие требованию ($V_{ж}$ и $V_{г}$ — объемные расходы жидкости и газа).

Высоту H абсорбера можно также определить с помощью числа единиц переноса. В этом случае ее находят как произведение ВЕП на число единиц переноса n_{0y} или n_{0x} :

$$H = h_{0y}n_{0y} \quad \text{или} \quad H = h_{0x}n_{0x}.$$

Высоту аппарата со ступенчатым контактом фаз (тарельчатые абсорберы) можно определять с помощью объемного коэффициента массопередачи, который относят к единице объема газожидкостной смеси на тарелке, или коэффициента массопередачи, отнесенного к единице рабочей площади тарелки. С помощью этих коэффициентов по уравнению массопередачи (15.41) или (15.70) находят общий объем газожидкостной смеси или общую площадь тарелок для проведения данного процесса. Зная объем газожидкостной смеси на одной тарелке, определяют число тарелок в абсорбере. Высоту ступенчатого абсорбера можно определить также методом теоретической ступени (теоретической тарелки) и к.п.д. колонны или методом построения кинетической кривой (см. разд. 15.7).

Гидравлическое сопротивление абсорберов. Величина гидравлического сопротивления ΔP абсорберов зависит от гидродинамических режимов, которые в основном определяются скоростью газа, и от конструктивных особенностей аппарата. Оптимальную скорость в абсорбере можно определить только технико-экономическим расчетом с учетом влияния скорости газа как на гидравлическое сопротивление, так и на диаметр и высоту аппарата.

При проведении абсорбции под повышенным давлением потери напора на преодоление гидравлического сопротивления абсорбера составляют небольшую долю от общего давления в аппарате и поэтому не оказывают существенного влияния на экономические показатели абсорбционной установки. В этом случае целесообразно использовать скорости газа в абсорбере, близкие к предельным, т. е. близкие к скоростям захлебывания. В абсорберах, работающих при атмосферном или более низком давлении, следует принимать более низкие скорости газа, чтобы снизить затраты электроэнергии для перемещения газа через абсорбер. Отметим, что более существенной экономии на капитальных вложениях можно достичь при повышенных скоростях газа — за счет уменьшения диаметра колонны, хотя при этом ее высота несколько увеличивается.

16.7.1. Расчет пленочных абсорберов

Для трубчатых аппаратов предельную скорость газа (скорость захлебывания) w_3 определяют по следующему уравнению:

$$\lg \{ [w_3^2 \rho_r / (gd_s \rho_x)] \mu_x^{0.16} = A - 1,75 (L'/G')^{1/4} (\rho_r / \rho_x)^{1/8}, \quad (16.26)$$

которое по структуре аналогично уравнению (16.21) для определения скорости в насадочных колоннах, отличаясь только величиной A . В уравнении (16.26)

$$A = 0,47 + 1,5 \lg (d_s / 0,025).$$

По принятой величине скорости w газа в трубах находят суммарную площадь их поперечного сечения:

$$S = Q/w,$$

после чего, задаваясь внутренним диаметром d труб (в пределах 0,02 – 0,05 м), определяют их число:

$$n = S/(0,785d^2).$$

Принимая шаг труб $t = (1,25 \div 1,5)d_n$ (где d_n – наружный диаметр труб), определяют [см. уравнение (13.1)] диаметр абсорбера

$$D = t(b - 1) + 4d_n,$$

где $b = (2a_1 - 1)$ – число труб, размещенных на диагонали наибольшего шестиугольника при шахматном расположении труб; a_1 – число труб на стороне наибольшего шестиугольника.

Высота труб в трубчатом абсорбере

$$H = F_{\text{тр}}/(m\pi d),$$

где $F_{\text{тр}}$ – внутренняя поверхность всех труб.

При допущении, что поверхность контакта фаз $F = F_{\text{тр}}$,

$$F = m\pi dH.$$

С учетом того, что $F = M/(K_y \Delta y_{\text{ср}})$, получим

$$H = M/(m\pi d K_y \Delta y_{\text{ср}}). \quad (16.27)$$

В уравнение (16.27) входит коэффициент массопередачи K_y (или K_x), для определения которого нужно знать значения коэффициентов массоотдачи в газовой β_r и жидкой β_x фазах. Коэффициент массоотдачи в газовой фазе [по аналогии с полученными ранее уравнениями (11.44) – (11.45) для расчета коэффициентов теплоотдачи] можно определить по следующему уравнению:

$$\text{Nu}'_r = (\lambda/8) \text{Re}_r (\text{Pr}'_r)^{1/3}, \quad (16.28)$$

а значение β_x – по уравнению:

$$\text{Nu}'_x = B \text{Re}_x^m (\text{Pr}'_x)^{0,5} (\delta_{\text{пр}}/H)^p. \quad (16.29)$$

В уравнениях (16.28) и (16.29): $\text{Nu}'_r = \beta_r d_s/D_r$ – диффузионный критерий Нуссельта [$d_s = \pi d \delta / (\pi d) = 4\delta$ – эквивалентный диаметр пленки; D_r – коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе]; $\text{Pr}'_r = \mu_r/(\rho_r D_r)$ – диффузионный критерий Прандтля; $\text{Nu}'_x = \beta_x \delta_{\text{пр}}/D_x$ – диффузионный критерий Нуссельта для жидкой пленки; $\text{Re}_x = w_{x,\text{ср}} d_s \rho_x / \mu_x$ – критерий Рейнольдса для жидкой пленки ($w_{x,\text{ср}}$ – средняя скорость движения жидкой пленки – см. гл. 6); $\text{Pr}'_x = \mu_x/(\rho_x D_x)$ – диффузионный критерий Прандтля для жидкости (D_x – коэффициент молекулярной диффузии в жидкой фазе); $\delta_{\text{пр}} = [\mu_x^2/(\rho_x^2 g)]^{1/3}$ – приведенная толщина пленки (см. разд. 6.10)

Значения B , m и p для различных режимов движения пленки представлены ниже:

| Режим движения | B | m | p |
|----------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| $\text{Re}_x < 300$ | 0,888 | 0,45 | 0,5 |
| $300 < \text{Re}_x < 1600$ | $1,21 \cdot 10^6 \cdot 0,909^p$ | $(p/3) - 2,18$ | $(3,2 - \lg \text{Re}_x)/1,47$ |
| $\text{Re}_x > 1600$ | $7,7 \cdot 10^{-5}$ | 1,0 | 0 |

Гидравлическое сопротивление ΔP пленочных абсорберов определяют по уравнению, аналогичному уравнению (6.24):

$$\Delta P = \lambda (H/d_3) (w_{отн}^2 \rho_r / 2),$$

где $w_{отн} = w + w_{ж.сп}$ — относительная скорость газа (при противотоке); λ — коэффициент трения.

Коэффициент трения рассчитывают по уравнениям: при $Re_r < < Re_{г.кр}$

$$\lambda = 86/Re_r, \quad (16.30)$$

при $Re_r > Re_{г.кр}$

$$\lambda = [0,11 + 0,9(w_{ж.сп} \mu_{ж}/G)^{2/3}] / Re_r^{0,16}, \quad (16.30a)$$

где $Re_r = w_{отн} d_3 \rho_r / \mu_r$ — критерий Рейнольдса для газа; $Re_{г.кр}$ — критическое значение критерия Рейнольдса с учетом влияния на режимы движения газового потока скорости движения и физических свойств жидкой пленки; σ — поверхностное натяжение жидкости.

Значение $Re_{г.кр}$ определяется зависимостью

$$Re_{г.кр} = \left[\frac{86}{0,11 + 0,9(w_{ж.кр} \mu_{ж}/\sigma)^{2/3}} \right]^{1,19}. \quad (16.31)$$

16.7.2. Расчет насадочных абсорберов

Диаметр абсорбера. Его рассчитывают по уравнению (16.24), причем фиктивную скорость газа w_0 принимают с учетом рассчитанной по уравнению (16.21) скорости захлебывания w_3 . При этом определение диаметра абсорбера необходимо увязывать со смачиваемостью насадки абсорбентом. Связь плотности орошения, от которой существенно зависит полнота смачиваемости насадки, с диаметром абсорбера и расходом абсорбента выражается уравнением

$$U = L_0 / 0,785D^2, \quad (16.32)$$

где U — плотность орошения, $m^3/(m^2 \cdot c)$; L_0 — объемный расход абсорбента, m^3/c .

С помощью полученной величины U определяют значение коэффициента смачиваемости ψ по уравнению

$$\psi = 1 - A \exp(-m), \quad (16.33)$$

где $m = C Re_{ж}^n = C [4U \rho_{ж} / (a \mu_{ж})]$; n — показатель степени; величины A , C и n приводятся в литературе* (например, для колец Рашига размерами 15–35 мм $A = 1,02$, $C = 0,16$, $n = 0,4$).

По уравнению (16.33), зная удельную поверхность насадки a , определяют ее удельную смоченную поверхность $a_{см}$. Если при данном значении U величина ψ близка к единице, то на этом расчет диаметра абсорбера можно считать законченным. Если же ψ заметно меньше единицы, то смачиваемость насадки следует признать неудовлетворительной, и тогда необходимо либо повысить U с по-

* См., например: Рамм В. М. Абсорбция газов. 2-е изд. М.: Химия, 1976. 655 с.

следующим пересчетом скорости газа, либо заменить данную насадку на насадку больших размеров. Последнее позволяет увеличить допустимую скорость газа и уменьшить площадь сечения колонны, что при одном и том же расходе абсорбента приводит к повышению плотности орошения.

Высота абсорбера. Высоту слоя насадки можно определить, например, по уравнению (16.25) или (16.25а). При этом коэффициенты массоотдачи в газовой β_r и жидкой $\beta_{ж}$ фазах для расчета коэффициентов массопередачи K_y и K_x находят по частным критериальным уравнениям. Например, для насадок, загруженных внавал, коэффициент массоотдачи β_r можно определить по уравнению

$$Nu'_r = 0,407 Re_r^{0,655} (Pr'_r)^{1/3}. \quad (16.34)$$

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе для кольцевой насадки определяют по следующему уравнению:

$$Nu'_ж = 0,0021 Re_{ж}^{0,75} (Pr'_{ж})^{0,5}. \quad (16.35)$$

В уравнениях (16.34) и (16.35) в критериях $Nu'_r = \beta_r d_3 / D_r$ и $Re_r = w_0 d_3 \rho_r / \mu_r$ за определяющий геометрический размер принят эквивалентный диаметр насадки $d_3 = 4\epsilon/a$; в критерии $Nu'_{ж} = \beta_{ж} \delta_{пр} / D_{ж}$ $\delta_{пр}$ — приведенная толщина пленки (см. разд. 6.10).

Высоту насадки можно также рассчитать с помощью ВЕП или высоты насадки, эквивалентной теоретической ступени. Вопрос выбора метода расчета высоты насадки зависит прежде всего от того, для какого метода имеется больше данных для расчета.

После того как высота насадки рассчитана, для определения высоты абсорбера следует провести ее секционирование, а также выбрать высоту наднасадочной (от верхнего уровня насадки до крышки) и поднасадочной (от нижней решетки под насадку до днища колонны) частей абсорбера.

Гидравлическое сопротивление абсорберов. При расчете гидравлического сопротивления абсорбера предварительно определяют сопротивление сухой насадки ΔP по известному выражению

$$\Delta P_{сyx} = \lambda (H/d_3) (w^2 \rho_r / 2), \quad (16.36)$$

где λ — коэффициент сопротивления, учитывающий суммарные потери давления на трение и местные сопротивления насадки; $d_3 = 4\epsilon/a$ — эквивалентный диаметр насадки.

Значения λ обычно определяют по эмпирическим уравнениям. Например, для кольцевой насадки, загруженной внавал, коэффициент сопротивления определяют по следующим зависимостям:

при $Re_r < 40$ (ламинарный режим)

$$\lambda = 40 / Re_r, \quad (16.37)$$

при $Re_r > 40$ (турбулентный режим)

$$\lambda = 16 / Re_r^{0,2}, \quad (16.38)$$

где $Re_r = w d_3 \rho_r / \mu_r$ — критерий Рейнольдса для газа.

Гидравлическое сопротивление орошаемой насадки $\Delta P_{ор}$ больше сопротивления сухой насадки (вследствие сужения каналов между элементами насадочных тел при их смачивании и увеличения при этом скорости газа). Расчет гидравлического сопротивления орошаемой насадки является достаточно приближенным, поскольку зависит от способа загрузки насадки, возможной неоднородности ее элементов и т. п.

При работе колонны в пленочном режиме гидравлическое сопротивление орошаемой насадки можно определить приближенно по следующему эмпирическому уравнению:

$$\Delta P_{ор} = 10^{bU} \Delta P_{сух}, \quad (16.39)$$

где b — опытный коэффициент, значение которого можно найти в справочной литературе; например для насадки $25 \times 25 \times 3$ мм при $U = (0,5 \div 36,5) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ значение $b = 51,2$.

16.7.3. Расчет тарельчатых абсорберов

Диаметр колонны. Его определяют с учетом гидродинамических режимов на тарелке и, как правило, допустимой скорости газа в аппарате. При этом диаметр абсорбера рассчитывают по уравнению (16.24).

Высота абсорберов. При расчете высоты тарельчатой части абсорбера (т. е. расстояния между верхней и нижней тарелками) по уравнению массопередачи коэффициенты массопередачи определяют по уравнению аддитивности фазовых сопротивлений (см. гл. 15). Следует отметить, что эти коэффициенты K_y и K_x отнесены к поверхности массопередачи, которую в тарельчатых колоннах можно достаточно приближенно определить, как правило, для первого гидродинамического режима — барботажного при скоростях газа, не превышающих скорость свободного всплывания пузырьков.

Расчет поверхности контакта фаз для этого режима, который в тарельчатых абсорберах используется нечасто, рассмотрен в гл. 6. Обычно в тарельчатых колоннах скорость газа значительно выше скорости всплывания одиночного пузырька, что существенно изменяет гидродинамический режим работы тарелок и затрудняет определение поверхности контакта фаз на тарелке.

Поскольку поверхность контакта фаз на тарелках трудноопределима, коэффициенты массопередачи часто относят к сечению f_T тарелки или к объему пены $V_{п} = h_{п} f_T$ на тарелке (где $h_{п}$ — высота пены на тарелке). Тогда число единиц переноса на тарелку (n_T или $n_{ж}$) можно записать следующим образом:

для газовой фазы

$$n_T = \beta_{Tf_T} f_T / G; \quad (16.40)$$

для жидкой фазы

$$n_{ж} = \beta_{жf_T} f_T / L. \quad (16.41)$$

Коэффициенты массоотдачи β_{Tf_T} и $\beta_{жf_T}$, отнесенные к единице рабочей площади f_T тарелки, связаны с поверхностными коэффици-

ентами массоотдачи β_r и $\beta_{\text{ж}}$ следующими соотношениями:
для газовой фазы

$$\beta_{r,f} = \beta_{rv} h_n = \beta_r a h_n; \quad (16.42)$$

для жидкой фазы

$$\beta_{\text{ж},f} = \beta_{\text{ж}v} h_n = \beta_{\text{ж}} a h_n. \quad (16.43)$$

Для колпачковых тарелок число единиц переноса в газовой фазе определяют по уравнению

$$n_r(\text{Pr})^{0.5} = 0,776 + 4,63h_{\text{пер}} - 0,238w_r^{0.5} + 0,0292q, \quad (16.44)$$

где $h_{\text{пер}}$ – высота переливной перегородки, м; q – расход жидкости, отнесенный к периметру сливной перегородки, $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$.

Для этих же тарелок число единиц переноса в жидкой фазе $n_{\text{ж}}$ имеет следующий вид:

$$n_{\text{ж}} = 3050D_{\text{ж}}^{0.5}(68h_{\text{пер}} + 1)\tau_{\text{ж}}, \quad (16.45)$$

где τ – средняя продолжительность контакта фаз (в с), которую определяют по уравнению

$$\tau_{\text{ж}} = l_r h_n / g_{\text{ср}},$$

где l_r – длина пути жидкости, т. е. расстояние между сливными перегородками, м; $g_{\text{ср}}$ – линейная плотность орошения, отнесенная к средней ширине тарелки, $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{с})$.

Предложено обобщенное уравнение для определения коэффициентов массоотдачи для различных конструкций тарелок (провальных, ситчатых, клапанных и др.):

$$\text{Nu}' = A \text{Pe}^{0.5} \text{Гс} [\mu_r / (\mu_{\text{ж}} + \mu_r)]^{0.5}, \quad (16.46)$$

при этом для газовой фазы

$$\text{Nu}'_r = \beta_{r,f} l / (F_{\text{сн}} D_r); \quad \text{Pe}'_r = w / (\epsilon D_r);$$

для жидкой фазы

$$\text{Nu}'_{\text{ж}} = \beta_{\text{ж},f} l / D_{\text{ж}}; \quad \text{Pe}'_{\text{ж}} = U / [(1 - \epsilon) D_{\text{ж}}],$$

где A – коэффициент; $\text{Гс} = \Delta P / (\rho_{\text{ж}} g l)$ – критерий гидравлического сопротивления, характеризующий относительную величину удельной поверхности массопередачи на тарелке; $\Delta P = \rho_{\text{ж}} g h_0$ – гидравлическое сопротивление газожидкостного слоя на тарелке, Па; h_0 – высота слоя светлой (неаэрированной) жидкости на тарелке; Pe'_r и $\text{Pe}'_{\text{ж}}$ – диффузионные критерии Пекле для газовой и жидкой фаз; l – характерный линейный размер, равный среднему диаметру пузырька или газовой струи в барботажном слое, м; ϵ – газосодержание барботажного слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

В интенсивных гидродинамических режимах характерный линейный размер l становится практически постоянной величиной, мало зависящей от скоростей фаз и их физических свойств. Поэтому критериальные уравнения массоотдачи для газовой и жидкой фаз на основе уравнения (16.46) целесообразно привести к удобному для расчетов виду:

$$\beta_{r,f} = 6,24 \cdot 10^5 F_{\text{сн}} D_r^{0.5} (w/\epsilon)^{0.5} h_0 \times [\mu_r / (\mu_{\text{ж}} + \mu_r)]^{0.5} \quad (16.47)$$

и

$$\beta_{\text{ж},f} = 6,24 \cdot 10^5 D_{\text{ж}}^{0.5} \times [U / (1 - \epsilon)]^{0.5} h_0 [\mu_r / (\mu_{\text{ж}} + \mu_r)]^{0.5}. \quad (16.47a)$$

Определяя число действительных тарелок по любому из указанных выше способов, в первом приближении можно принять, что на тарелках со сливными устройствами жидкость и газ движутся по взаимно перпендикулярным направлениям; в этом случае движущую силу процесса вычисляют по схеме абсорбции с перекрестным током. На провальных тарелках движущую силу процесса рассчитывают по схеме полного перемешивания фаз (см. разд. 15.7.2).

Определив число действительных тарелок, находят высоту абсорбера:

$$H = n_d H_T + h_s = n(h_n + H_{c.n}) + h_s + h_n, \quad (16.48)$$

где h_n – расстояние от верхней тарелки до крышки абсорбера и h_s – расстояние между дном абсорбера и нижней тарелкой, которые принимаются из конструктивных соображений (обычно величину h_n принимают равной $1-1,5D$); $H_{c.n}$ – высота сепарационного пространства.

Высота сепарационного пространства $H_{c.n}$ служит для снижения влияния на процесс явления брызгоуноса, который в тарельчатых аппаратах проявляется всегда. При разрыве пузырьков, выходящих на поверхность барботажного слоя, газовым потоком увлекаются образующиеся при этом капли жидкости. Эти капли, попадая на вышерасположенную тарелку, снижают на ней движущую силу процесса массопереноса и увеличивают нагрузку на сливные устройства. При выходе из абсорбера газ уносит с собой часть абсорбента, что может привести к его необратимой потере. Для снижения этих потерь применяют различные брызгоуловители над верхней тарелкой (слой насадки, вертикальные гофрированные листы и т. п.) или ловушки капель на выходе газа из абсорбера. Таким образом, явление брызгоуноса является одной из основных причин, ограничивающих возможность интенсификации тарельчатых аппаратов.

Принимают, что допустимая величина брызгоуноса e не должна превышать $0,1$ кг жидкости на 1 кг газа. Величина уноса резко растет с увеличением скорости газа w в колонне и снижением величины $H_{c.n}$.

Для расчета величины уноса с различных тарелок предложено следующее уравнение:

$$e = Af (w^m / H_{c.n}^n), \quad (16.49)$$

где f – поправочный множитель, учитывающий свойства жидкости и равный $0,0565 (\rho_{ж}/\sigma)^{1,1}$, причем σ – в мН/м.

Ниже приведены значения коэффициента A и показателей степени m и n :

| Тарелки | A | m | n |
|--|---------------------|------|------|
| Провальные (дырчатые, решетчатые, волнистые) | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 2,56 | 2,56 |
| Клапанная и балластная | $6,5 \cdot 10^{-5}$ | 2,15 | 2,5 |

Гидравлическое сопротивление. Для орошаемых тарелок ΔP_T рассчитывают как сумму трех составляющих:

$$\Delta P_T = \Delta P_{c.T} + \Delta P_{\sigma} + \Delta P_{г.ж},$$

где $\Delta P_{\sigma, \tau}$ – сопротивление сухой тарелки; ΔP_{σ} – сопротивление, обусловленное силами поверхностного натяжения жидкости; $\Delta P_{г, ж}$ – сопротивление газожидкостного слоя на тарелке.

Значение $\Delta P_{\sigma, \tau}$ определяют по уравнению

$$\Delta P_{\sigma, \tau} = \zeta (w_{отв}^2 \rho_{г, \tau} / 2),$$

где $w_{отв} = w / F_{св}$ – скорость газа в отверстиях или прорезях тарелки.

Коэффициент сопротивления ζ тарелок изменяется в широких пределах (примерно в интервале 0,5–4) и зависит от устройства тарелок. Значения ζ приводятся в специальной литературе.

Сопротивление ΔP_{σ} на преодоление силы поверхностного натяжения жидкости σ при входе в слой жидкости на тарелке определяют по уравнению

$$\Delta P_{\sigma} = 4\sigma / d_3. \quad (16.50)$$

Если тарелка работает в струйном режиме, то величиной ΔP_{σ} можно пренебречь.

Гидравлическое сопротивление газожидкостного слоя $\Delta P_{г, ж}$ на тарелке принимают равным статическому давлению слоя:

$$\Delta P_{г, ж} = h_{г, ж} \rho_{г, ж} g = h_0 \rho_{ж} g, \quad (16.51)$$

где h_0 и $h_{г, ж}$ – высота слоя жидкости и газожидкостного слоя на тарелке; $\rho_{ж}$ и $\rho_{г, ж}$ – плотность жидкости и газожидкостной смеси на тарелке.

Для расчета значения $\Delta P_{г, ж}$ обычно используют эмпирические зависимости, которые приводятся в специальной литературе.

Для провальных, ситчатых и клапанных тарелок величину $h_{г, ж}$ можно определить по уравнению

$$Eu_0 (\rho_{г, ж} / \rho_{ж}) F_{св}^{0,5} = 0,25 Fr_0^{-1,25}, \quad (16.52)$$

где $Eu_0 = \Delta P_{г, ж} / (\rho_{г, ж} w_{отв}^2)$ – критерий Эйлера; $Fr_0 = w_{отв}^2 / (g h_{г, ж})$ – критерий Фруда.

16.8. ДЕСОРБЦИЯ

Этот процесс, обратный абсорбции, применяют для выделения поглощенного газа (абсорбтива) из абсорбента и получения его в чистом виде, а также для повторного использования абсорбента в процессе абсорбции. Для проведения десорбции газа из жидкости необходимо, чтобы концентрация этого газа в газовой фазе была ниже концентрации, соответствующей равновесной в системе газ – жидкость.

Для проведения процесса десорбции используют три следующих метода: 1) отгонку в токе инертного газа или водяного пара; 2) отгонку под действием подводимой к абсорбенту теплоты; 3) отгонку при снижении давления над абсорбентом.

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

Отгонка в токе инертного газа или водяного пара. Для проведения десорбции по этому методу в качестве инертного газа обычно используют воздух. Если температуры воздуха и поступающего на десорбцию поглотителя практически равны, то теплотой выделения компонента из раствора можно пренебречь и считать, что процесс протекает изотермически. Вследствие того что парциальное давление десорбируемого компонента над раствором выше, чем равновесное давление в десорбирующем агенте, происходит переход этого компонента из раствора в поток воздуха. Отметим, что последующее извлечение газа из газовой смеси обычно затруднительно. Поэтому чаще этого метод десорбции применяют тогда, когда извлеченный из газовой смеси компонент далее не используется (например, этот компонент является вредной примесью, но в удаляемом в окружающую среду газе его содержание ниже ПДК – предельно допустимой концентрации).

Таким образом, процесс десорбции инертным газом аналогичен изотермической абсорбции, причем линии равновесия для процессов совпадают. Для построения рабочей линии десорбции составим материальный баланс процесса. В этом случае заданными являются расход поглотителя L , его начальная $X_{н.д}$ и конечная $X_{к.д}$ концентрации, начальная концентрация $Y_{н.д}$ десорбирующего агента. Тогда уравнение материального баланса десорбции примет следующий вид:

$$G_d Y_{н.д} + L X_{н.д} = G_d Y_{к.д} + L X_{к.д}, \quad (16.53)$$

откуда находим расход десорбирующего агента:

$$G_d = (L X_{н.д} - L X_{к.д}) / (Y_{н.д} - Y_{к.д}). \quad (16.54)$$

Обычно на десорбцию подается десорбирующий агент, не содержащий удаляемого компонента, поэтому в уравнениях (16.53) и (16.54) можно принять, что $Y_{н.д} = 0$. Тогда расход десорбирующего агента

$$G_d = (L X_{н.д} - L X_{к.д}) / Y_{к.д}, \quad (16.55)$$

а количество десорбированного компонента –

$$G_d Y_{к.д} = L (X_{н.д} - X_{к.д}). \quad (16.56)$$

Поскольку расход десорбирующего агента G_d или его конечная концентрация $Y_{к.д}$ не заданы, то величина G_d может быть выбрана по аналогии с выбором расхода абсорбента для процесса абсорбции (см. разд. 16.2). Построим рабочую линию (так же как для абсорбции) для противоточной десорбции на диаграмме $Y - X$ (рис. 16-31). Очевидно, что в точке касания рабочей линии с линией равновесия (линия AB_3) расход десорбирующего агента будет минимальным, так как в этом случае в уравнении (16.55) значение $Y_{к.д}$ будет максимальным, т.е. $Y_{к.д} = Y_{к.д}^{max}$. Но при этом движущая сила процесса будет равна нулю.

Рабочее значение G_d будет соответствовать положению точки

Рис. 16-31. Построение рабочей линии десорбции на диаграмме $Y-X$

В между точками B_1 и B_3 , которое находят технико-экономическим расчетом.

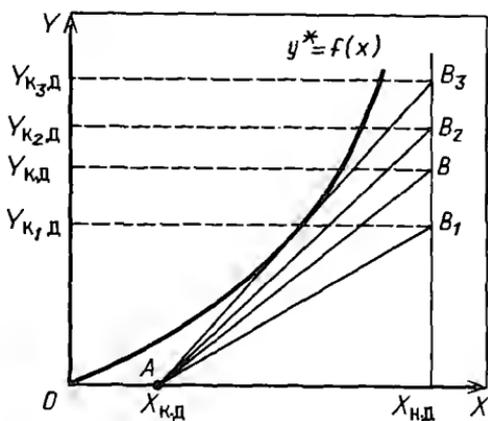
Использование в качестве десорбирующего агента водяного пара предпочтительнее, чем воздуха, если десорбируемый компонент нерастворим в воде. В этом случае после десорбции, пропуская смесь десорбированного газа и водяного пара через конденсатор, достигают отделения газа от водяного пара вследствие конденсации последнего. Если же температура кипения десорбированного компонента высока, то происходят его конденсация совместно с водяным паром и последующее отделение от воды (конденсата) отстаиванием.

Если раствор на десорбцию поступает при температуре кипения абсорбента, то по всей высоте десорбера эта температура будет постоянной, и процесс протекает в изотермических условиях. Расход острого пара при этом определяется как расход инертного газа, так как пар расходуется только как десорбирующий агент. Рассмотренные условия следует определить как идеальные. В реальных условиях на процесс десорбции острым паром затрачивается некоторое количество теплоты (на компенсацию потерь теплоты в окружающую среду и др.), и часть пара, конденсируясь, расходуется на покрытие этих затрат. При этом расход острого пара будет выше, чем рассчитанный расход инертного газа.

Подвод теплоты к абсорбенту. Этот метод десорбции наиболее распространен в технике вследствие своей простоты. В данном случае температура при десорбции выше, чем при абсорбции, и поэтому линии равновесия при абсорбции и десорбции не совпадают.

Часто десорбцию проводят подводом теплоты к абсорбенту через стенку (десорбция глухим паром). В этом случае в кипятыльнике, в который подают глухой пар, вместе с десорбируемым компонентом испаряется часть абсорбента. Поэтому для разделения образовавшейся при этом смеси обычно используют процесс перегонки, для чего смесь паров из кипятыльника направляют во вмонтированную над ним ректификационную колонну (см. гл. 17).

Снижение давления над абсорбентом. Этот способ десорбции является одним из наиболее простых, особенно тогда, когда абсорбцию проводят при повышенных давлениях. В данном случае десорбция может быть осуществлена путем снижения давления до атмосферного. Если абсорбцию вели при атмосферном давлении, то



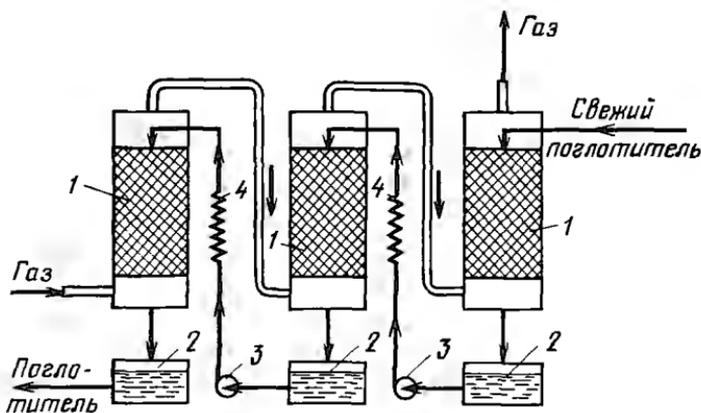


Рис. 16-32. Противоточная многоступенчатая установка с последовательным соединением абсорберов и промежуточным охлаждением жидкости:

1—абсорберы, 2—промежуточные сборники; 3—насосы; 4—холодильники

десорбцию можно проводить в вакууме, причем десорбированный компонент отсасывают вакуум-насосом. Как отмечалось выше, для более полного извлечения удаляемого компонента десорбцию снижением давления часто сочетают с десорбцией подводом теплоты или в токе инертного газа.

16.9. СХЕМЫ АБСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Схемы промышленных абсорбционных установок можно разделить на две основные группы: 1) с однократным использованием абсорбента (т. е. десорбция поглощенных компонентов не производится); 2) с многократным использованием абсорбента (т. е. с десорбцией).

Схема установки с однократным использованием абсорбента (рис. 16-32) применяется тогда, когда в результате абсорбции получают готовый продукт или полупродукт, поэтому регенерации абсорбента не требуется. Схемы с однократным использованием абсорбента часто применяют также при очистке газов от вредных примесей. При этом поглотитель должен быть недорогим, а концентрация поглощаемого газа — незначительной. Тогда использованный поглотитель можно не десорбировать, а применять для каких-то целей или сбрасывать его как отход (если это допустимо по санитарным нормам).

Схемы с многократным использованием абсорбента применяют в промышленности намного чаще. На рис. 16-33 представлена схема абсорбционной установки с десорбцией абсорбента и его рециркуляцией.

Абсорбент из последнего по ходу жидкости абсорбера 1 поступает в сборник 2, откуда его насосом 3 через теплообменник 8 подают в десорбер 9, в котором освобождают от поглощенного газа. Из десорбера регенерированный абсорбент проходит через теплообменник 8, отдает теплоту абсорбенту, поступающему на десорбцию, и затем через холодильник 10 возвращается на орошение первого по ходу жидкости абсорбера.

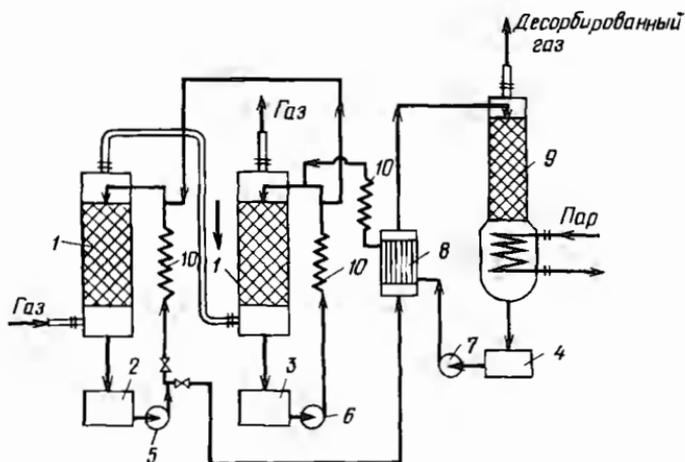


Рис. 16-33. Схема противоточной многоступенчатой абсорбционной установки с регенерацией поглотителя и рециркуляцией жидкости по ступеням:

1—абсорберы, 2—4—сборники, 5—7—насосы; 8—теплообменник; 9—десорбер, 10—холодильники

В рассмотренных схемах использованы насадочные колонны, в которых отвод теплоты в процессе абсорбции затруднителен. В тарельчатых абсорберах отвод теплоты абсорбции организовать значительно проще. Его проводят непосредственно на тарелках с помощью установки на них, например, змеевиковых холодильников.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Раскройте принципы процессов абсорбции и десорбции. Для решения каких практических задач применяют эти процессы?
2. Сформулируйте закон Генри. Для каких систем применим этот закон?
3. Как составляется материальный баланс абсорбции? Раскройте понятие рабочей линии процессов абсорбции и десорбции.
4. Как составляется тепловой баланс процесса абсорбции? Как влияет изменение температуры в системе на положение линии равновесия?
5. Что называют минимальным и оптимальным удельными расходами абсорбента? Как влияет изменение удельного расхода абсорбента на расход абсорбента и объем абсорбера?
6. Покажите особенности кинетики процессов абсорбции и хемосорбции.
7. Перечислите основные требования к абсорбционным аппаратам. Дайте их классификацию.
8. Раскройте принцип действия пленочных абсорберов. В каких случаях применение этих аппаратов наиболее рационально?
9. Сопоставьте характеристики работы противоточных и прямоточных пленочных абсорберов.

10. Раскройте принцип действия насадочных колонн. Почему насадку по высоте аппарата обычно располагают секциями? Охарактеризуйте методы улучшения смачивания насадки.
11. В чем особенности гидродинамических режимов работы насадочных колонн? Почему в подавляющем большинстве случаев насадочные абсорберы работают в пленочном режиме?
12. Какие требования предъявляются к насадке? На чем основан выбор насадки для проведения конкретного процесса абсорбции?
13. Какие виды насадки можно использовать для обработки загрязненных сред?
14. В каких случаях целесообразно использование схем установок с рециркулирующей абсорбента?
15. Сопоставьте поверхность насадки со смоченной и активной поверхностями.
16. Сопоставьте противоточные и прямоточные схемы работы насадочных абсорберов. Почему насадочные абсорберы практически всегда работают при противоточном движении фаз?
17. В чем особенности гидродинамических режимов работы тарельчатых абсорберов? Какой режим является оптимальным для проведения процесса абсорбции?
18. Чем объясняется гидродинамическая неравномерность по длине тарелок с переточными устройствами?
19. В чем особенности гидродинамических условий работы колонн с провальными тарелками?
20. Сравните характеристики работы провальных тарелок разных конструкций.
21. Проведите сравнение колонн с тарелками со сливными устройствами и с провальными тарелками.
22. Сопоставьте характеристики колонн с тарелками со сливными устройствами, работающими: 1) по принципу перекрестного тока и 2) по принципу однонаправленного движения фаз. В каких случаях применение тарелок второго типа предпочтительнее?
23. Дайте сравнительную характеристику распыливающих абсорберов. В каких случаях абсорберы этого типа имеют преимущества перед другими?
24. Какие показатели являются основными при выборе конструкции абсорбера для проведения конкретного процесса абсорбции?
25. Каков порядок расчета абсорберов?
26. Как влияет брызгоунос на эффективность тарельчатых колонн?
27. Перечислите методы проведения регенерации абсорбента. Расскажите о составлении материального баланса и построении рабочей линии процесса десорбции на диаграмме $Y-X$.
28. Приведите примеры схем установок с однократным и многократным использованием абсорбента.

ПЕРЕГОНКА ЖИДКОСТЕЙ

Перегонка жидкостей представляет собой процесс, в котором разделяемая жидкая смесь нагревается до кипения, а образующийся пар отбирается и конденсируется. В результате получают жидкость-конденсат, состав которой отличается от состава начальной смеси. Повторяя много раз процессы испарения конденсата и конденсации, можно практически полностью разделить исходную смесь на чистые составные части (компоненты).

Процесс перегонки основан на том, что жидкости, составляющие смесь, обладают различным давлением (упругостью) пара при одной и той же температуре. Поэтому состав пара, а следовательно, и состав жидкости, получающейся при конденсации пара, будут несколько отличаться от состава начальной смеси: легколетучего (или низкокипящего – НК) компонента в паре будет содержаться больше, чем в перегоняемой жидкости. Очевидно, что в неиспарившейся жидкости концентрация труднолетучего (или высококипящего – ВК) компонента при этом должна увеличиться.

В простейшем случае перегонка почти не отличается от выпарки. Но выпарке подвергаются растворы, состоящие из летучего растворителя и практически нелетучего растворенного вещества, а при перегонке в пар переходят и растворитель и растворенное вещество.

Перегонка является одним из важнейших технологических процессов разделения и очистки жидкостей и сжиженных газов в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

Перегонку подразделяют на два основных вида: простую перегонку (или дистилляцию) и ректификацию. К простой перегонке относят также перегонку с водяным паром и молекулярную дистилляцию.

Под *простой перегонкой* понимают процесс однократного частичного испарения исходной жидкой смеси и конденсации образующихся при этом паров. Ее применяют для разделения смесей, представляющих собой легколетучее вещество с некоторым содержанием весьма труднолетучих веществ. Обычно простую перегонку используют для предварительного разделения, очистки веществ от примесей, смол, загрязнений. При этом сконденсированные пары называют *дистиллятом*, а оставшуюся неиспаренной жидкость – *остатком*.

Ректификация – наиболее полное разделение смесей жидкостей, целиком или частично растворимых друг в друге. Процесс заключается в многократном взаимодействии паров с жидкостью – *флегмой*, полученной при частичной конденсации паров.

Представим себе аппарат (например, насадочную колонну), в котором снизу движутся пары (рис. 17-1), а сверху навстречу парам

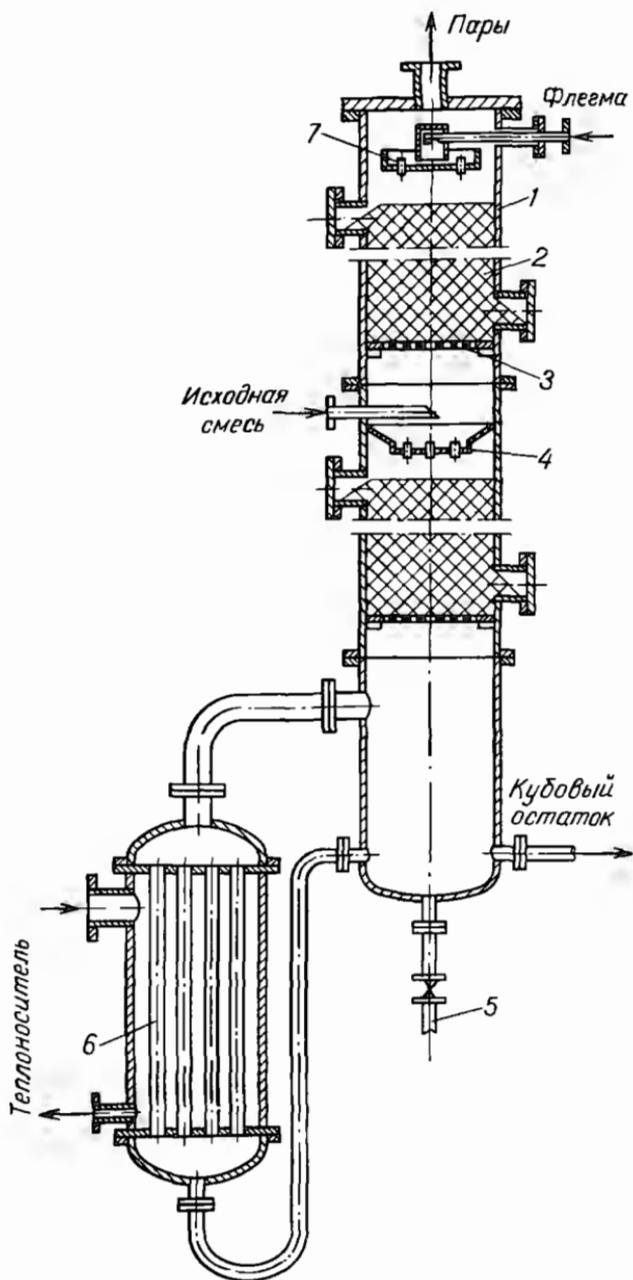


Рис. 17-1. Насадочная ректификационная колонна с кипятильником
 1—корпус; 2—насадка; 3—опорная решетка; 4 перераспределитель флегмы; 5—патрубок для слива кубового остатка; 6—кипятильник; 7—ороситель

подают жидкость, представляющую собой почти чистый НК. При взаимодействии поднимающихся паров со стекающей жидкостью происходят частичная конденсация и частичное испарение жидкости (флегмы) за счет теплоты конденсации. При этом из пара конденсируется преимущественно ВК, а из флегмы испаряется преимущественно НК. Таким образом, стекающая флегма непрерывно обогащается ВК, а поднимающиеся пары — НК. В результате выходящий из колонны пар состоит почти целиком из НК. Пар конденсируют в специальном теплообменнике-конденсаторе (или дефлегматоре — на рис. 17-1 не показан). Часть этого конденсата в виде флегмы идет на орошение колонны, другую часть — *дистиллят* или *ректификат* — отбирают как готовый продукт. Жидкость, выходящую из нижней части колонны, называют *кубовым остатком*. Для образования восходящих потоков паров колонну 1 снабжают кипятильником б, в котором происходит испарение части кубового остатка.

В качестве аппаратов для ректификации используют в основном уже известные из главы 16 тарельчатые, а также насадочные и пленочные колонны. Ректификационные колонны по устройству принципиально не отличаются от абсорберов. Некоторые их особенности будут рассмотрены ниже.

17.1. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ПАР

В общем случае жидкая смесь может состоять из нескольких компонентов. В простейшем случае — из двух, например из компонентов А и В. Характер поведения жидкой смеси зависит главным образом от природы составляющих ее веществ и давления.

Для идеальных растворов характерно то, что сила взаимодействия между всеми молекулами (одноименными и разноименными) равна. При этом общая сила, с которой молекула удерживается в смеси, не зависит от состава смеси. Очевидно, что парциальное давление в этом случае должно зависеть лишь от числа молекул, достигающих в единицу времени поверхности жидкости со скоростью, необходимой для преодоления сил внутреннего притяжения молекул, т. е. при данной температуре давление соответствующего компонента возрастает пропорционально его содержанию в жидкой смеси (закон Рауля):

$$p_A = P_A x_A \quad (17.1) \quad \text{и} \quad p_B = P_B (1 - x_A). \quad (17.1a)$$

Закон Рауля справедлив и для газов с температурой ниже критической (т. е. такой температуры, выше которой газ при увеличении давления не сжижается).

По степени растворимости компонентов смеси жидкости подразделяют на взаиморастворимые в любых соотношениях, частично растворимые и практически взаимонерастворимые. В свою очередь смеси со взаиморастворимыми компонентами в любых соотношениях делятся на: *идеальные растворы*, которые подчиняются закону Рауля; так называемые *нормальные растворы* — жидкие смеси, час-

тично отклоняющиеся от закона Рауля, но не образующие смесей с постоянной температурой кипения (*азеотропов*); *неидеальные растворы* – жидкости со значительными отклонениями от закона Рауля, в том числе смеси с постоянной температурой кипения (азеотропы). (Отметим, что полностью взаимонерастворимых жидкостей нет, обычно все жидкости хотя бы в незначительных количествах, но растворяются друг в друге. Однако в этих случаях на практике для удобства принимают такие жидкости взаимонерастворимыми.)

Смесь двух жидкостей, взаиморастворимых в любых соотношениях, представляет собой систему, состоящую из двух фаз и двух компонентов, и по правилу фаз (см. гл. 2):

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

имеет две степени свободы (из трех – давления P , температуры t , концентрации x). Однако при анализе и расчете процессов перегонки жидкостей одну из переменных обычно закрепляют и строят диаграмму фаз в плоской системе координат. При этом возможны следующие варианты фазовых диаграмм: $P - t(x = \text{const})$, $P - x(t = \text{const})$, $t - x(P = \text{const})$.

Для технических расчетов наиболее важной является диаграмма $t - x, y$, так как обычно процессы перегонки в промышленных аппаратах протекают при $P = \text{const}$, т. е. в изобарных условиях. На этой диаграмме (рис. 17-2) по оси абсцисс отложены концентрации жидкой x и паровой y фаз, отвечающие различным температурам.

По закону Дальтона $p_A = P y_A^*$, и тогда (с учетом 17.1)

$$y_A^* = p_A / P = (P_A / P) x_A, \quad (17.2)$$

но

$$P = p_A + p_B = P_A x_A + P_B (1 - x_A) = P_B + (P_A - P_B) x_A, \quad (17.3)$$

тогда

$$x_A = (P - P_B) / (P_A - P_B). \quad (17.4)$$

По уравнению (17.4) по известным P_A и P_B при заданной температуре t_1, t_2 и т. д. находят x_{A_1}, x_{A_2} и т. д., а затем по уравнению (17.2) – соответствующие значения $y_{A_1}^*, y_{A_2}^*$ и т. д. и по найденным точкам строят линии кипения жидкости (кривая $t_A A_2 A_1 t_B$) и конденсации паров (кривая $t_A B_2 B_1 t_B$). Отметим, что уравнение (17.4) устанавливает связь между концентрациями (по жидкости) и заданными давлениями (общим P и насыщенным парам P_A и P_B). Отрезки $A_1 B_1, A_2 B_2$ и т. д., соединяющие точки равновесных составов жидкой и паровой фаз, являются изотермами

Отметим, что точки, лежащие на кривой $t_A A_2 A_1 t_B$, отвечают жидкой фазе, находящейся при температуре кипения. Очевидно, что любая точка, лежащая ниже этой кривой, характеризует систему, состоящую только из жидкой фазы. Аналогично, любая точка, лежащая выше кривой $t_A B_2 B_1 t_B$, характеризует систему, температура которой выше температуры начала конденсации пара, т. е. пары в этой точке являются перегретыми, и система состоит только

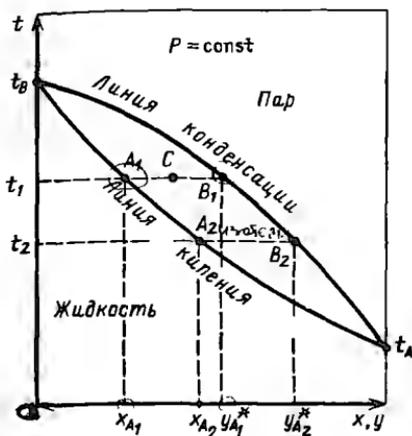


Рис. 17-2. Фазовая диаграмма $t - x, y$

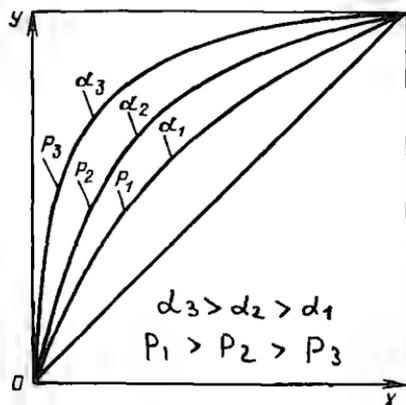


Рис. 17-3. К определению влияния давления на положение линии равновесия

из паровой фазы. Точки, находящиеся между кривыми кипения и конденсации (например, точка C на рис. 17-2), характеризуют системы, температуры которых выше температуры кипения жидкости данного состава и ниже температуры конденсации паров этого же состава. Таким образом, эти точки отвечают равновесным парожидкостным системам.

Основные положения фазового равновесия были рассмотрены в гл. 2 (правило фаз Гиббса, законы Генри и Рауля и др.). Там же для идеальных бинарных систем получено уравнение (2.20), которое описывает линию равновесия:

$$y_A^* = \alpha x_A / [1 + x_A(\alpha - 1)],$$

где $\alpha = P_A/P_B$ — относительная летучесть компонента A (иногда α называют коэффициентом разделения).

Это уравнение можно использовать также для систем, которые несильно отличаются от идеальных, например для смесей жидкостей одного гомологического ряда. Поскольку давления насыщенных паров P_A и P_B компонентов A и B могут изменяться в интервале температур кипения компонентов A и B смеси (т. е. от t_A до t_B), то для упрощения расчетов в уравнение (2.20) вводят среднее геометрическое значение относительной летучести:

$$\alpha = (\alpha_1 \alpha_2)^{0.5}, \quad (17.5)$$

где α_1 и α_2 — относительные летучести при температурах t_A и t_B .

Отметим, что относительная летучесть α при понижении температуры обычно увеличивается. Поскольку температура кипения с понижением давления снижается, то, очевидно, с уменьшением давления она также будет увеличиваться (рис. 17-3). Из рис. 17-3

следует, что $\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1$, при этом $P_1 > P_2 > P_3$. Это обстоятельство используют при разделении смесей с близкими температурами кипения, у которых значение α мало. Следует отметить, что кривая равновесия и диагональ на рис. 17-3 ограничивают область сосуществования двух фаз — пара и жидкости.

Если идеальная смесь состоит из нескольких компонентов, то уравнения типа (2.20) могут быть получены для таких смесей по аналогии с бинарной смесью. Очевидно, что для смеси, состоящей из n компонентов, например, A, B, C, D , на основе законов Рауля и Дальтона имеем

$$p_A = (p_A/P)x_A; \quad p_B = (p_B/P)x_B; \quad p_C = (p_C/P)x_C; \quad p_D = (p_D/P)x_D. \quad (17.6)$$

Поскольку

$$P = P_A x_A + P_B x_B + P_C x_C + P_D x_D + \dots = \sum_{i=1}^{i=n} P_i x_i, \quad (17.7)$$

то для любого j -го компонента

$$y_j = P_j x_j / \sum_{i=1}^{i=n} (P_i x_i). \quad (17.8)$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения (17.8) на величину P_A , получим

$$y_j = \alpha_j x_j / \sum_{i=1}^{i=n} (\alpha_i x_i), \quad (17.9)$$

где $\alpha_A = P_A/P_B$; $\alpha_B = P_B/P_A$; $\alpha_C = P_C/P_A$ и т. д.

Например, зависимость давления насыщенного пара от температуры хорошо описывается эмпирическим уравнением Антуана

$$\ln P_A = A - B/(T + C), \quad (17.10)$$

где A — постоянная, не зависящая от температуры; B и C — константы, определяемые по справочникам; T — абсолютная температура

Уравнение (17.10) описывает температурную зависимость давлений паров в интервале температур до нескольких десятков градусов и при давлениях, не слишком близких к критическим.

Следует отметить, что на практике чаще приходится иметь дело с неидеальными системами, поведение которых существенно отличается от закона Рауля. Эти системы характеризуются теплотами смешения компонентов жидкой смеси, изменением объема при смешении, существенным взаимодействием молекул в паровой фазе при повышенных давлениях и т. п. В этих случаях ход равновесных линий на фазовых диаграммах может резко отличаться от хода линий, рассмотренных выше (см. рис. 17-2 и 17-3), они, как правило, не поддаются описанию общим уравнением и обычно строятся по справочным или экспериментальным данным.

Взаимное положение кривых на фазовых диаграммах $t - x - y$ и $y - x$ как для идеальных, так и для реальных систем могут быть определены с помощью законов Коновалова. Законы Коновалова

устанавливают связи между изменениями состава, давления или температуры в двухфазных системах, они лежат в основе теории перегонки и ректификации бинарных смесей.

Первый закон Коновалова формулируется так: пар обогащается тем компонентом, при добавлении которого к жидкости повышается давление пара над ней или снижается ее температура кипения, или пар всегда более обогащен НК, чем соответствующая ему равновесная жидкая фаза.

Первый закон Коновалова дополняется *первым правилом Вревского*, отражающим влияние температуры на равновесные составы фаз: при повышении температуры бинарной смеси в парах возрастает относительное содержание того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Это можно проиллюстрировать с помощью фазовой диаграммы (рис. 17-2). Для идеальной смеси очевидно, что при одной и той же температуре t содержание НК в парах $y_{A_1}^*$ (точка B_1) больше его содержания x_{A_1} в равновесной с парами жидкости (точка A_1). При добавлении к смеси НК ее температура кипения снижается, но содержание НК в паре остается выше, чем в жидкости.

Реальные жидкие смеси могут значительно отклоняться от закона Рауля. Если зависимость полного давления (или сумма парциальных давлений) паров от состава жидкой смеси проходит выше линии, характеризующих те же зависимости для идеальных смесей (рис. 17-4), то такое отклонение называют *положительным*, если ниже — *отрицательным отклонением* от закона Рауля. Эти отклонения определяются изменением активности молекул в растворе, диссоциацией, гидратацией и др. Степень отклонения реальной системы от закона Рауля выражают величиной коэффициента активности γ (см. гл. 2):

$$p_A = P_A x_A \gamma. \quad (17.11)$$

Для смесей с положительным отклонением от закона Рауля $\gamma > 1$, для смесей с отрицательным отклонением — $\gamma < 1$. Отметим, что определение значений γ часто затруднительно, поэтому диаграммы $p - x$ обычно строят по экспериментальным (справочным) данным.

Для многих реальных смесей отклонение от закона Рауля настолько существенно, что приводит к качественному новому состоянию системы, а на фазовых диаграммах $P - x$ и $t - x$ появляются (рис. 17-5, б, в) отрицательный максимум или минимум. При этом кривые жидкости

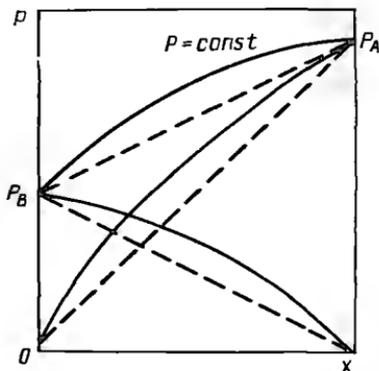


Рис. 17-4. Диаграмма $p - x$ для смеси с положительным отклонением от закона Рауля (пунктиром показаны соответствующие линии для идеального раствора)

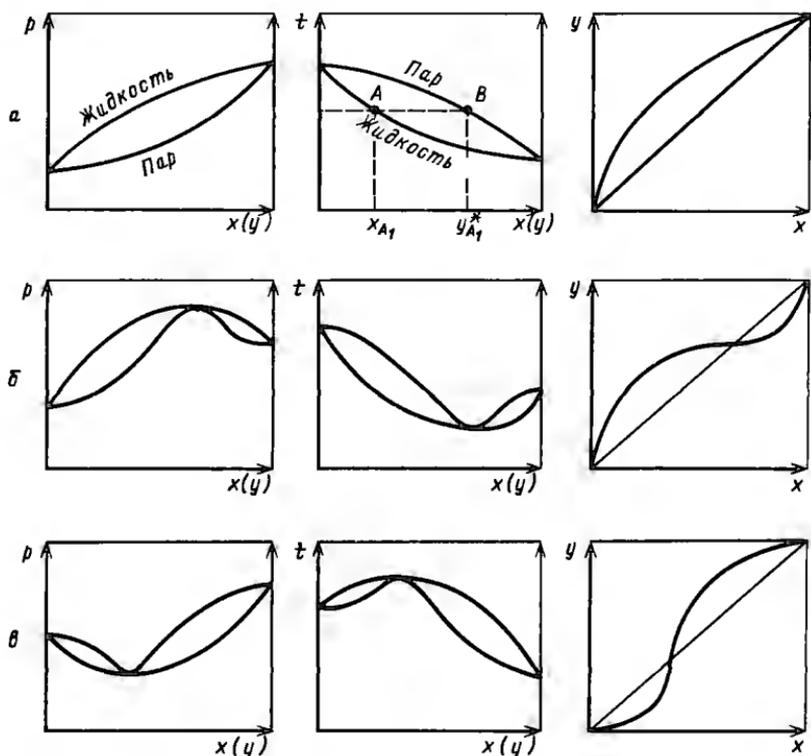


Рис. 17-5. Фазовые диаграммы равновесия жидкость – пар для идеальной (а) и реальных (б, в) систем

и пара соприкасаются друг с другом в экстремальных точках, в которых составы равновесных фаз одинаковы. Такие смеси, как известно, называют *азеотропными*, или *азеотропами*. Их основная особенность состоит в том, что при испарении такая смесь (азеотроп) не изменяет своего состава, поэтому для ее разделения требуются специальные методы (азеотропная и экстрактивная ректификация, изменение давления и др.).

Эта особенность азеотропных смесей постулируется *вторым законом Коновалова*, который можно сформулировать следующим образом: *если давление и температура сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум (максимум или минимум), то составы фаз одинаковы*. Это справедливо для фаз любой природы. Для систем жидкость – пар второй закон Коновалова определяет основное свойство азеотропов.

При изменении внешних условий – температуры (или давления) значение α изменяется различно по разные стороны от точки азеотропа; одна часть «рыбки» (рис. 17-5, б, в) должна становиться шире, другая – уже. Очевидно, что в части диаграммы, где в паре содержится больше, чем в растворе, компонента с меньшей тепло-

той испарения, при понижении температуры (давления) α увеличивается.

Смещение состава азеотропов при изменении внешних условий определяется вторым законом Вревского: если давление (температура) системы жидкость–пар имеет максимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше, а если давление (температура) системы раствор–пар имеет минимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация компонента с меньшей теплотой испарения. Этот закон был установлен Вревским строго термодинамически, но сформулирован в качественной форме. Он определяет возможность разделения азеотропных смесей изменением давления при перегонке. При этом точка азеотропа на диаграмме $y-x$ перемещается и в принципе может совпасть, например, с правым верхним углом диаграммы. Это позволит разделить азеотропную смесь перегонкой.

Таким образом, законы Коновалова характеризуют изменение состояния равновесия бинарных двухфазных систем при изобарных или изотермических условиях, а законы (правила) Вревского определяют закономерности влияния на фазовые равновесия бинарных систем изменений температуры и давления.

При рассмотрении фазового равновесия при *частичной растворимости* жидкостей следует иметь в виду, что их взаимная растворимость существенно зависит от состава и температуры. Обычно с увеличением температуры растворимость жидкостей возрастает.

Типичная кривая растворимости двух частично растворимых жидкостей приведена на рис. 17-6. Если задана температура t_1 , то в области концентраций $x < x_1$ и $x > x_2$ возникает гомогенная система при полной растворимости жидкостей. При этом системы могут подчиняться закону Рауля. В интервале концентраций от x_1 до x_2 образуются две нерастворимые друг в друге жидкости с концентрацией x_1 в одной жидкой фазе и x_2 – в другой. В равновесии с жидкостями находится паровая фаза определенного состава.

При температуре выше критической $t_{кр}$ (т. е. выше t_M на рис. 17-6) образуется гомогенный раствор при смешении жидкостей в любых соотношениях. В этом случае концентрация паровой фазы будет зависеть от состава жидкой фазы.

Если пары, находящиеся в равновесии с жидкостями состава x_1 и x_2 , имеют равновесный состав

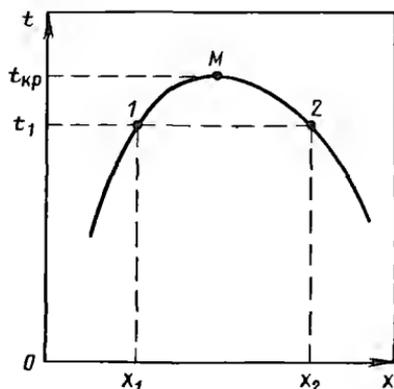


Рис 17-6. Кривая растворимости двух частично растворимых жидкостей

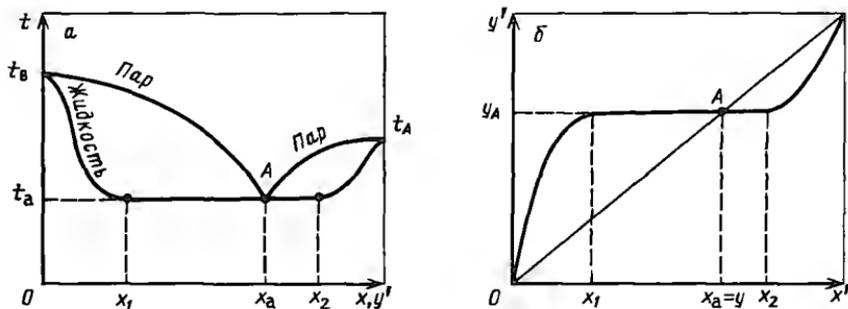


Рис. 17-7. Фазовые диаграммы (а, б) равновесия для систем с ограниченной взаимной растворимостью

$x_1 < y < x_2$, то обычно при некоторой концентрации жидкости x_a образуется азеотроп (рис. 17-7). При изменении концентрации компонента от 0 до x_1 температура жидкости снижается от температуры t_B кипения ВК до температуры t_a кипения азеотропа. При этом концентрация НК в равновесном паре изменяется от 0 до $y_a = x_a$. Как уже отмечалось, в интервале концентраций НК от x_1 до x_2 образуются два жидких слоя с концентрациями НК x_1 и x_2 соответственно. При этом температура кипения жидкостей будет равна t_a . С увеличением концентрации НК выше x_2 образуется гомогенный раствор, при этом температура кипения смеси повысится с t_a до t_A при одновременном увеличении концентрации НК в равновесной паровой фазе. На рис. 17-7, б для подобных систем приведена фазовая диаграмма $y' - x'$.

17.2. ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

Обычно процесс простой перегонки проводят периодически, хотя в принципе этот процесс можно организовать и непрерывным.

При периодической перегонке жидкость постепенно испаряется, и образующиеся при этом пары непрерывно удаляются из системы и конденсируются с получением дистиллята (иногда этот способ называют простой дистилляцией). При этом содержание НК в кубовой (исходной) жидкости уменьшается, что приводит к снижению содержания НК в дистилляте – в начале процесса содержание НК максимально, а в конце – минимально.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки).

Для получения нужных фракций (или разного состава дистиллята) применяют фракционную, или дробную, перегонку (рис. 17-8, а).

Исходную смесь загружают в куб 1, имеющий змеевик для нагревания и кипячения этой смеси. Образующиеся пары конденсируются в теплообменнике-конденсаторе 2, дистиллят в нем же охлаждается до заданной температуры и поступает в один из сборников 3. После окончания процесса перегонки остаток сливают из куба 1 и вновь загружают в него исходную смесь

При простой перегонке образующийся пар отводится из аппарата и в каждый данный момент времени находится в равновесии

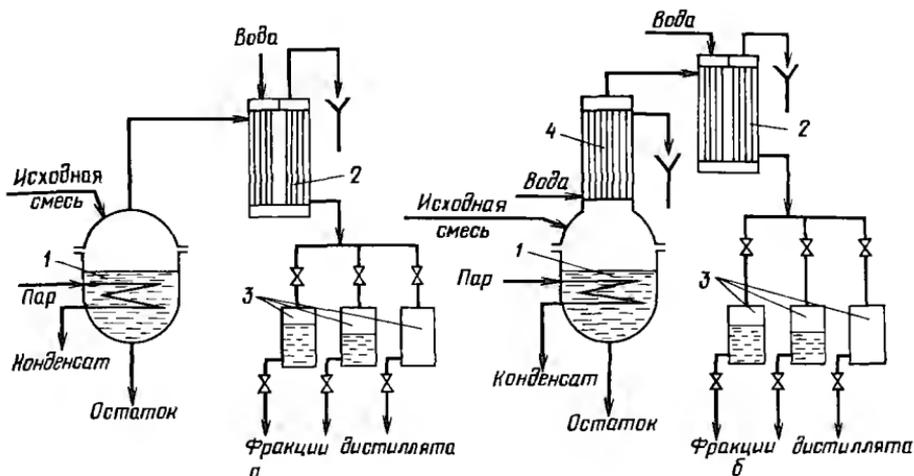


Рис. 17-8. Схема установок для простой перегонки (а) и перегонки с дефлегмацией (б): 1-хубы-кипятильники; 2-конденсаторы-холодильники; 3-сборники; 4-дефлегматор

с оставшейся жидкостью (что принимается при анализе этого процесса). Для составления *материального баланса* простой перегонки полагаем, что количество жидкости в некоторый момент равно L , а ее состав x (по НК) и y^* (в паре над жидкостью). Тогда состав пара над жидкостью можно выразить как функцию состава жидкости, т. е. $y^* = f(x)$. За бесконечно малый промежуток времени количество жидкости и состав ее изменяются и составляют соответственно $L - dL$ и $x - dx$. Количество образующегося за этот промежуток времени пара равно уменьшению количества жидкости dL , а его состав y^* является равновесным с x . Содержание НК в жидкости к началу рассматриваемого промежутка времени составляет Lx , а к концу $-(L - dL)(x - dx)$. Количество НК, перешедшего в пар за это время, $-dLy^*$. Таким образом, уравнение материального баланса по НК за это время

$$Lx = (L - dL)(x - dx) + dLy^* = Lx - dLx - Ldx + dLdx + dLy^*. \quad (17.12)$$

Величиной $dLdx$ как бесконечно малой величиной второго порядка можно пренебречь. Тогда уравнение (17.12) после соответствующих преобразований принимает следующий вид:

$$dL/L = dx/(y^* - x).$$

Проинтегрировав это уравнение в пределах от x_F до x_W и от $L = F$ (т. е. начальное количество разделяемой смеси) до $L = W$ (конечное количество этой смеси), получим

$$\int_W^F \frac{dL}{L} = \int_{x_W}^{x_F} \left[\frac{dx}{y^* - x} \right] \quad \text{и} \quad \ln F/W = \int_{x_W}^{x_F} \left[\frac{dx}{y^* - x} \right]. \quad (17.13)$$

В уравнении (17.13) функция $y^* = f(x)$ выражается кривой равновесия, которая является специфической для каждой системы жид-

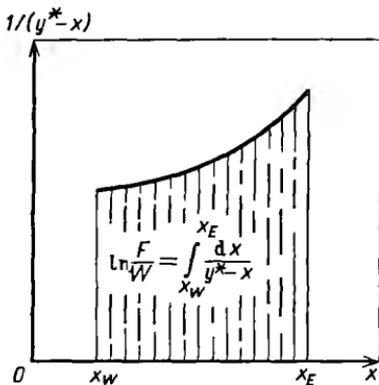


Рис. 17-9. К определению количества кубового остатка при простой перегонке

кость – пар. Поэтому уравнение (17.13) обычно решают графически – построением зависимости $1/(y^* - x) = f(x)$. С помощью диаграммы $y - x$ для ряда значений x в интервале от x_F до x_W находят равновесные величины y^* и с учетом масштаба диаграммы (рис. 17-9) определяют значение интеграла в уравнении (17.13).

Количество получаемого дистиллята $P = F - W$. Количество получаемого кубового остатка W определяют из уравнения (17.13) и рис. 17-9, зная массу исходной смеси F , ее состав x_F и заданный состав кубового остатка x_W .

Средний состав получаемого дистиллята $x_{P_{cp}}$ определяют из уравнения материального баланса по НК:

$$Fx_F = Wx_W + (F - W)x_{P_{cp}}, \quad (17.14)$$

откуда

$$x_{P_{cp}} = (Fx_F - Wx_W)/(F - W). \quad (17.15)$$

При расчете простой перегонки обычно определяют количество и средний состав дистиллята, состав кубового остатка. Степень разделения компонентов в условиях простой перегонки может быть повышена применением *дефлегмации* (см. рис. 17-8, б).

В этом случае пары из куба 1 поступают в дефлегматор 4, где они частично конденсируются. При этом конденсируются преимущественно ВК, а пары обогащаются НК. Полученный в дефлегматоре конденсат, или флегма, возвращается в перегонный аппарат (куб) и подвергается многократному испарению.

Перегонка с водяным паром. Когда смешаны две взаимонерастворимые жидкости, то каждая из них полностью сохраняет свои свойства. Такая смесь легко может быть разделена на составные части отстаиванием. Система состоит из двух компонентов и трех фаз (двух жидких и одной паровой) и, следовательно, обладает одной степенью свободы:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Это указывает на то, что каждой определенной температуре кипения смеси соответствует вполне определенное давление. При этом каждый из компонентов будет вести себя так, как будто он находится один в чистом виде, т.е. в этом случае парциальное давление каждого компонента не зависит от его содержания в смеси и равно давлению паров чистого компонента при той же температу-

ре, т.е. температура кипения не зависит от соотношения компонентов:

$$p_A = P_A, \quad p_B = P_B \quad \text{и} \quad P = p_A + p_B = P_A + P_B.$$

Температура кипения такой смеси всегда ниже температуры кипения чистых компонентов, что используется для перегонки с паром нерастворимых в воде жидкостей. Эта температура постоянна независимо от состава жидкой смеси, пока в жидкости присутствуют хотя бы следы второго компонента. По исчезновении его температура возрастает скачкообразно до температуры кипения компонента, оставшегося в жидкой фазе. До этого момента в 1 м^3 пара над смесью содержится такое количество каждого компонента, какое заключалось бы в нем, если бы каждый из компонентов находился порознь при той же температуре.

Если в жидкость, не смешивающуюся с водой, добавить воду, температура кипения такой смеси при атмосферном давлении будет ниже 100°C . Действительно, так как при одной и той же температуре $P = P_A + P_B$, то при нормальном давлении $P_{\text{норм}}$ $P_B = P - P_A < P$, т.е. $P_B < P_{\text{норм}}$, а насыщенному водяному пару давлением меньше $P_{\text{норм}}$ соответствует температура ниже 100°C . Эти же соотношения сохраняются и при любом другом давлении. Обычно температуру кипения определяют по кривым давления паров. Перегонку с водяным паром ведут обычно в кубах 1, снабженных паровой рубашкой и барботером для ввода острого пара (рис. 17-10).

Расход пара на перегонку G_B определяется (теоретически) из соотношений

$$y_A = p_A/P = P_A/P, \quad y_B = p_B/P = P_B/P;$$

тогда, поскольку температура постоянна, постоянны и давления насыщенных паров:

$$y_A/y_B = P_A/P_B = \text{const.}$$

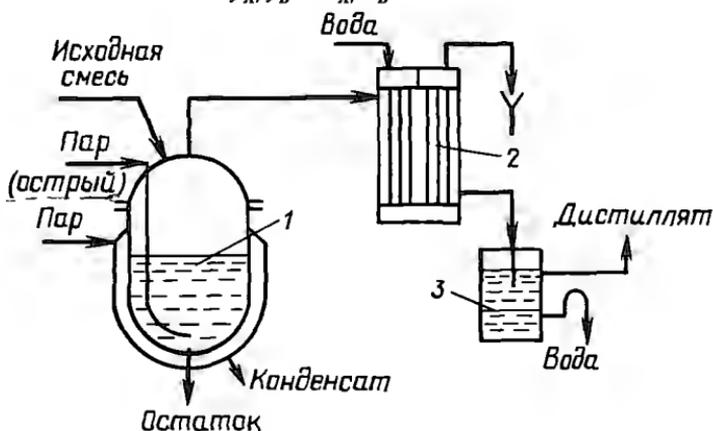


Рис. 17-10. Схема установки для перегонки с водяным паром:
1 — куб; 2 — конденсатор; 3 — отстойник

Соотношение между количествами G_A и G_B компонентов A и B

$$G_A/G_B = y_A M_A / (y_B M_B) = P_A M_A / (P_B M_B) = P_A M_A / [(P - P_A) M_B], \quad (17.16)$$

где M_A и M_B — молекулярные массы компонентов A и B .

Из выражения (17.16) найдем количество острого пара на 1 кг перегоняемого компонента смеси:

$$G_B = P_B M_B / (P_A M_A). \quad (17.17)$$

Уходящие из перегонного аппарата водяные пары практически не насыщаются полностью парами отгоняемого компонента, поэтому расход пара обычно больше определяемого по уравнению (17.17):

$$G_B = P_B M_B / (P_A M_A \varphi), \quad (17.18)$$

где φ — коэффициент насыщения (причем $\varphi < 1$).

Выражение (17.18) не учитывает расход пара на нагрев и испарение смеси. Общий расход теплоты при перегонке с паром больше, чем при простой перегонке, на количество теплоты, которое уходит с паром. Перегонка с водяным паром целесообразна только в случае обязательного выделения из относительно нелетучей среды летучих компонентов, не смешивающихся с водой при нормальной температуре.

Иногда по аналогичному принципу проводят *перегонку с инертным газом* (азот, диоксид углерода и др.), которая позволяет снизить температуру процесса. Но перегонка с инертным газом более сложна, ведет к резкому снижению коэффициента теплоотдачи в конденсаторе, сопровождается большим уносом очищаемого компонента с инертным газом.

Молекулярная дистилляция. Обычно молекулярную дистилляцию применяют для разделения нетермостойких смесей, температура кипения которых достаточно высока. Процесс проводят при температуре ниже точки кипения разделяемой смеси под глубоким вакуумом (остаточное давление порядка $10^2 - 10^3$ Па). При таких условиях плотность пара резко снижается, а длина свободного пробега молекул существенно увеличивается. Если на небольшом расстоянии от поверхности испарения жидкости, меньшем длины свободного пробега молекул

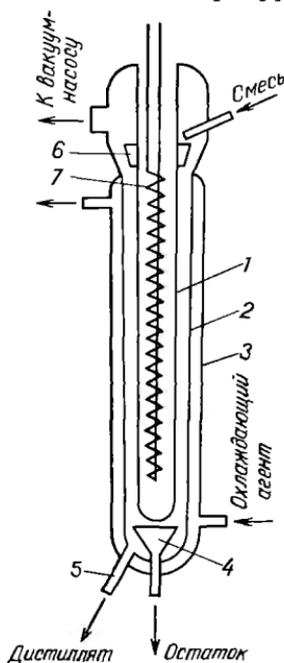


Рис. 17-11. Схема устройства одноступенчатого аппарата для молекулярной дистилляции:

1 — испаритель; 2 — конденсатор; 3 — рубашка; 4, 5 — выходы соответственно кубового остатка и дистиллята; 6 — распределитель пленки исходной смеси; 7 — нагреватель испарителя

кул (20–30 мм), установлена охлаждаемая стенка, то легко отрывающиеся от поверхности испарения молекулы НК попадут на эту стенку и конденсируются на ней. При этом равновесие между жидкостью и паром не устанавливается, так как образовавшиеся пары сразу удаляются с поверхности жидкости. Образовавшийся конденсат (рис. 17-11)–дистиллят–удаляется из аппарата через штуцер 5, а кубовый остаток–с помощью воронки 4.

Для бинарной смеси A и B состав пара определяется скоростью испарения компонентов и выражается с помощью коэффициента разделения α_m :

$$\alpha_m = (P_A/P_B)(M_B/M_A)^{0,5}, \quad (17.19)$$

где M_A и M_B –молекулярные массы компонентов A и B .

Из уравнения (17.19) следует, что степень разделения при молекулярной дистилляции больше, чем при простой перегонке в $(M_B/M_A)^{0,5}$ раз. Процесс молекулярной дистилляции дорогостоящий, поэтому его применяют для разделения небольших количеств высокоценных веществ: витаминов, аминокислот, гормонов и т. п.

17.3. НЕПРЕРЫВНАЯ БИНАРНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Как отмечалось ранее, ректификация–это процесс разделения жидких смесей, который сводится к одновременно протекающим и многократно повторяемым процессам частичного испарения и конденсации разделяемой смеси на поверхности контакта фаз. Принцип ректификации наглядно виден из анализа диаграммы $t-x, y$ (рис. 17-12).

При нагревании исходной смеси состава x_1 до температуры t_1 кипения получим пар, находящийся в равновесии с жидкостью. При конденсации этого пара образуется жидкость (конденсат) состава $y_1^* = x_2$, которая обогащена НК. Нагрев эту жидкость до t_2 и сконденсировав образующиеся пары, получим конденсат состава $y_2^* = x_3$, причем $x_3 > x_2$, т.е. жидкость еще больше обогатилась НК. Таким образом можно получить жидкость, практически состоящую из НК. Аналогично можно провести процесс обогащения разделяемой жидкости высококипящим компонентом. Описанный процесс в принципе можно осуществить в многоступенчатой установке, каждая ступень которой является аппаратом простой перегонки. Однако так организуют процесс ректификации крайне редко из-за громоздкости и неэкономичности подобной установки.

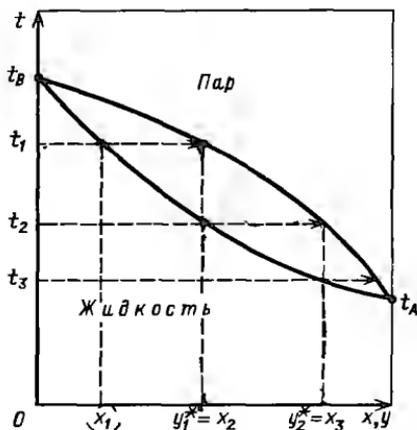


Рис. 17-12. Фазовая диаграмма $t-x, y$

Поэтому обычно процесс ректификации проводят в компактных аппаратах – колоннах (чаще в тарельчатых, а также в насадочных и пленочных). Этот процесс осуществляется при атмосферном и повышенном давлениях, под вакуумом. Под избыточным давлением обычно проводят ректификацию сжиженных газов, например для разделения кислорода и азота; под вакуумом – для разделения высококипящих и нетермостойких веществ, а также смесей компонентов с близкими температурами кипения. Ректификацию обычно проводят в установках непрерывного действия. Периодическую ректификацию используют в случае часто меняющихся по составу смесей и при небольших производительностях.

17.3.1. Ректификационные установки

Схемы установок. Рассмотрим схему ректификационной установки *непрерывного действия* для разделения бинарной смеси (рис. 17-13).

Для непрерывного проведения ректификации необходимо, чтобы поступающая на разделение смесь соприкасалась со встречным потоком пара с несколько большей концентрацией ВК, чем в жидкой смеси. Поэтому исходную смесь подают в то место ректификационной колонны 3, которое соответствует этому условию. Место ввода исходной смеси, нагретой до температуры кипения в подогревателе 2, называют *тарелкой питания*, или *питательной тарелкой*. Положение тарелки питания или ввода исходной смеси специально рассчитывается. Тарелка питания делит колонну на две части: верхнюю – *укрепляющую* и нижнюю – *исчерпывающую*. В укрепляющей части происходит обогащение поднимающихся паров низкокипящим компонентом, а в исчерпывающей – удаление НК. Поток пара, поднимающегося по ректификацион-

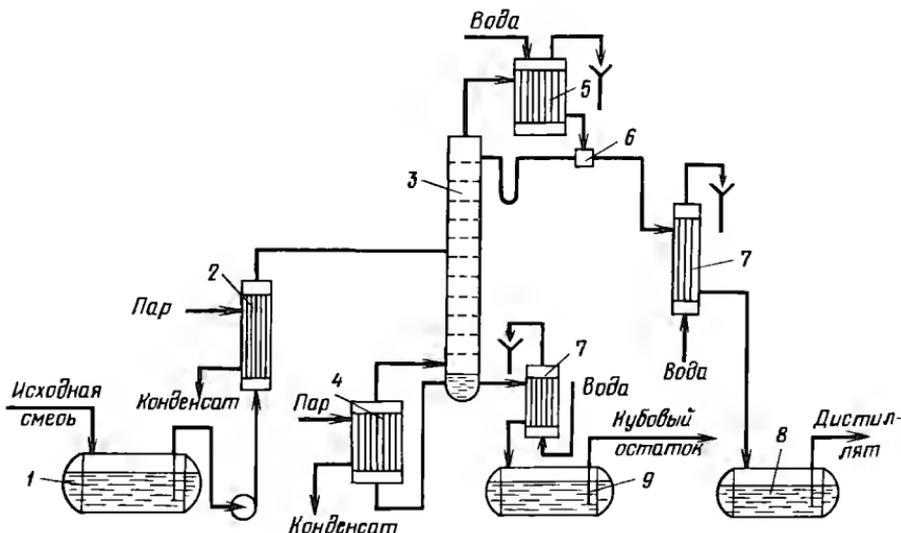


Рис. 17-13. Схема ректификационной установки непрерывного действия:

1 – емкость для исходной смеси; 2 – подогреватель, 3 – колонна; 4 – кипятильник; 5 – дефлегматор; 6 – делитель флегмы; 7 – холодильник; 8 – сборник дистиллята; 9 – сборник кубового остатка

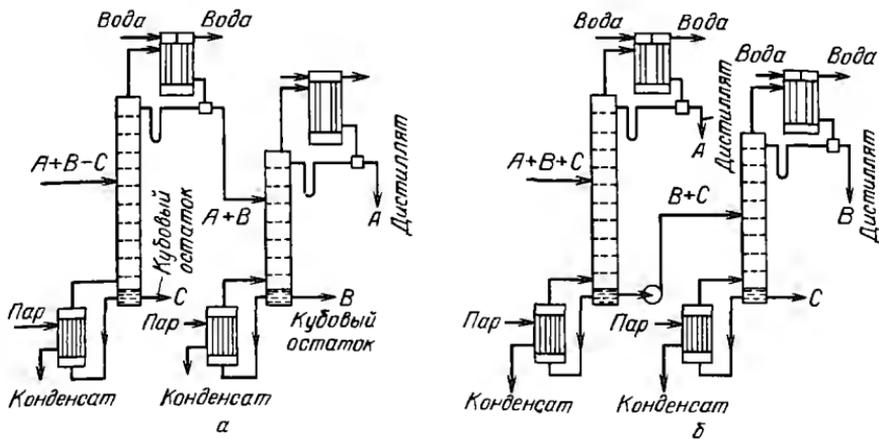


Рис. 17-14. Варианты (а, б) схем ректификации трехкомпонентных смесей

ной колонне, поддерживается испарением части кубовой жидкости в кипятыльнике 4, а поток жидкости, текущей по колонне сверху вниз, — возвратом части флегмы, образующейся при конденсации выходящих из колонны паров в дефлегматоре 5. Отметим, что отношение количества киломолей флегмы Φ , приходящегося на 1 кмоль отбираемого дистиллята P , называют флегмовым числом R (т. е. $R = \Phi/P$). Понятие о флегмовом числе введено для удобства анализа и расчета процесса ректификации.

К достоинствам непрерывной ректификации относятся высокая производительность, однородность получаемого продукта, легкость автоматизации, возможность рекуперации теплоты.

При непрерывной ректификации многокомпонентных смесей в установке должна быть не одна колонна, а больше, так как в одной колонне можно разделить смесь только на два продукта. В общем случае число колонн N равно числу компонентов K разделяемой смеси минус 1, т. е.

$$N = K - 1.$$

Поясним это на примере разделения трехкомпонентной смеси (рис. 17-14). Для этого случая разделения возможны два варианта организации процесса. По варианту *а* два наиболее летучих компонента $A + B$ переходят в дистиллят, высококипящий компонент C остается в кубовом остатке, а смесь $A + B$ поступает в другую колонну. По варианту *б* в кубовом остатке остается смесь компонентов $B + C$, которые направляются в другую колонну на разделение. Таким образом, все последующие колонны при многокомпонентной ректификации также должны состоять из двух частей — укрупляющей и исчерпывающей.

Следует отметить, что вариант *а* и аналогичные ему возможны не всегда (в отличие от варианта *б*), поскольку ограничены соотношением относительных летучестей компонентов и их содержанием в исходной смеси. Например, отделение смеси $A + B$ от C (вариант

а) на рис. 17-14 возможно при условии $\alpha_B > (\alpha_A + \alpha_C)$ или $\alpha_B > \sum \alpha_x$ (где $\sum \alpha_x = \alpha_A x_A + \alpha_C x_C$ — средняя суммарная относительная летучесть остальных компонентов). Таким образом, отделение в паровой фазе i -го компонента возможно только тогда, когда его относительная летучесть α_i больше средней относительной летучести всех компонентов:

$$\sum \alpha_i x_i = \alpha_A x_A + \alpha_B x_B + \alpha_C x_C + \dots$$

С увеличением числа компонентов исходной смеси возможное число вариантов взаимного соединения колонн быстро возрастает.

Ректификационные аппараты. Основными типами аппаратов для проведения процесса ректификации являются тарельчатые и насадочные колонны, которые по устройству принципиально не отличаются от тарельчатых и насадочных абсорберов, рассмотренных в гл. 16. Кроме того, в ряде случаев, в основном для ректификации под вакуумом, используют пленочные колонны. Все эти аппараты, в отличие от абсорберов, для снижения потерь теплоты покрывают тепловой изоляцией.

Для увеличения поверхности фазового контакта в насадочных ректификационных колоннах часто применяют фасонную насадку с большими удельной поверхностью и свободным объемом (проволочные спирали, регулярная металлическая насадка и т. п.). Обычно такую достаточно дорогую насадку применяют для разделения смесей компонентов с близкой температурой кипения.

Основной отличительной особенностью ректификационных колонн является то, что для проведения ректификации они должны быть снабжены соответствующей теплообменной аппаратурой (кипятильником, подогревателем, конденсатором-дефлегматором, холодильниками дистиллята и кубового остатка).

Обычно дефлегматор (рис. 17-15, а) устанавливают выше верха колонны, для того чтобы флегма стекала в колонну самотеком.

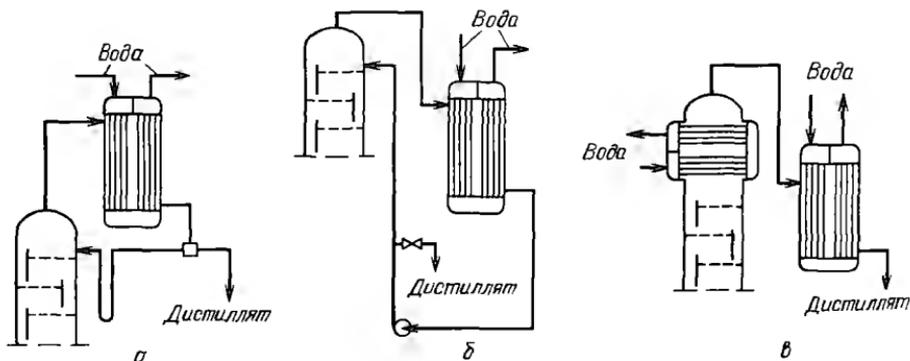


Рис. 17-15. Варианты расположения дефлегматоров:

а — с полной конденсацией и подачей флегмы самотеком; б — с полной конденсацией и подачей флегмы насосом; в — с частичной конденсацией паров

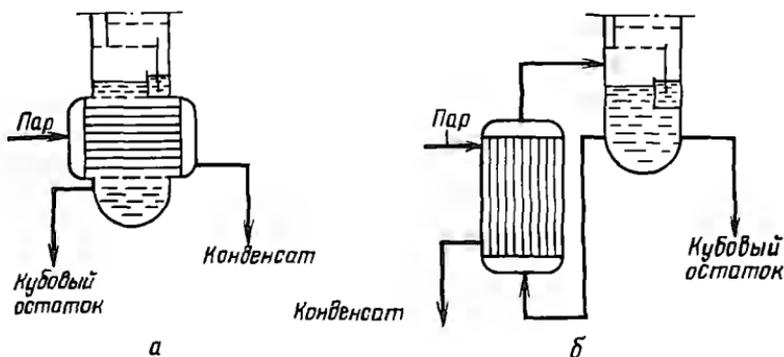


Рис. 17-16. Расположение встроенного (а) и выносного (б) кипятильников

Если высота колонны велика, то для удобства ее обслуживания и снижения высоты здания дефлегматор устанавливают ниже верха колонны (рис. 17-15, б). В этом случае для подачи флегмы на орошение колонны необходима установка дополнительного насоса. Иногда дефлегматор встраивают в верху колонны (рис. 17-15, в). При этом из колонны выходят пары в количестве, равном количеству дистиллята.

Для обеспечения образования восходящего по колонне потока пара используют различные по устройству *кипятники*, которые встраивают внутрь колонны (рис. 17-16, а) или делают выносными (рис. 17-16, б). Последний вариант на практике встречается чаще, так как в этом случае облегчаются ремонт и замена кипятника. Такие кипятники обычно устанавливают ниже колонны для улучшения естественной циркуляции кубовой жидкости.

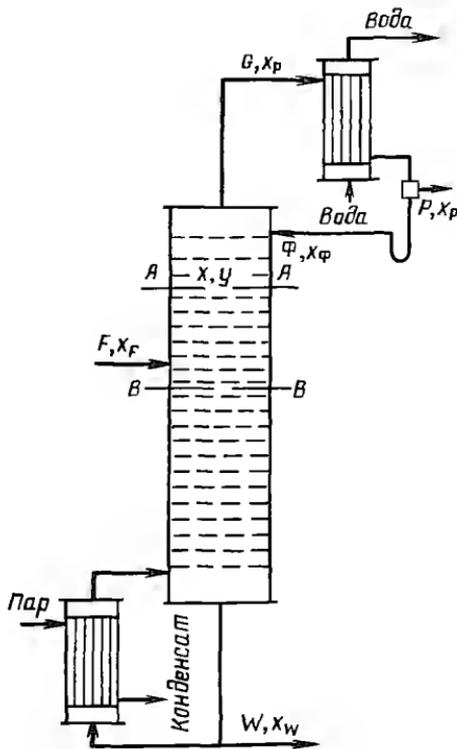
17.3.2. Анализ работы ректификационных колонн и их расчет

Известно два основных метода анализа работы и расчета ректификационных колонн: графоаналитический (часто этот метод называют графическим) и аналитический. Графический метод проще и нагляднее, поэтому с него и начнем рассмотрение анализа работы и расчета ректификационных колонн. При этом необходимо ввести следующие основные допущения, мало искажающие действительный процесс, но существенно упрощающие его анализ и расчет:

1) молярные теплоты испарения компонентов при одной и той же температуре приблизительно одинаковы (правило Трутона), поэтому каждый киломоль пара при конденсации испаряет 1 кмоль жидкости. Следовательно, количество поднимающихся паров (в киломолях) в любом сечении колонны одинаково;

2) в дефлегматоре не происходит изменения состава пара. Если весь пар конденсируется в дефлегматоре, то это положение полностью соответствует реальным условиям. Следовательно, состав

Рис. 17-17. К выводу уравнения материального баланса



пара, уходящего из ректификационной колонны, равен составу дистиллята, т.е. $y_p = x_p$;

3) при испарении жидкости в кипятыльнике не происходит изменения ее состава. Следовательно, состав пара, образующегося в кипятыльнике, соответствует составу кубового остатка, т.е. $y_w = x_w$;

4) теплоты смешения компонентов разделяемой смеси равны 0.

Оговорим, что при этом перед подачей в колонну смесь подогревают до температуры кипения жидкости в том сечении колонны, в которое она поступает.

Материальный баланс ректификационной колонны. Введем обозначения (рис. 17-17):

F, x_F — поток (кмоль/с) и концентрация (молярные доли) НК исходной смеси;

P, x_p — поток и концентрация НК дистиллята;

W, x_w — поток и концентрация НК кубового остатка;

Φ, x_ϕ — поток и концентрация НК флегмы;

G — количество пара (кмоль/с), выходящего из колонны.

Тогда материальный баланс колонны по всему потоку

$$F + \Phi = G + W,$$

но $G = P + \Phi$, и поэтому

$$F = P + W. \quad (17.20)$$

Материальный баланс по низкокипящему компоненту

$$Fx_F = Px_p + Wx_w. \quad (17.21)$$

Уравнения рабочих линий. Поскольку условия работы укрепляющей и исчерпывающей частей ректификационной колонны различны, то рассмотрим материальные балансы для них отдельно.

Для укрепляющей части колонны возьмем произвольное сечение $A-A$ (см. рис. 17-17), которому соответствуют текущие концентрации x и y , и составим материальный баланс по НК для верха этой части колонны:

$$Gy + Lx_p = Gy_p + Lx,$$

откуда

$$y = y_p - (L/G)(x_p - x), \quad (17.22)$$

где L — количество флегмы, стекающей в верхней части колонны.

Причем

$$L = \Phi = PR. \quad (17.23)$$

Количество поднимающихся по колонне паров

$$G = \Phi + R = PR + P = P(R + 1). \quad (17.24)$$

$$q = \frac{\Phi}{P}$$

Так как по принятому допущению $y_p = x_p$, то уравнение (17.22) при подстановке в него соответствующих значений L и G принимает вид

$$y = x_p - \frac{PR}{P(R+1)}(x_p - x) = \frac{R}{R+1}x - \frac{R}{R+1}x_p + x_p = \frac{R}{R+1}x + x_p \left(1 - \frac{R}{R+1}\right),$$

откуда получаем уравнение рабочей линии укрепляющей части колонны:

$$y = [R/(R+1)]x + x_p/(R+1). \quad (17.25)$$

При $x = x_p$ $y = x_p$, т.е. рабочая линия укрепляющей части колонны пересекает диагональ с абсциссой x_p , что и следовало ожидать, учитывая второе допущение.

Обозначим $R/(R+1) = A$, а $x_p/(R+1) = B$. Тогда уравнение (17.25) примет вид соотношения

$$y = Ax + B, \quad (17.26)$$

которое является уравнением прямой линии. В нем A — тангенс угла наклона α рабочей линии к оси абсцисс, а B — отрезок, отсекаемый рабочей линией на оси ординат (рис. 17-18).

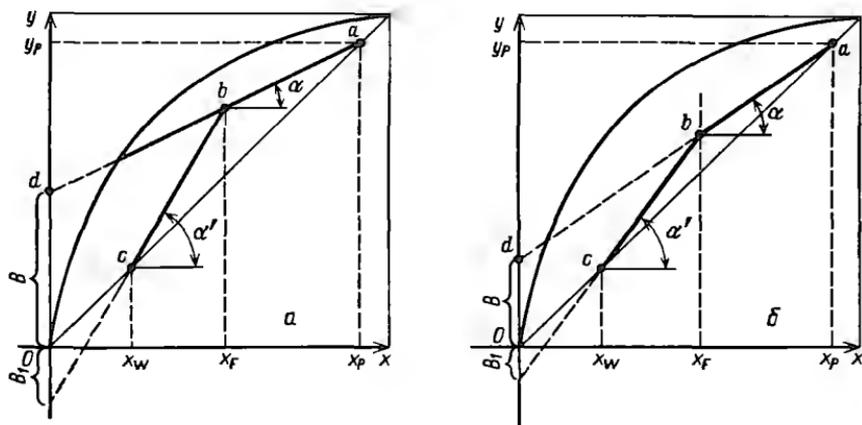


Рис. 17-18. К выводу уравнений рабочих линий верхней (а) и нижней (б) частей ректификационной колонны

При выводе уравнения рабочей линии *исчерпывающей* части колонны следует учитывать, что количество орошения этой части колонны увеличивается на величину расхода F исходной смеси. Рассмотрим материальный баланс для низа *исчерпывающей* части колонны — ниже произвольного сечения $B - B$ (см. рис. 17-17); текущие концентрации НК в фазах x и y .

Обозначим количества поднимающегося по нижней части колонны пара G' , а стекающей флегмы — L' . Тогда

$$G'y_w + L'x = G'y + L'x_w.$$

Если обозначить через $f = F/P$, то $F = Pf$. Количество стекающей по нижней части колонны флегмы $L' = \Phi + F = PR + fP = P(R + f)$. Количество поднимающегося по колонне пара не меняется, т. е.

$$G' = G = P(R + 1),$$

откуда

$$y = y_w + (L'/G')(x - x_w) = y_w + (x - x_w)P(R + f)/[P(R + 1)],$$

тогда с учетом того, что $y_w = x_w$, получим

$$\begin{aligned} y &= x_w + [(R + f)/(R + 1)](x - x_w) = \\ &= x_w + [(R + f)/(R + 1)]x - [(R - f)/(R + 1)]x_w = \\ &= [(R + f)/(R + 1)]x + x_w[1 - (R + f)/(R + 1)]. \end{aligned}$$

После соответствующих преобразований имеем

$$y = [(R + f)/(R + 1)]x - [(f - 1)/(R + 1)]x_w, \quad (17.27)$$

или

$$y = A_1 x - B_1, \quad (17.28)$$

где $A_1 = \text{tg } \alpha'$ (см. рис. 17-18); B_1 — отрезок, отсекаемый рабочей линией на оси ординат (см. рис. 17-18).

При $x = x_w$ $y = x_w$, т. е. рабочая линия *исчерпывающей* части колонны проходит через точку, лежащую на диагонали с абсциссой x_w .

Итак, рабочая линия *укрепляющей* части колонны пересекает диагональ в точке с абсциссой x_p , а рабочая линия *исчерпывающей* части — в точке с абсциссой x_w . Теперь выясним, где же эти линии пересекаются.

Ордината точки пересечения, определяемая по уравнениям (17.25) и (17.27), будет одинаковой. Следовательно, можно приравнять правые части этих уравнений:

$$[R/(R + 1)]x + [x_p/(R + 1)] = [(R + f)/(R + 1)]x - [(f - 1)/(R + 1)]x_w,$$

или

$$Rx + x_p = (R + f)x - (f - 1)x_w.$$

Решая последнее выражение относительно абсциссы с координатой x , после простейших преобразований получаем $x = x_p$, т. е.

В другом случае пересечение рабочих линий в точке b_3 невозможно потому, что при этом концентрация НК в паре была бы выше, чем в жидкой фазе, а при перегонке этого не может быть. Вот почему линии рабочих концентраций могут пересекаться по линии x_F только между диагональю и равновесной линией, т. е. только по линии b_0b_1 .

При пересечении рабочих линий в точке b_0 рабочие концентрации равны равновесным, что возможно только при бесконечно большой поверхности массопередачи, так как при этом $\Delta y_{cp} = 0$. Это следует, например, из уравнения массопередачи $[F = M/(K_y \Delta y_{cp})$ при $\Delta y_{cp} = 0]$ или определения ЧЭП $[n_{0y} = (y_x - y_a)/\Delta y_{cp}$ при $\Delta y_{cp} = 0]$. В этом случае (линия ad_1 на рис. 17-19) флегмовое число должно быть минимальным, а величина отрезка B — максимальной, т. е.

$$B_{\max} = x_p / (R_{\min} + 1) \quad \text{или} \quad R_{\min} = (x_p - B_{\max}) / B_{\max}, \quad (17.29)$$

причем B_{\max} определяют графически (см. рис. 17-19).

Из уравнения (17.26) рабочей линии верхней части колонны для рассматриваемого случая (т. е. для условия пересечения рабочих линий в точке b_0) следует, что

$$A = R_{\min} / (R_{\min} + 1) = \operatorname{tg} \alpha,$$

откуда

$$\operatorname{tg} \alpha = ae / (b_0e) = (y_p - y_F^*) / (x_p - x_F) = (x_p - y_F^*) / (x_p - x_F) = R_{\min} / (R_{\min} + 1). \quad (17.30)$$

Решая уравнение (17.30) относительно R_{\min} , получим

$$R_{\min} = (x_p - y_F^*) / (y_F^* - x_F) = (y_p - y_F^*) / (y_F^* - x_F). \quad (17.31)$$

При пересечении рабочих линий в точке b_1 на диагонали, т. е. если бы направления рабочих линий совпадали с диагональю диаграммы, отрезок на оси ординат B был бы равен 0, и тогда $R = (x_p - 0) / 0 = \infty$. При этом ЧТТ будет минимальным, так как рабочая линия максимально удалена от линии равновесия. Практически это возможно при работе колонны без отбора дистиллята (т. е. колонна работает на себя) и $R = \Phi / 0 = \infty$. На практике рабочие линии пересекаются в точке b и $R > R_{\min}$, т. е. $R = aR_{\min}$ (где примерное значение $a = 1,1 \div 3$).

Таким образом, типичная зависимость ЧТТ ректификационной колонны от величины флегмового числа представлена на рис. 17-20. С помощью подобной зависимости $n = f(R)$ можно найти лишь ориентировочное значение рабочего флегмового числа, поскольку в данном случае на рис. 17-20 учитываются практически только капитальные вложения. Для нахождения оптимального флегмового числа необходимо учитывать еще и эксплуатационные затраты на проведение процесса ректификации, которые вносят существенный вклад в общую стоимость процесса (в рассматриваемом случае это прежде всего расходы теплоты на проведение процесса).

Для многокомпонентных смесей, составляя материальный баланс для каждого компонента, получим уравнения рабочих ли-

ний, аналогичные уравнениям (17.25) и (17.27) рабочих линий для бинарных смесей. Так, для трехкомпонентной смеси, состоящей из компонентов $A + B + C$, для укрепляющей части колонны уравнения рабочих линий имеют вид

$$y_A = [R/(R + 1)] x_A + x_{AP}/(R + 1), \quad (17.32a)$$

$$y_B = [R/(R + 1)] x_B + x_{BP}/(R + 1), \quad (17.32b)$$

$$y_C = [R/(R + 1)] x_C + x_{CP}/(R + 1); \quad (17.32в)$$

в общем случае для i -компонентной смеси

$$y_i = [R/(R + 1)] x_i + x_{iP}/(R + 1). \quad (17.32г)$$

Для исчерпывающей части колонны

$$y_A = [(R + f)/(R + 1)] x_A - [(f - 1)/(R + 1)] x_{AW}, \quad (17.33a)$$

$$y_B = [(R + f)/(R + 1)] x_B - [(f - 1)/(R + 1)] x_{BW}, \quad (17.33б)$$

$$y_C = [(R + f)/(R + 1)] x_C - [(f - 1)/(R + 1)] x_{CW}; \quad (17.33в)$$

для i -компонентной смеси

$$y_i = [(R + f)/(R + 1)] x_i - [(f - 1)/(R + 1)] x_{iW}, \quad (17.33г)$$

где $y_A, y_B, y_C, \dots, y_i$ — концентрации компонентов A, B, C, \dots, i в паре в любом сечении укрепляющей или исчерпывающей частей колонны; $x_A, x_B, x_C, \dots, x_i$ — концентрации компонентов A, B, C, \dots, i в жидкости в любом сечении укрепляющей или исчерпывающей частей колонны; $x_{AP}, x_{BP}, x_{CP}, \dots, x_{iP}$ и $x_{AW}, x_{BW}, x_{CW}, \dots, x_{iW}$ — концентрации компонентов A, B, C, \dots, i в дистилляте и кубовом остатке соответственно.

Минимальное флегмовое число для каждого из компонентов многокомпонентной смеси определяют по уравнению (17.31). Например, для компонента A

$$R_{\min} = (x_{AP} - y_{AP}^*) / (y_{AP}^* - x_{AP}) \quad (17.34)$$

или для любого i -го компонента

$$R_{\min} = (x_{iP} - y_{iP}^*) / (y_{iP}^* - x_{iP}),$$

где y_{AP}^*, y_{iP}^* — концентрация компонента A или i в паре, равновесном с исходной жидкостью с концентрацией x_{AP} и x_{iP} .

Тепловой баланс ректификационной колонны. Тепловой баланс колонны непрерывного действия имеет вид (рис. 17-21)

$$Q_{\text{кнп}} + Q_F + Q_\Phi = Q_G + Q_W + Q_n, \quad (17.35)$$

где $Q_{\text{кнп}}$ — приход теплоты с теплоносителем в кипятильнике; Q_F — приход теплоты с исходной смесью; Q_Φ — приход теплоты с флегмой; Q_G — расход теплоты с уходящим из колонны паром; Q_W — расход теплоты с уходящим из колонны кубовым остатком; Q_n — потери теплоты в окружающую среду.

С учетом того, что $F = P + W$, $G = P(R + 1)$ и $\Phi = PR$, имеем

$$Q_{\text{кнп}} + (P + W)H_F + PRH_\Phi = P(R + 1)H_G + WH_W + Q_n,$$

откуда главная статья расхода теплоты на проведение процесса ректификации $Q_{\text{кнп}}$ определяется следующим образом:

$$Q_{\text{кнп}} = P(R + 1)H_G + WH_W + Q_n - (P + W)H_F - PRH_\Phi =$$

$$\begin{aligned}
 &= PRH_G + PH_G + WH_W + Q_n - PH_F - PRH_\Phi - WH_F = \\
 &= PR(H_G - H_\Phi) + P(H_G - H_F) + W(H_W - H_F) + Q_n.
 \end{aligned}$$

Но $H_G - H_\Phi = r_\Phi$ (r_Φ — теплота испарения флегмы), тогда

$$Q_{\text{кнп}} = PRr_\Phi + P(H_G - H_F) + W(H_W - H_F) + Q_n, \quad (17.36)$$

где PRr_Φ — теплота, идущая на испарение флегмы; $P(H_G - H_F)$ — теплота на испарение дистиллята; $W(H_W - H_F)$ — теплота на нагрев кубового остатка от температуры исходной смеси на входе в колонну до температуры кипения остатка.

Расход греющего пара в кипятильнике

$$D = Q_{\text{кнп}}/r,$$

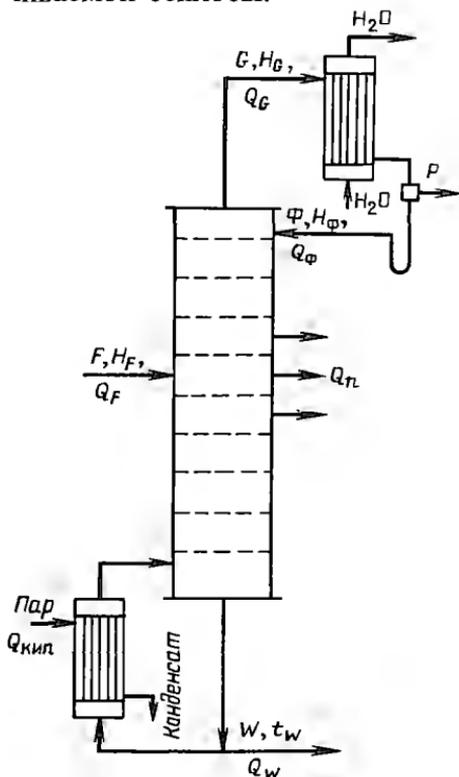
где r — теплота парообразования греющего пара.

Если $H_\Phi \approx H_F$, то уравнение (17.36) упрощается:

$$Q_{\text{кнп}} = P(R + 1)r_\Phi + W(H_W - H_F) + Q_n. \quad (17.37)$$

Из уравнения (17.37) видно, что расход теплоты на ректификацию существенно зависит от флегмового числа R .

Следует отметить, что расход теплоты на ректификацию достаточно велик. Поэтому при проектировании ректификационной установки нужно рассмотреть возможность рекуперации части затрачиваемой теплоты.



Наиболее заметная экономия может быть достигнута при использовании принципа теплового насоса, когда уходящий из колонны пар подвергается сжатию в компрессоре до давления, соответствующего требуемой температуре его конденсации в кубе-кипятильнике. При этом отпадает необходимость в конденсаторе-дефлегматоре и расходе воды на конденсацию. Очевидно, что наиболее рациональное применение последнего варианта — при разделении смесей с близкими температурами кипения.

Если кубовый остаток является водой с очень низким содержанием примесей, то целесообразно его обогреть проводить острым паром, а не через

Рис. 17-21 К выводу уравнения теплового баланса ректификационной колонны

стенку кипятильника, т.е. в этом случае отпадает необходимость в кипятильнике и происходит ускорение процесса теплопереноса вследствие непосредственного контакта теплоносителей.

Частичный предварительный нагрев исходной смеси можно провести, пропустив ее через дефлегматор или холодильники дистиллята и кубового остатка. При этом, помимо экономии теплоты на подогрев исходной смеси, снижается расход охлаждающей воды в дефлегматоре и холодильниках. Поэтому при расчете ректификационной установки следует выбрать рациональную тепловую схему, основанную на технико-экономическом расчете.

Выбор рабочего флегмового числа. Типичная зависимость ЧТТ (а значит, и высоты ректификационной колонны) от величины R представлена на рис. 17-20, который построен на основе анализа работы ректификационной колонны (см. разд. 17.3.2).

Из этого рисунка видно, что с увеличением флегмового числа ЧТТ уменьшается. Но увеличение значения R ведет к росту расхода теплоты (греющего пара) на проведение процесса ректификации. Поэтому вопрос выбора оптимального флегмового числа наиболее правильно решать путем технико-экономического расчета процесса (см. рис. 17-22).

Эксплуатационные затраты I возрастают пропорционально величине R , поскольку они в основном определяются расходом теплоты на проведение процесса. Отметим, что капитальные вложения с увеличением R снижаются до определенного значения R , после чего наблюдается некоторое их увеличение. Это объясняется тем, что с увеличением R увеличивается и плотность орошения колонны, а это часто приводит к снижению допустимой скорости пара в колонне и, следовательно, к росту ее диаметра. Последнее влечет за собой увеличение объема колонны и, соответственно, увеличение капитальных вложений. Таким образом, кривая, отражающая суммарные затраты на проведение ректификации, должна иметь минимум, который и определяет оптимальное флегмовое число R_{opt} .

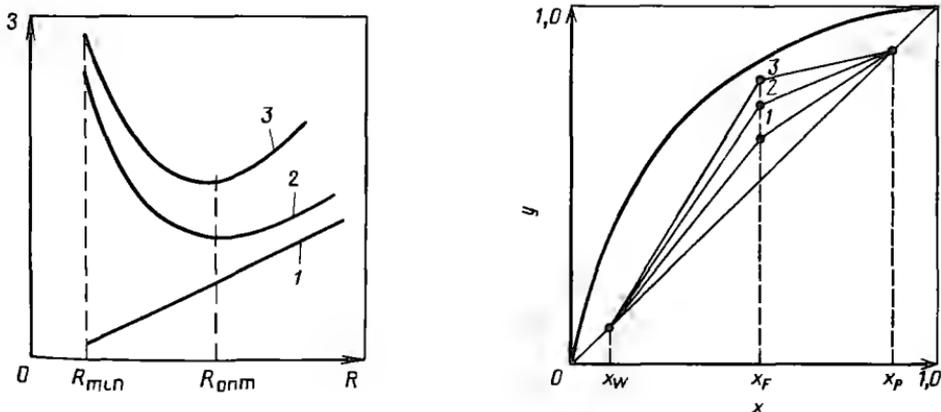


Рис. 17-22. К определению оптимального флегмового числа с помощью технико-экономического расчета процесса:

1—эксплуатационные затраты (3), 2—капитальные вложения, 3—общие затраты на ректификацию

Рис. 17-23. К определению оптимального флегмового числа по упрощенной методике

Часто для упрощения выбор оптимального флегмового числа проводят по следующей методике. Задаются рядом значений R в пределах $R_{\min} < R < \infty$ и получают ряд положений рабочих линий на диаграмме $y - x$ (рис. 17-23) с точками пересечения по вертикали с абсциссой x_F 1, 2, 3 и т. д. Для этих положений рабочих линий определяют соответственно число единиц переноса n_{Oy} и затем строят графическую зависимость $n_{Oy}(R + 1) = f(R)$. Величина $n_y \sim H$ (где H — высота колонны), а $(R + 1) \sim G$ (где G — расход пара, выходящего из колонны; в данном случае величина G отнесена к 1 кмоль дистиллята). Отметим, что к тому же сечению колонны $S \sim G$, т. е. произведение $n_{Oy}(R + 1) \sim HS \sim V$ (где V — объем колонны). Таким образом, величина $n_{Oy}(R + 1)$ характеризует как

$n_{Oy}(R + 1)$

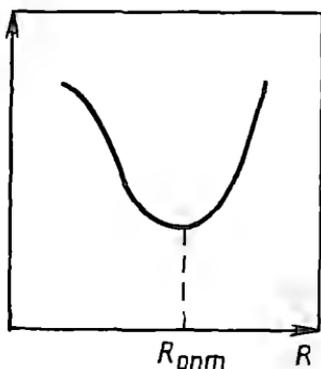


Рис. 17-24. К выбору оптимального флегмового числа

эксплуатационные затраты, так и капитальные вложения. На рис. 17-24 представлена типичная зависимость $n_{Oy}(R + 1) = f(R)$. Для упрощения построения графика этой зависимости вместо величины n_{Oy} на оси ординат можно поставить $n_r(R + 1)$.

17.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Периодически действующие ректификационные установки применяют, как правило, для разделения жидких смесей в тех случаях, когда использование непрерывнодействующих установок нецелесообразно. Обычно это характерно для технологических процессов, в которых количества подлежащих разделению смесей невелики и требуется определенное время для накопления этих продуктов перед разделением или в условиях часто меняющегося состава исходной смеси. Последний случай специфичен для гибких технологических процессов, в которых спектр получаемых продуктов весьма разнообразен.

Периодическую ректификацию проводят на установках с практически идентичной принципиальной схемой. Один из возможных вариантов такой установки показан на рис. 17-25.

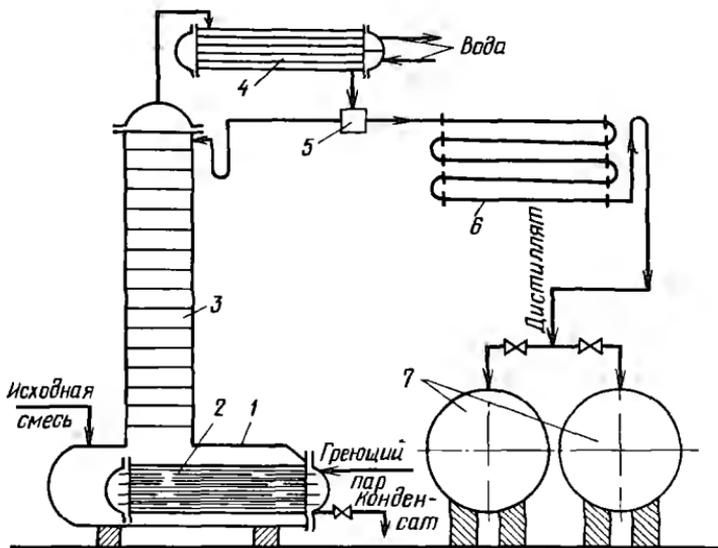


Рис. 17-25. Схема установки для проведения периодической ректификации:
 1 – куб-кипятильник; 2 – подогреватель; 3 – ректификационная колонна; 4 – дефлегматор; 5 – делитель потока; 6 – холодильник; 7 – сборники

Исходную смесь периодически загружают в куб-кипятильник 1, снабженный подогревателем 2, в который подается теплоноситель, например насыщенный водяной пар. Исходную смесь доводят до кипения. Образующиеся пары поднимаются по колонне 3, в которой происходит противоточное взаимодействие этих паров с жидкостью (флегмой), поступающей из дефлегматора 4. Часть конденсата после делителя потока возвращается в колонну в виде флегмы, другая часть – дистиллят Р – через холодильник 6 собирается в сборниках 7 в виде отдельных фракций. Процесс ректификации заканчивают обычно после того, как будет достигнут заданный средний состав дистиллята. Таким образом, колонна 3 является аналогом укрепляющей части колонны непрерывного действия, а куб выполняет роль исчерпывающей части.

Периодическая ректификация может осуществляться двумя способами: 1) при постоянном составе дистиллята ($x_p = \text{const}$) и 2) при постоянном флегмовом числе ($R_p = \text{const}$).

В первом случае количество флегмы по мере уменьшения содержания легколетучего компонента в кубе должно постепенно возрастать. В промышленных условиях установки для проведения такого процесса необходимо оснащать управляющими автоматизированными системами, способными осуществлять непрерывное и строго программированное изменение питания колонны флегмой и подачи теплоносителя в испаритель (куб колонны). Изменение основных расходных параметров можно проводить, например, по данным о качественном составе легколетучего компонента либо в кубовой жидкости, либо в дистилляте.

Расчет процесса этого варианта работы периодической ректификации сводится к определению интервала изменений флегмового числа и основных размеров ректификационной колонны.

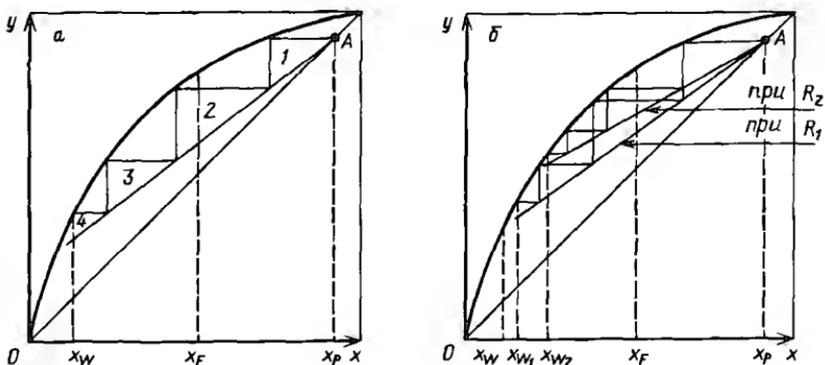


Рис. 17-26. Графический метод определения числа теоретических ступеней $n_T = 1, 2, 3, \dots$ изменения концентраций (а) и составов кубовой жидкости x_{w1}, x_{w2}, \dots при различных значениях R (б)

Определение интервала изменения величины R можно находить различными способами. Ниже рассматривается один из возможных вариантов. Находят рабочее флегмовое число R_x на конечный момент проведения процесса при заданном значении x_w . Это можно сделать одним из методов, указанных ранее (см. разд. 17.3.2): например, минимизацией функции $n_T(R + 1) = f(R)$ и нахождением минимального объема ректификационной колонны. Для найденного значения флегмового числа графическим способом определяют потребное число теоретических ступеней изменения концентраций (рис. 17-26).

Принимая, что число n_T в процессе работы при различных режимах остается постоянным, и пренебрегая изменением количества задерживаемой жидкости на контактных устройствах, проводят произвольно из точки A ряд рабочих линий (рис. 17-26, б) и вписывают между ними и линией равновесия найденное число ступеней изменения концентрации. Определяют составы кубовой жидкости по легколетучему компоненту x_{w1}, x_{w2}, x_{w3} и т.д., соответствующие определенным значениям R для каждого положения рабочей линии. Строят графическую зависимость состав кубовой жидкости x_w – флегмовое число R (рис. 17-27). Из анализа зависимости $x = f(R)$ определяют рабочее флегмовое число на начальный момент разделения R_n , которое соответствует содержанию $x = x_f$. С помощью уравнений материального баланса

$$F = P + W, \quad Fx_f = Px_p + Wx_w, \quad G = P(R + 1)$$

на рис. 17-27 наносят зависимости P и G как функцию состава кубового остатка по НК для произвольного момента работы колонны. Таким образом, в зависимости от состава кубового остатка с помощью рис. 17-27 можно точно определить, какое количество дистиллята необходимо отбирать, каковы при этом количество поднимающихся паров и величина R на данный момент проведения периодической ректификации.

Рис. 17-27. Определение рабочего флегмового числа в начальный (R_H) и конечный (R_K) моменты разделения исходя из зависимости состав кубовой жидкости — флегмовое число

В дальнейшем расчет сводится к нахождению высоты и диаметра колонны, который проводят описанными выше методами (см. разд. 15.7.2). При этом необходимо предварительно задать время проведения процесса и в зависимости от этого решить задачу потребной производительности колонны. Можно, например, за единицу времени отбирать определенное количество дистиллята.

В случае проведения периодической ректификации при постоянном флегмовом числе ($R = \text{const}$) состав получаемого дистиллята изменяется во времени. Этот способ более широко применяется в производственных условиях. При этом, как правило, проводят так называемую *фракционную перегонку*, когда получаемый дистиллят собирают по фракциям определенного состава в отдельные сборники. Один из возможных вариантов такой схемы показан на рис. 17-28.

Из первоначальной загрузки состава x_F по легколетучему компоненту получают дистиллят (первую фракцию) некоторого заданного среднего состава $x_{P,CP}$ и промежуточный остаток состава x_{W1} . Далее этот остаток подвергают повторному разделению — на фракцию состава x_F и конечный остаток x_W . Вторую фракцию в следующем цикле вновь загружают вместе с исходной смесью в куб. В случае необходимости первую фракцию можно еще раз разделить на более концентрированный по легколетучему компоненту продукт и остаток состава x_{W1} , который снова добавляют в исходную смесь. Таким образом можно достигнуть требуемой чистоты конечных продуктов.

Расчет этого варианта периодической ректификации сводится к определению рабочего флегмового числа на начальный момент работы установки и основных размеров ректификационной колонны. Для этого задаются составом первой капли дистиллята $x_{P,CP}$. Одним из методов, указанных ранее (см. разд. 17.3.2), оптими-

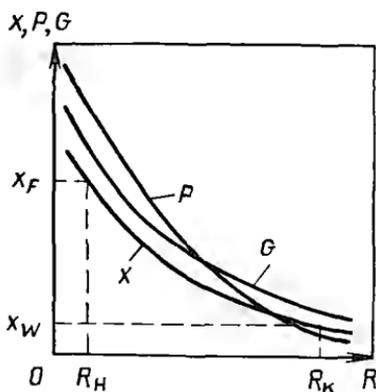
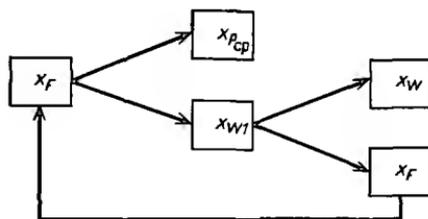


Рис. 17-28. Схема проведения фракционной перегонки



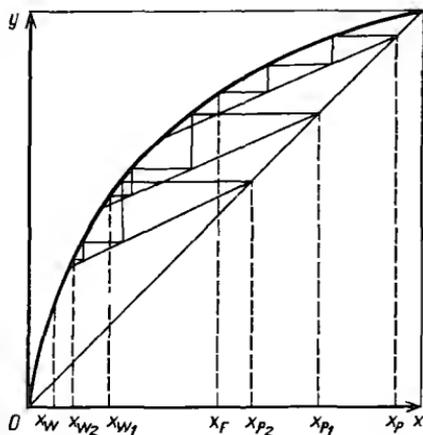


Рис. 17-29. К определению составов кубовой жидкости, соответствующих различным значениям составов дистиллятов x_{W1} , x_{W2} , ... при заданном числе теоретических ступеней n_T (здесь $n_T = 3$)

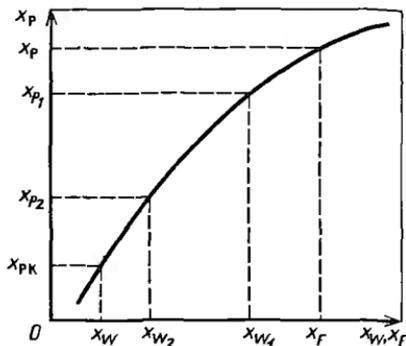


Рис. 17-30. Зависимость состава дистиллята от состава кубовой жидкости

зируют величину R . Затем при этом значении R проводят рабочую линию до начального состава исходной смеси $x_F = \text{const}$ и находят потребное число ступеней изменения концентрации n_T . Для определения средних фракций строится зависимость между составами дистиллята и кубовой жидкости $x_P = f(x_W)$. С этой целью (рис. 17-29) проводят ряд рабочих линий для произвольных концентраций x_{P1} , x_{P2} и т. д. параллельно найденной ранее и, вписывая между этими рабочими линиями и равновесной линией потребное число теоретических ступеней разделения концентраций n_T , определяют соответствующие составы кубовой жидкости x_{W1} , x_{W2} , составы дистиллята x_{P1} , x_{P2} и т. д. Такая зависимость между x_P и x_W показана на рис. 17-30.

С помощью рис. 17-30 в зависимости от количества отбираемых фракций можно решить вопрос о составе этих фракций, при этом их средний состав определяют из уравнения

$$(x_P)_{\text{ср}} = \frac{1}{x_{P1} - x_{P2}} \int_{x_{P2}}^{x_{P1}} x_P dx. \quad (17.38)$$

Определение количества отбираемых фракций дистиллята P проводят с помощью уравнений материального баланса, пренебрегая при этом величиной задержки жидкости в колонне:

$$F = P + W, \quad (17.39)$$

$$\ln(F/W) = \int_{x_{P2}}^{x_{P1}} dx / (x_P - x), \quad (17.40)$$

где F — начальное количество жидкости в кубе; W — текущее значение количества смеси в кубе.

Дальнейший анализ процесса и расчет колонны проводят так же, как и для случая работы установки при $x_p = \text{const}$.

17.5. ЭКСТРАКТИВНАЯ И АЗЕОТРОПНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Уровень трудности разделения смесей с близкими температурами кипения может быть оценен с помощью коэффициента относительной летучести $\alpha = P_A/P_B$. Если значение α невелико, то такую смесь можно разделять под вакуумом. Вместе с тем часто экономически целесообразнее в этом случае оказывается использование метода, основанного на введении в разделяемую смесь дополнительно — *разделяющего* — компонента избирательного действия.

В разделяющем компоненте, который является высококипящим по отношению к одному из двух компонентов исходной смеси, этот последний хорошо растворим, а второй компонент либо нерастворим, либо труднорастворим. Присутствие третьего — *разделяющего*, или *экстрагирующего*, — компонента приводит к снижению сил притяжения нерастворимого компонента в растворе к остальным частицам и в результате этого — к увеличению его относительной летучести в системе (рис. 17-31).

Таким образом, разделяющий агент обладает избирательным действием — повышает давление пара НК в большей степени, чем давление пара ВК. Резкое увеличение α облегчает разделение исходных компонентов, но влечет за собой последующий процесс разделения смеси хорошо растворимого и экстрагирующего компонентов, которые удаляются с остатком. Описанный метод разделения называют *экстрактивной ректификацией*.

В отличие от экстрактивной, *азеотропная ректификация* заключается в осуществлении процесса в присутствии разделяющего компонента, образующего с компонентами разделяемой смеси один или несколько азеотропов, которые в основном отбираются в виде дистиллята. Схема установки для проведения экстрактивной ректификации представлена на рис. 17-32.

Исходную смесь, состоящую из компонентов A и B , подают на тарелку питания колонны I для экстрактивной ректификации. Несколько выше тарелки питания вводят разделяющий агент C . Низкокипящий компонент отбирают в виде дистиллята, а смесь высококипящего компонента B и разделяющего

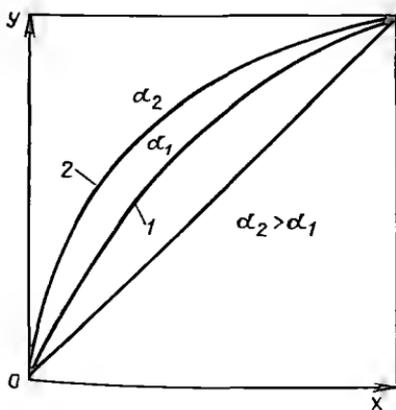


Рис. 17-31. Положение кривой равновесия без добавки (1) и с добавкой (2) разделяющего агента

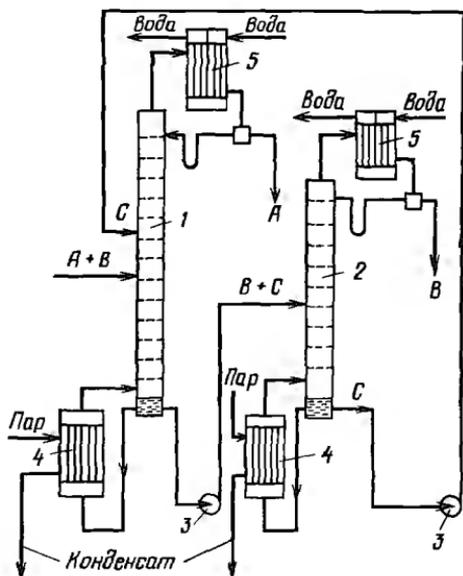


Рис. 17-32. Схема установки для экстрактивной ректификации бинарной смеси:

1—колонна для экстрактивной ректификации; 2—колонна для разделения продукта В и экстрагирующего компонента С; 3—насосы; 4—кипятильники; 5—конденсаторы

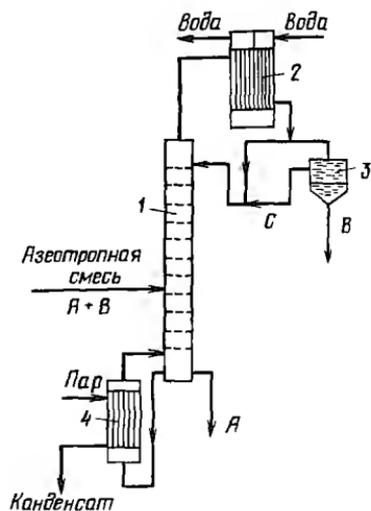


Рис. 17-33. Схема установки для азеотропной ректификации:

1—колонна; 2—конденсатор; 3—отстойник; 4—кипятильник

компонента С из нижней части колонны 1 направляют на разделение в колонну 2. Разделяющий компонент, отбираемый в виде кубового остатка, возвращают на орошение колонны 1.

При азеотропной ректификации (рис. 17-33) исходную азеотропную смесь подают на тарелку питания колонны, которая орошается сверху разделяющим агентом С. Расход разделяющего агента в основном зависит от состава исходной смеси. Так, при азеотропной ректификации расход разделяющего компонента увеличивается с повышением в исходной смеси концентрации тех компонентов, которые отбираются в дистиллят. При экстрактивной ректификации, наоборот, расход разделяющего компонента возрастает при увеличении в исходной смеси концентрации компонентов, отбираемых в виде кубового остатка.

Наиболее сложной задачей при использовании методов экстрактивной и азеотропной ректификации является выбор разделяющего компонента, который должен удовлетворять следующим требованиям: 1) обеспечивать возможно большее повышение коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов; 2) достаточно легко регенерировать; 3) хорошо растворять разделяемые компоненты для предотвращения расслаивания жидкой фазы при температурных условиях в колонне; 4) быть безопасным в обращении, доступным, дешевым, термически стабильным. Обычно при вы-

боре разделяющего агента основываются на справочных данных.

Если в качестве разделяющего агента используют растворимые твердые вещества, то такой процесс разделения называют *солевой ректификацией*.

17.6. ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Принципиально технологические расчеты ректификационных колонн аналогичны расчетам других массообменных аппаратов и основаны на тех же закономерностях, которые достаточно подробно рассмотрены в гл. 15 и 16. Следует, однако, отметить, что процесс ректификации значительно сложнее, например, процесса абсорбции, так как в этом процессе перенос вещества всегда сопровождается теплопереносом. На первый взгляд может показаться, что скорость процесса ректификации зависит только от скорости подвода теплоты к разделяемой смеси. Однако в действительности это не так. Конечно, без подвода теплоты процесс ректификации происходить не будет. Но скорость процесса и его эффективность, как и в любом другом массообменном процессе, зависят обычно от скорости массопереноса между фазами, т. е. от скорости массоотдачи в фазах. Поэтому и для ректификации справедливы все положения, рассмотренные в гл. 15, — влияние на скорость процесса гидродинамических условий, физических свойств фаз и других факторов, выявление лимитирующей стадии процесса, определение его движущей силы и т. д.

Вместе с тем сопряженность процессов массо- и теплопереноса является спецификой ректификации, что приводит к некоторым последствиям, усложняющим анализ и расчет данного процесса. Некоторые из них кратко рассмотрены ниже:

1) температура кипения кубовой жидкости выше температуры кипения дистиллята (и, конечно, флегмы). Если различия между этими температурами значительны, то вклад массопереноса вследствие этой разности температур (большее обогащение пара НК, а флегмы — ВК) может быть заметным:

2) иногда возможно существенное изменение физических свойств сред по высоте колонны, что может повлиять не только на скорость массопереноса, но даже и на величину поверхности контакта фаз (ухудшение или улучшение смачиваемости насадки, изменение размеров пузырьков и т. д.). Последнее обстоятельство связано в основном с изменением поверхностного натяжения жидкости как следствием изменения ее состава и температуры;

3) допущение при анализе и расчете ректификационных колонн равенства молярных теплот испарения компонентов иногда может дать достаточно большие отклонения. Анализ этих возможных эффектов следует проводить в каждом конкретном случае;

4) нижняя часть ректификационной колонны работает при большем орошении по сравнению с верхней, поэтому часто необходимо рассчитывать верхнюю и нижнюю части колонны отдельно.

Вместе с тем следует отметить, что все названные выше эффекты обычно ускоряют процесс массопереноса. Поэтому в случае, если при расчете процесса ректификации используются уравнения, полученные для процесса абсорбции, это, как правило, дает запас производительности и эффективности колонны.

17.7. РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Если многокомпонентную смесь необходимо разделить на составляющие ее компоненты k , то число N колонн, как отмечалось в разд. 17.3.1, должно быть $N = k - 1$. При этом расчет каждой колонны, которую в этом случае называют *простой*, может быть произведен по аналогии с расчетом колонны для бинарной ректификации. Тогда в каждой колонне, за исключением последней, в результате проведения процесса ректификации получают один практически чистый компонент и смесь других компонентов, которые разделяются в последующих колоннах. В последней колонне установки получают два практически чистых компонента.

Часто не требуется четкого разделения исходной смеси на составляющие компоненты, а достаточно получать фракции определенного состава. Данный процесс можно осуществить в одной колонне, отбирая по ее высоте нужные фракции компонентов. Такую колонну называют *сложной*. Она представляет собой несколько простых колонн, поставленных одна на другую. В этом случае существенно снижается необходимая производственная площадь, а число насосов для перекачивания разделяемой смеси из одной колонны в другую в установке, состоящей из простых колонн, сводится к одному.

Организация материальных и тепловых потоков в сложных колоннах для многокомпонентной ректификации практически не отличается от организации потоков в простых колоннах для разделения бинарной смеси. Однако в отличие от бинарной в многокомпонентной смеси кроме веществ, обладающих наибольшей и наименьшей относительной летучестью, существуют соединения, которые по значениям относительной летучести (или температур кипения) располагаются между низкокипящим и высококипящим компонентами. Поэтому расчет ректификационных колонн для разделения многокомпонентных смесей намного сложнее расчета аппаратов для разделения бинарных систем. При этом возможна постановка задачи не полного разделения многокомпонентной смеси на составляющие компоненты, а выделения из этой смеси одного или нескольких компонентов.

Материальный и тепловой балансы сложной колонны для разделения ректификацией многокомпонентной смеси на фракции аналогичны уравнениям, выведенным ранее для бинарной смеси.

Материальный баланс колонны по потоку и i -му компоненту:

$$F = P + W, \quad (17.41) \quad Fx_{iF} = Px_{iP} + Wx_{iW}. \quad (17.42)$$

Подставив в последнее уравнение вместо W величину $(F - P)$

и произведя простые преобразования, получим

$$P/F = (x_{iF} - x_{iW}) / (x_{iP} - x_{iW}) = \varepsilon, \quad (17.43)$$

где $\varepsilon = P/F$ — относительный отбор дистиллята.

Аналогично для смеси нескольких компонентов

$$\varepsilon = \left(\sum_{i=1}^k x_{iF} - \sum_{i=1}^k x_{iW} \right) / \left(\sum_{i=1}^k x_{iP} - \sum_{i=1}^k x_{iW} \right). \quad (17.43a)$$

Относительный отбор кубового остатка соответственно равен

$$1 - \varepsilon = W/F = 1 - P/F = (x_{iP} - x_{iF}) / (x_{iP} - x_{iW}), \quad (17.44)$$

или для смеси компонентов

$$1 - \varepsilon = W/F = 1 - P/F = \left(\sum_{i=1}^k x_{iP} - \sum_{i=1}^k x_{iF} \right) / \left(\sum_{i=1}^k x_{iP} - \sum_{i=1}^k x_{iW} \right). \quad (17.44a)$$

При этом должно соблюдаться условие

$$\sum_i x_{iP} = \sum_i x_{iW} = \sum_i x_{iF} = 1. \quad (17.45)$$

Материальные балансы для укрепляющей и исчерпывающей частей сложной колонны могут быть представлены уравнениями рабочих линий для соответствующих частей колонны (17.32г) и (17.33г). Для расчета многокомпонентной ректификации необходимо иметь уравнения равновесия (17.8), а также уравнения теплового баланса (17.35)–(17.37).

Система уравнений материального, теплового балансов и равновесия позволяет выполнить расчет всех параметров при разделении многокомпонентной смеси, однако из-за ряда особенностей многокомпонентной ректификации в общем случае эта задача решается итерационными методами с использованием вычислительной техники. Эти особенности состоят в следующем:

1) задать можно только две из расчетных концентраций, например концентрацию какого-либо компонента или суммарную концентрацию компонентов в дистилляте и в кубовом остатке. На другие же компоненты можно наложить ограничения только типа «больше или меньше» и определять состав продуктов итерационным методом по уравнениям материального, теплового балансов и равновесия;

2) в любом сечении колонны составы потоков флегмы и паров не идентичны составам жидкости и паров, полученных при однократном испарении сырья. Поэтому составы флегмы и паров в некотором сечении m можно точно определить лишь после расчета соответствующей части колонны и определения составов флегмы (x_i), стекающей с первой тарелки укрепляющей части колонны, и паров y_i , поднимающихся из исчерпывающей части колонны;

3) концентрации промежуточных по температурам кипения компонентов по высоте сложной колонны могут проходить через максимум или минимум.

Применяются также и приближенные методы расчета с использованием некоторых допущений, таких как постоянство флегмового числа, постоянство относительной летучести по высоте той или иной частей колонны, эмпирические зависимости между флегмовым числом и числом теоретических тарелок и т. д.

Условимся, что компоненты, концентрации которых в продуктах разделения – дистилляте и кубовом остатке – заданы, называются *ключевыми*. В составе разделяемой смеси могут находиться компоненты, величины летучестей которых занимают промежуточные значения между значениями для низкокипящих и высококипящих ключевых компонентов. Разумеется, в результате разделения эти компоненты, называемые *распределенными*, будут присутствовать как в дистилляте, так и в кубовом остатке. Напротив, в разделяемой смеси могут присутствовать компоненты с относительной летучестью, существенно большей (существенно меньшей) летучести низкокипящего (высокипящего) ключевого компонента. В результате разделения содержание таких компонентов в одном из продуктовых потоков будет близко к нулю, и поэтому они называются *нераспределенными*.

17.7.1. Расчет ректификации в режиме полного орошения ($R \rightarrow \infty$)

Основы расчета. При работе колонны в режиме с бесконечно большим флегмовым числом число тарелок будет минимальным (n_{\min}). Для идеальных смесей n_{\min} может быть определено из уравнения Фенске

$$n_{\min} = \frac{\lg[(x_{iP}/x_{iW})/(x_{jP}/x_{jW})]}{\lg(\alpha_i/\alpha_j)} - 1 = \frac{\lg(\psi_i/\psi_j)}{\lg \alpha_{i,j}} - 1, \quad (17.46)$$

где $\psi_i = x_{iP}/x_{iW}$, $\psi_j = x_{jP}/x_{jW}$ – коэффициенты распределения соответствующих компонентов между дистиллятом и кубовым остатком; $\alpha_{i,j} = \alpha_i/\alpha_j$ – коэффициент относительной летучести для компонентов i, j (в первом приближении принимается постоянным).

Если дефлегматор работает с неполной конденсацией паров, то в правой части уравнения (17.46) следует 1 заменить на 2.

При более точных расчетах используют усредненное значение коэффициента относительной летучести:

$$\bar{\alpha}_{i,j} = [(\alpha_{i,j})_P(\alpha_{i,j})_F(\alpha_{i,j})_W]^{1/3}. \quad (17.47)$$

Можно принять, что в разделяемой смеси реальный (или гипотетический) j -й компонент обладает коэффициентом распределения, равным единице, т. е. $\psi_j = 1$. А так как коэффициент распределения зависит от температуры, то значению $\psi_j = 1$ будет соответствовать некоторая температура $t_{гP}$. Тогда компоненты, температура кипения которых (при данном давлении в колонне P) меньше $t_{гP}$, будут преимущественно находиться в дистилляте, и наоборот, компоненты с температурами кипения выше $t_{гP}$ будут преимущественно собираться в кубовом остатке. Таким образом,

температура $t_{гр}$ определяет границу деления смеси между дистиллятом и кубовым остатком. В этом случае $\psi_j = 1$.

Обозначив по отношению к j -му компоненту коэффициент относительной летучести i -го компонента через $\alpha_{i,t}$, можно уравнение (17.46) представить в виде

$$n_{min} = (\lg \psi_i / \lg \alpha_{i,t}) - 1. \quad (17.48)$$

Значения $\alpha_{i,t}$ при давлении в колонне P и температуре $t_{гр}$ определяют либо по соотношению $\alpha_{i,t} = P_{i,t} / P$, либо по эмпирическому уравнению Мельпольдера-Хиндигтона

$$\lg \alpha_{i,t} = \frac{t_i - t_{гр}}{273 + t_{гр}} \left(7,3 - 1,15 \lg P + \frac{273 + t_{гр}}{179 \lg P} \right), \quad (17.49)$$

где $t_i - t_{гр}$ — разность температур кипения i -го и j -го компонентов при давлении P ; P — давление в системе, мм рт. ст. (при $P = 10 \div 1500$ мм рт. ст. = 1,36 ÷ 204,0 кПа).

Отметим, что уравнение (17.48) справедливо для любого компонента смеси, и для k -го компонента можно записать

$$n_{min} = (\lg \psi_k / \lg \alpha_{k,t}) - 1, \quad (17.50)$$

тогда

$$\lg \psi_i / \lg \alpha_{i,t} = \lg \psi_k / \lg \alpha_{k,t}, \quad (17.51)$$

откуда

$$\psi_i = x_{iP} / x_{iW} = \psi_k^{\lg \alpha_{i,t} / \lg \alpha_{k,t}} \quad (17.52)$$

Это уравнение позволяет определять значения ψ_i и, следовательно, составы дистиллята и кубового остатка.

Таким образом, можно сделать вывод, что для нахождения составов дистиллята и кубового остатка (путем определения коэффициентов распределения компонентов ψ) необходимо знать (или определить) температуру границы деления смеси $t_{гр}$.

Это можно сделать с помощью уравнения материального баланса (17.43) с учетом $\psi_i = x_{iP} / x_{iW}$. Тогда

$$x_{iP} = x_{iF} \psi_i / [1 + \varepsilon(\psi_i - 1)], \quad (17.53) \quad x_{iW} = x_{iF} / [1 + \varepsilon(\psi_i - 1)], \quad (17.54)$$

а используя выражения (17.45), получаем

$$\sum_i \{x_{iF} \psi_i / [1 + \varepsilon(\psi_i - 1)]\} = 1, \quad (17.55)$$

$$\sum_i \{x_{iF} / [1 + \varepsilon(\psi_i - 1)]\} = 1. \quad (17.56)$$

Используя уравнения (17.55) и (17.56) с учетом температурной зависимости $\alpha_{i,t}$ (17.49), можно методом последовательных приближений определить температуру $t_{гр}$.

Методика расчета. Основные стадии расчета:

1) задаются величиной $t_{гр}$, а затем рассчитывают коэффициенты относительной летучести для всех компонентов смеси по уравнению (17.49);

2) определяют коэффициенты распределения ψ_i компонентов по уравнению (17.52) при заданном коэффициенте распределения k -го компонента;

3) рассчитывают составы продуктов по уравнениям (17.53) и (17.54) и проверяют выполнение условий (17.55) и (17.56).

Если эти условия выполняются с заданной степенью точности, то температура $t_{гр}$ определена правильно. Если нет – расчет повторяют с новым значением $t_{гр}$. В результате расчета определяют полные составы дистиллята x_{iP} и кубового остатка x_{iW} при работе колонны в режиме $R \rightarrow \infty$.

Если в смеси присутствуют нераспределенные компоненты, например l , с высокой относительной летучестью ($\alpha_{l,t} \rightarrow \infty$), то их содержание в кубовом остатке будет близко к нулю, а в составе дистиллята их концентрация $x_{lP} = x_{lF}/\epsilon$. Если же в смеси присутствуют нераспределенные малолетучие компоненты m , для которых $\alpha_{m,t} \rightarrow 0$, то их концентрация в дистилляте близка к нулю, а содержание в кубовом остатке $x_{mW} = x_{mF}/(1 - \epsilon)$. При расчетах в качестве исходных данных могут быть заданы любые две концентрации компонентов в дистилляте и кубовом остатке или одна концентрация (в дистилляте или остатке) и n_{\min} .

Приняв допущение о том, что изменение числа тарелок и флегмового числа в некоторых пределах практически не оказывает влияния на составы дистиллята и кубового остатка, можно использовать эти составы, определенные при $R \rightarrow \infty$, для нахождения флегмового числа, числа тарелок, расходов теплоносителей и т. д.

Определение минимального флегмового числа. Существует несколько методов расчета минимального флегмового числа при многокомпонентной ректификации. Наиболее часто используют для этой цели метод Андервуда, основанный на допущениях постоянства молярных расходов паров по сечению колонны и независимости относительных летучестей компонентов от температуры.

В общем случае все компоненты смеси подразделяют на три группы. Первая группа состоит из нераспределенных низкокипящих компонентов, вторая – из распределенных и третья – из нераспределенных высококипящих компонентов. Таким образом, ключевые компоненты смеси всегда находятся во второй группе и минимальное число компонентов в этой группе равно 2. Наиболее распространен на практике случай, когда только ключевые компоненты являются распределенными, а все другие – нераспределенными и находятся либо в первой, либо в третьей группах.

Соотношения Андервуда, полученные совместным решением системы уравнений материального баланса и равновесия, имеют вид

$$\sum_i [\alpha_i x_{iF} / (\alpha_i - \Phi)] = 1 - q, \quad (17.57)$$

$$\sum_i [\alpha_i x_{iF} / (\alpha_i - \Phi)] = R_{\min} + 1, \quad (17.58)$$

где α_i – коэффициенты относительной летучести компонентов смеси, определяемые при температуре исходной смеси; Φ – корень уравнения (17.57); q – доля жидкой фазы в исходной смеси, причем если исходная смесь подается на разделение в виде перегретого пара, то $q < 0$, если же на разделение подается смесь, недогретая до температуры кипения, то $q > 1$; при подаче исходной смеси, подогретой до температуры кипения, $q = 1$; R_{\min} – минимальное флегмовое число.

При определении R_{\min} по уравнению (17.58) величина Φ находится в интервале значений α для ключевых компонентов.

Рассмотрим применение метода Андервуда для четырехкомпонентной смеси, в которой 2-й и 3-й компоненты являются ключевыми, соответственно – высококипящим и низкокипящим, а 1-й и 4-й – нераспределенными, соответственно – высококипящим и низкокипящим. Таким образом, первая группа содержит только 4-й компонент, вторая – 2-й и 3-й компоненты и третья – только 1-й компонент.

Уравнения Андервуда для рассматриваемого случая будут иметь вид

$$\sum_{i=1}^4 [\alpha_i x_{iF} / (\alpha_i - \Phi)] = 1 - q; \quad (17.57a)$$

$$\sum_{i=2}^4 [\alpha_i x_{iF} / (\alpha_i - \Phi)] = R_{\min} + 1. \quad (17.58a)$$

Приближенный метод расчета флегмового числа и количества тарелок. Для приближенных расчетов часто используют корреляцию Джиллиленда, полученную на основе обобщения большого экспериментального материала (рис. 17-34).

Используя эту зависимость при известных R_{\min} и n_{\min} ($R \rightarrow \infty$), задаются флегмовым числом ($R_{\min} < R < R \rightarrow \infty$) и определяют число теоретических тарелок. Используя в качестве критерия оптимальности произведения $n(R + 1)$ [пропорциональное объему колонны] или $(n + 1)(R + 1)$ [пропорциональное сумме капитальных и эксплуатационных затрат], можно на основании корреляции Джиллиленда получить следующие выражения для определения оптимальных чисел флегмы $R_{\text{опт}}$ и тарелок $n_{\text{опт}}$:

$$R_{\text{опт}} = 1,35 R_{\min} + 0,35, \quad (17.59)$$

$$n_{\text{опт}} = 1,7 n_{\min} + 0,7. \quad (17.60)$$

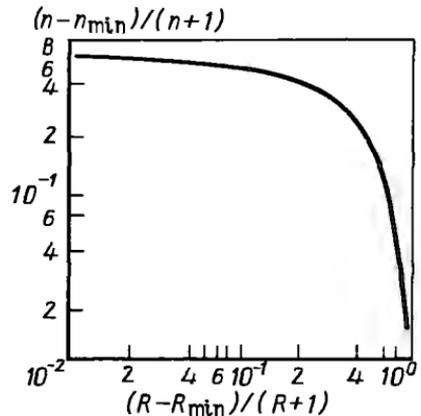


Рис. 17-34. Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа

Для определения места ввода исходной смеси на разделение используется приближенное соотношение

$$n_{\text{укр}}/n_{\text{исч}} = n_{\text{укр}}/(n - n_{\text{исч}}) = n_{\text{мин укр}}/n_{\text{мин исч}} = n_{\text{мин укр}}/(n_{\text{мин}} - n_{\text{мин исч}}), \quad (17.61)$$

где $n_{\text{укр}}$, $n_{\text{исч}}$ — число тарелок соответственно в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны; $n_{\text{мин укр}}$ и $n_{\text{мин исч}}$ — то же при $R \rightarrow \infty$.

Значения $n_{\text{мин укр}}$ и $n_{\text{мин исч}}$ определяют, применив уравнение Фенске (17.46) для соответствующих частей колонны.

17.7.2. Расчет ректификации методом последовательных приближений («от тарелки к тарелке»)

Примем следующие допущения, упрощающие расчет и мало искажающие физическую суть процесса:

- 1) жидкость на тарелке полностью перемешана;
- 2) молярные расходы пара и жидкости по колонне не изменяются;
- 3) в дефлегматоре и кипятильнике не происходит изменения соответственно состава пара и жидкости.

Выделим в колонне две соседние тарелки и обозначим их соответственно n и $n + 1$ (рис. 17-35). Расчет будем вести по некоторому i -му компоненту, поэтому для упрощения индекс i для всех концентраций опустим.

Для каждого i -го компонента смеси записывают уравнения (17.32) и (17.33) рабочих линий для обеих частей колонны и уравнения (17.8) равновесия. Рабочее флегмовое число при этом определяют в пределах от $R_{\text{мин}}$ и $R \rightarrow \infty$ по методикам, описанным выше.

Из уравнения материального баланса и массопереноса для i -го компонента на n -й тарелке имеем

$$G(y_{\text{кн}} - y_{\text{ин}}) = K_{\text{YS}} S \frac{(y_n^* - y_{\text{ин}}) - (y_n^* - y_{\text{кн}})}{\ln [(y_n^* - y_{\text{ин}})/(y_n^* - y_{\text{кн}})]}, \quad (17.62)$$

или

$$\ln [(y_n^* - y_{\text{ин}})/(y_n^* - y_{\text{кн}})] = K_{\text{YS}} S/G, \quad (17.63)$$

где G — молярный расход пара по колонне; S — поверхность барботажа тарелки, y_n^* — равновесная с жидкостью на тарелке концентрация i -го компонента в паре.

С учетом уравнений равновесия и рабочей линии по этому компоненту уравнение (17.63) позволяет определить функциональную зависимость $x_{\text{кн}}$ от $y_{\text{кн}}$ при известных значениях G , S и K_{YS} . При этом, определив расход пара G по исходным данным и выбрав конструкцию тарелки, поверхность барботажа тарелки определяют по стандартной схеме, изложенной выше (см. разд. 15.7.2): $G \rightarrow W \rightarrow D \rightarrow S$.

Коэффициент массопередачи для i -го компонента рассчитывают по уравнению аддитивности фазовых сопротивлений, причем β_{YS} и β_{XS} определяют по соответствующим критериальным или эм-

Рис. 17-35. Распределение концентраций жидкости и пара на двух соседних тарелках пирическим уравнениям, а коэффициент распределения m i -го компонента — из соотношения

$$m = K_{xS} / K_{yS} = \Delta y_{cp} / \Delta x_{cp}, \quad (17.64)$$

где

$$\Delta x_{cp} = \frac{(x_{кп} - x_{кп}^*) - (x_{кп} - x_{кп}^*)}{\ln [(x_{кп} - x_{кп}^*) / (x_{кп} - x_{кп}^*)]}. \quad (17.65)$$

Следует иметь в виду, что уравнения типа (17.63), позволяющие установить зависимость между составами пара $y_{кп}$ и жидкости $x_{кп}$, покидающими тарелку, должны быть составлены для всех компонентов смеси. Затем с помощью уравнений рабочей линии определяют состав пара $y_{к(n+1)} = y_{нп}$, покидающего нижерасположенную тарелку, и т. д.

Расчет ведут, задавшись составами дистиллята и кубового остатка от верхней и нижней тарелок колонны к питающей тарелке. Концентрации пара, поступающего на нижнюю и уходящего с верхней тарелки, известны и равны соответственно заданным составам кубового остатка и дистиллята. Подбирают составы дистиллята и кубового остатка и ведут расчет до схождения материального баланса на тарелке питания для всех компонентов смеси.

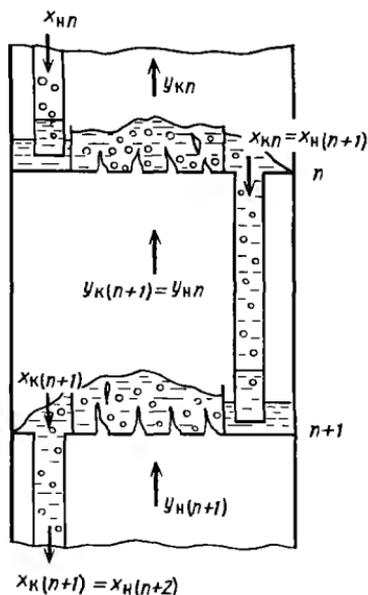
Например, для i -го компонента на питающей тарелке

$$F x_F + L x_{нг} + G y_{нФ} = G y_{кФ} + (L + F) x_{кФ}. \quad (17.66)$$

Обычно расчет многокомпонентной ректификации методом «от тарелки к тарелке» проводят с помощью вычислительной техники.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что понимается под простой перегонкой жидкостей? Назовите виды простой перегонки.
2. Покажите схему процесса перегонки с дефлегмацией, раскройте ее преимущества по сравнению с простой перегонкой.
3. Раскройте принцип составления материального баланса простой перегонки, определения количества кубового остатка, дистиллята и его состава при простой перегонке.
4. В чем сущность перегонки с водяным паром? Как ведут определение расхода острого пара на процесс?
5. В чем сущность молекулярной дистилляции? В каких случаях целесообразно ее применение?
6. Раскройте принцип ректификации. Изобразите схему ректификационной колонны и укажите на ней потоки жидкости и пара.



7. Сформулируйте законы Рауля и Дальтона. Для решения каких задач применяют эти законы при анализе и расчете процесса ректификации?
 8. Сформулируйте законы Коновалова и Вревского. Какие задачи решают с помощью этих законов при анализе процессов перегонки жидкостей?
 9. Изобразите схему установки непрерывной ректификации бинарной смеси.
 10. Изобразите варианты установок для непрерывного разделения трехкомпонентной смеси.
 11. Какие аппараты применяют для проведения процессов ректификации? Каковы их отличия от абсорберов? Как располагают в ректификационных установках дефлегматоры и кипятильники?
 12. Какие допущения принимают при анализе работы ректификационной колонны графоаналитическим методом?
 13. Составьте материальный баланс ректификационной колонны для разделения бинарной смеси.
 14. Выведите уравнения рабочих линий для верхней и нижней частей ректификационной колонны.
 15. Как определяется минимальное и рабочее флегмовое число? Как влияет флегмовое число на высоту ректификационной колонны?
 16. Постройте кривую равновесия и рабочие линии. Как с помощью такой диаграммы определить высоту ректификационной колонны?
 17. Составьте тепловой баланс ректификационной колонны. Как определяется расход греющего пара для проведения процессов ректификации? Какие способы экономии расхода теплоты возможны в ректификационной установке?
 18. Как определяется оптимальное флегмовое число?
 19. Изобразите схему установки для проведения процесса периодической ректификации.
 20. Как определяются высота и диаметр ректификационной колонны периодического действия?
 21. Изобразите схемы установок для экстрактивной и азеотропной ректификации. В каких случаях целесообразно применение этих процессов?
 22. В чем состоят особенности расчета многокомпонентной ректификации?
-

ГЛАВА 18

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Под жидкостной экстракцией понимают процесс перехода одного или нескольких растворенных веществ из одной жидкой фазы в другую, практически нерастворимую или частично растворимую в первой, но растворяющую эти вещества. Процесс протекает при непосредственном контакте двух жидких фаз.

Экстракцию из твердых веществ жидкостью (растворителем) часто называют *экстрагированием*. Если в этом процессе в качестве растворителя используется вода, то такую экстракцию называют *выщелачиванием*. Процесс экстракции в системе жидкость – твердое тело рассматривается в гл. 22.

Процессы жидкостной экстракции применяются в химической, нефтехимической, фармацевтической, гидрометаллургической и других отраслях промышленности, при получении редких и рассеянных элементов и т. п. с целью извлечения ценных или токсичных веществ из растворов, в том числе и из сточных вод предприятий, а также для получения концентрированных растворов этих веществ.

Жидкостную экстракцию, наряду с перегонкой, следует рассматривать как один из основных методов разделения однородных жидких смесей. Процесс экстракции обычно экономически выгоднее, например, ректификации в тех случаях, когда концентрация извлекаемого компонента мала (поскольку при экстракции не нужно испарять всю жидкую смесь). Кроме того, экстракцию целесообразно применять в случае, если смесь невозможно или трудно разделить ректификацией или разделяемая смесь разлагается при нагревании. Обычно жидкостную экстракцию сочетают с ректификацией, которую применяют для регенерации экстрагирующей жидкости, называемой *экстрагентом* или *растворителем*. Наряду с ректификацией для регенерации экстрагента применяют такие методы, как нагревание, выпаривание и др. Плотности экстрагента и разделяемого раствора должны быть различными.

Раствор извлеченных веществ в экстрагенте называют *экстрактом*, а раствор, из которого удалены экстрагируемые компоненты, – *рафинатом*.

На рис. 18-1 представлены основные схемы проведения экстракционных процессов. По схеме без регенерации экстрагента (рис. 18-1,а) исходный раствор (фаза $\Phi_x + M$) и экстрагент (фаза Φ_y) подают в экстракционный аппарат – *экстрактор*, в котором происходит перенос вещества M из фазы Φ_x в фазу Φ_y . В результате получают экстракт (фаза $\Phi_y + M$) и рафинат (фаза Φ_x). Схема без регенерации экстрагента в технике встречается редко.

Схему с регенерацией экстрагента (рис. 18-1,б) применяют чаще. По этой схеме проводят регенерацию экстрагента из экстракта и экстрагента из рафината, если экстрагент частично в нем растворим. Очищенный экстрагент вновь подают на экстракцию.

По схеме, изображенной на рис. 18-1,в, за экстракцией следует обратный процесс, который называют *реэкстракцией*. При этом органическую фазу обрабатывают растворами реагентов, которые обеспечивают достаточно полный переход целевого компонента в водный раствор или осадок и его концентрирование. Получаемый при этом продукт называют *реэкстрактом*.

Таким образом, процесс экстракции всегда связан с добавлением к разделяемому раствору экстрагента, что неизбежно приводит к загрязнению продуктов разделения и к необходимости после-



Рис. 18-1. Схемы проведения экстракционных процессов:
 а - без регенерации экстрагента; б - с регенерацией экстрагента; в - с сочетанием экстракции с реэкстракцией

дующей очистки и, естественно, к удорожанию процесса. Этот недостаток экстракционных процессов существенно ограничивает области их применения.

18.1. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

По правилу фаз Гиббса

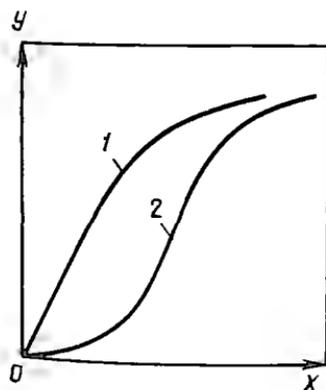
$$C = K - \Phi + n.$$

При проведении процесса жидкостной экстракции обычно температура не изменяется, а давление на равновесие в системе жидкость-жидкость практически не оказывает влияния. Поэтому для экстракции величина $n = 0$. Тогда для трехкомпонентной системы жидкость-распределяемое вещество-жидкость $C = 1$ ($K = 3, \Phi = 2, n = 0$), и в ней можно изменять концентрацию одной из фаз без нарушения равновесия. При этом $y^* = f(x)$, т. е. данной концентрации распределяемого вещества x в одной фазе в состоянии равновесия соответствует определенная концентрация y^* вещества в другой фазе. Эта связь следует так называемому *закону распределения*: отношение равновесных концентраций распределяемого между двумя жидкими фазами вещества при постоянной температуре есть величина постоянная:

$$m = y^*/x \quad (18.1) \quad \text{или} \quad y^* = mx, \quad (18.1a)$$

где y^* и x — равновесные концентрации распределяемого вещества соответственно в экстракте и рафинате в относительных единицах; m — коэффициент распределения.

Следовательно, в координатах $y - x$ при постоянных температуре и давлении получим обычную плоскую фазовую диаграмму, причем линия равновесия должна быть прямой, выходящей из начала координат. Однако величина m является постоянной только при практически полной взаимной нерастворимости участвующих в процессе фаз, что довольно редко встречается в реальных условиях. Обычно значение m зависит от концентрации распределяемого вещества, даже если температура при этом постоянна. Причиной отклонения закона распределения от прямолинейности



может быть ассоциация или диссоциация растворенного вещества в одной или обеих фазах. Если же при этом изменяется также и температура, то величина m может меняться еще сильнее.

Изотермы экстракции. Линии равновесия на диаграмме $y - x$ при постоянной температуре называют изотермами экстракции (рис. 18-2). Если известны изотермы для разных температур, то становится

Рис. 18-2. Типичные изотермы экстракции неэлектролитов (1) и электролитов (2)

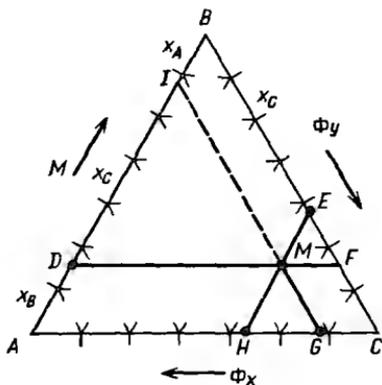


Рис. 18-3. Обозначение концентраций на треугольной диаграмме

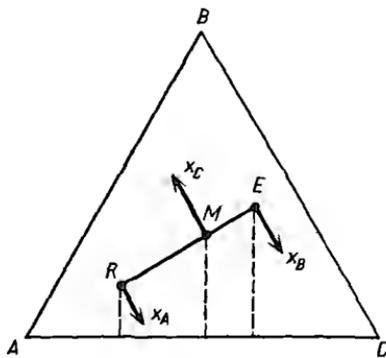


Рис. 18-4. Применение правила рычага на треугольной диаграмме

возможным выбор оптимальной температуры экстрагирования. Может оказаться, например, что наиболее экономичным будет проведение процесса экстракции при нагревании.

Треугольные диаграммы. Отметим, что часто фазы, участвующие в процессе жидкостной экстракции, частично растворимы друг в друге. В таких случаях экстракт помимо экстрагента и растворенного вещества содержит еще некоторое количество растворителя из исходного раствора, а рафинат помимо первоначального растворителя и некоторого количества растворенного вещества — определенное количество экстрагента. Оба раствора состоят из трех компонентов. Составы этих фаз удобно представлять в треугольной системе координат (рис. 18-3).

Вершины A , B и C обозначают чистые компоненты. Стороны AB , BC и CA соответствуют составам двухкомпонентных растворов. На каждой стороне нанесена шкала в молярных или массовых процентах (от 0 до 100%). Точки на площади треугольника соответствуют составам трехкомпонентных растворов, причем концентрация того или иного компонента раствора определяется длиной отрезков, проведенных параллельно каждой из сторон треугольника до пересечения с другими (например, для точки M концентрации раствора характеризуются точками D , E , H и на рис. 18-3 составляют 18% компонента A , 25% компонента B и 57% компонента C). Действительно, сумма отрезков $ME + MD + MH$ равна стороне треугольника, например AB , так как $MD = ID$, $ME = IB$, $MH = AD$, а сумма отрезков $AD + ID + IB = AB$, т. е. их сумма составляет 100%. Таким образом, любая точка внутри треугольника выражает состав трехкомпонентной системы, а точки на его сторонах — составы двухкомпонентных систем.

С помощью треугольных диаграмм, используя *правило рычага*, можно достаточно просто определить не только состав, но и количество (массу) фаз (рис. 18-4). Средний состав смеси, образующейся при смешении двух трехкомпонентных смесей (например, состава R и E) лежит на отрезке прямой, соединяющей эти точки (например, состава M). Эта точка M по правилу рычага разделяет полученный отрезок на отрезки, обратно пропорциональные количествам (мас-

сам) исходных смесей. При разделении M кг смеси

$$R + E = M,$$

а по правилу рычага

$$E/R = \overline{RM}/(\overline{EM}), \quad (18.2)$$

где E и R —количества экстракта и рафината соответственно, кг.

Выражение (18.2) позволяет найти положение точки M , если известны количества растворов R и E .

При расчете процесса экстракции, так же как и любого другого массообменного процесса, необходимо знание *равновесных концентраций*, которые для трехкомпонентных систем жидкость—жидкость можно представить на треугольной диаграмме. На рис. 18-5 вершина A соответствует растворителю в исходном растворе, вершина B —растворенному веществу, вершина C —экстрагенту. На такой диаграмме при данной температуре рассмотрим систему, состоящую из компонентов A , B и C , причем компоненты A и B , B и C неограниченно растворимы друг в друге, а компоненты A и C —ограниченно растворимы. При наличии в системе определенных количеств компонентов A и C может образоваться двухфазная жидкая система.

Если к растворам компонентов A и C , составы которых на рис. 18-5 изображаются точками G_1 и G_2 , добавить третий компонент B , то составы трехкомпонентных расслаивающихся растворов будут соответствовать точкам D_1 и D_2 . Хорда, соединяющая точки D_1 и D_2 , соответствует растворам, находящимся в равновесии друг с другом. При дальнейшем добавлении компонента B получим расслаивающиеся системы, характеризующиеся точками E_1 и E_2 , и т. д. Эти точки постепенно сближаются, поскольку добавление компонента B в систему улучшает взаимную растворимость компонентов A и C . Наконец, после прибавления еще некоторого количества компонента B взаимная растворимость компонентов A и C настолько возрастает, что образуется однофазный раствор, характеризуемый точкой K . Эту точку называют *критической*. Соединяя точки D_1 , E_1 и т. д., получают

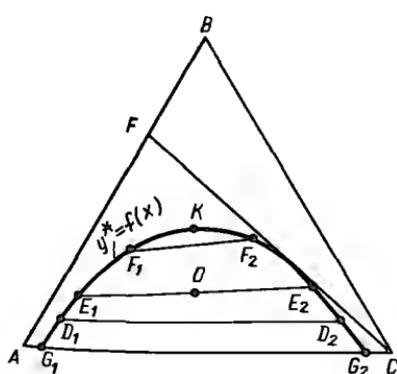


Рис. 18-5. Равновесная кривая на треугольной диаграмме

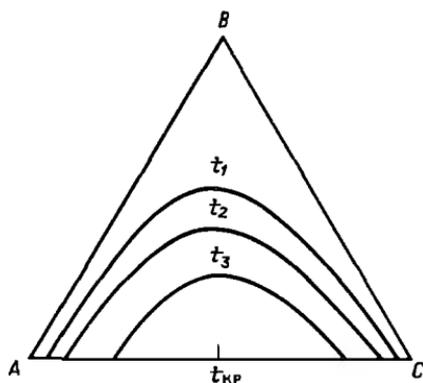


Рис. 18-6. Влияние температуры на положение бинодальных кривых

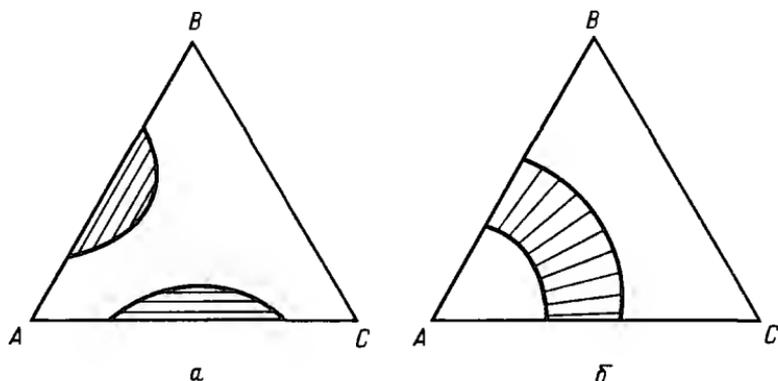


Рис. 18-7. Типы треугольных диаграмм с двумя (а) и одной (б) зонами ограниченной растворимости

равновесную, или *бинодальную*, кривую, выше которой система однофазна и для процесса экстрагирования интереса не представляет.

Хорды, соединяющие точки D_1 и D_2 , E_1 и E_2 и т. д. на бинодальной кривой, называют *конодами*, которые непараллельны друг другу, так как компонент B неравномерно распределяется между компонентами A и C . Любая точка, например точка O на рис. 18-5, лежащая внутри площади, ограниченной равновесной кривой, соответствует двухфазной системе, составы которой E_1 и E_2 выражены концами хорды, проходящей через точку O . На участках AG_1 и CG_2 на стороне AC образуются однородные (гомогенные) растворы компонентов A и C . На участке G_1G_2 любая смесь компонентов A и C расслаивается на два однородных двухкомпонентных насыщенных раствора (A и C).

С помощью треугольной диаграммы и кривой равновесия (рис. 18-5) можно определить предельную концентрацию компонента B в исходном растворе, не превышая которую можно экстрагировать этот компонент. Проведем из точки C касательную к равновесной кривой. Она пересечет сторону AB треугольника, отражающую состав исходного раствора в точке S . Эта точка определяет предельную концентрацию исходного (экстрагируемого) раствора при данной температуре. Действительно, при увеличении отрезка AS линия CS пройдет через области диаграммы, соответствующие однофазной системе, что исключает экстракцию. При этом расход экстрагента (на диаграмме рис. 18-5 — компонента C) максимален.

Поскольку растворимость зависит от температуры, то с изменением температуры будет менять свое положение и бинодальная кривая. Обычно взаимная растворимость с повышением температуры увеличивается, поэтому область существования гетерогенных систем уменьшается и при достаточно высоких температурах эта область может вообще исчезнуть. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению компонентов системы и образованию таким образом гомогенного раствора, называют *критической* (рис. 18-6).

Кроме рассмотренной на рис. 18-5 типовой треугольной диаграммы, возможны также их другие типы (рис. 18-7): например, с двумя зонами ограниченной растворимости (рис. 18-7, а), которые могут слиться в одну зону ограниченной растворимости (рис. 18-7, б), и др.

18.2. ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ (ЭКСТРАГЕНТА)

Основным свойством экстрагента является *селективность*, которая характеризует его способность преимущественно извлекать один из двух, трех или более компонентов раствора. Поэтому наиболее предпочтительным следует считать тот экстрагент, который растворяет максимальное количество одного компонента и минимальное количество остальных. Селективные свойства экстрагентов обусловлены различием во взаимодействии с компонентами исходной смеси вследствие различий их химической природы. Высокая селективность позволяет снизить расход экстрагента и более экономично проводить процесс жидкостной экстракции.

Основные промышленные экстрагенты можно подразделить на три группы: 1) *органические кислоты или их соли* (фенолы, нефтяные кислоты, сульфокислоты и т. п.), которые извлекают катионы металлов в органическую фазу из водной; 2) *соли органических оснований* (соли первичных, вторичных и третичных аминов и т. п.), с помощью которых извлекают анионы металлов из водных растворов; 3) *нейтральные растворители* (вода, спирты, альдегиды, кетоны и т. п.).

Селективность экстрагирования характеризуется так называемым *коэффициентом селективности*, или *коэффициентом разделения* β_B , значение которого определяется селективностью экстрагента по отношению к распределяемому компоненту B :

$$\beta_B = (y_B/x_B)/(y_A/x_A) \quad (18.3)$$

Коэффициент селективности является аналогом относительной летучести компонентов в процессе ректификации.

С учетом уравнения (18.1) коэффициент селективности [уравнение (18.3)] примет вид

$$\beta_B = m_B/m_A \quad (18.3a)$$

Из этого выражения следует, что с увеличением значения коэффициента распределения m_B селективность возрастает. Поскольку $\beta_B = f(m_B)$, то очевидно, что величина β_B зависит от тех же факторов, что и m_B , — изменяется с изменением концентрации компонента B в экстракте и температуры.

Поскольку при $\beta_B = 1$ селективность процесса равна нулю, т. е. разделение смеси экстрагированием невозможно, то при выборе экстрагента необходимо, чтобы $\beta_B > 1$. В реальных условиях значение β должно быть не менее 2. Если какой-либо экстрагент обладает малым коэффициентом распределения (а значит, и малой величиной β), но по другим причинам его применение целесообразно, то увеличить значение m можно изменением рН раствора (для диссоциированного экстрагируемого вещества). Правильный выбор рН в таких случаях может привести к существенному возрастанию β вследствие увеличения m_B и уменьшения m_A в уравнении (18.3a). Увеличить значение m_B можно также введением

в систему неэкстрагируемой соли, т. е. применением метода «высаливания».

К другим требованиям (помимо высокой селективности) можно отнести легкость осуществления регенерации, хорошее расслоение фаз (для этого необходимо, чтобы экстрагент обладал низкой вязкостью и достаточно высоким поверхностным натяжением, большим отличием плотности от плотности исходного раствора), безопасность при работе (экстрагент не должен быть токсичным, летучим, взрывоопасным), низкую стоимость, стабильность при экстрагировании, реэкстракции и хранении и др.

18.3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Если участвующие в процессе экстракции фазы практически нерастворимы, то материальный баланс процесса описывается общим уравнением (1.7). При однократном взаимодействии фаз (периодическая экстракция) материальный баланс процесса по потокам принимает вид уравнения (15.7):

$$G_n + L_n = G_x + L_x,$$

или в принятых в данном разделе обозначениях

$$F + S = E + R, \quad (18.4)$$

где F , S — количества исходного раствора и экстрагента соответственно, кг.

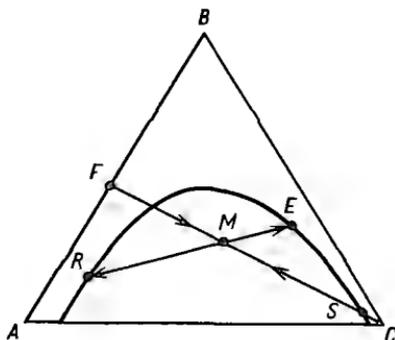
Уравнение (18.4) может быть использовано и для непрерывного процесса при условии, что все входящие в него величины выражаются в единицах расхода, например в кг/с. Для рассматриваемого случая уравнение рабочей линии процесса экстракции описывается общим для массообменных процессов уравнением (15.9):

$$y_x = y_n + (L/G)(x_n - x_x).$$

Поэтому для анализа и расчета процесса экстракции в условиях взаимной нерастворимости фаз можно использовать известный метод графического построения равновесной и рабочей линии на фазовой диаграмме $y - x$, с помощью которого определяют движущую силу процесса и высоту экстрактора (например, через ЧТЖ или ЧЕП).

Однако чаще участвующие в жидкостной экстракции фазы обладают частичной взаимной растворимостью. Поэтому количества потоков по высоте экстрактора будут изменяться, а значит отношение L/G в уравнении (15.9) не будет постоянным. Тогда очевидно, что на диаграмме $y - x$ рабочая линия будет криволинейной. Поскольку в этом случае система является как минимум трехкомпонентной, то для анализа таких систем целесообразно воспользоваться треугольной диаграммой для построения не только равновесных, но и рабочих концентрационных зависимостей.

Рис. 18-8. К выводу уравнения материального баланса жидкостной экстракции



Для этого перепишем уравнение (18.4) следующим образом:

$$F + S = M = R + E. \quad (18.4a)$$

Выражение (18.4a) позволяет представить материальный баланс на треугольной диаграмме (рис. 18-8), например, как процесс смешения потоков $F + S = M$ и затем разделения этой тройной смеси состава M на потоки $R + E$. По правилу рычага

$$F/S = \overline{SM}/\overline{FM} \quad (18.5)$$

можно при заданной величине F найти необходимое для процесса количество экстрагента S . Соотношение между величинами получаемых при этом потоков экстракта E и рафината R находят по выражению (18.2).

Материальный баланс компонентов A и B в потоках, например экстракта E и рафината R , с учетом рис. 18-3 выразится так:

$$R x_{AR} + E x_{AE} = M x_{AM}, \quad (18.6) \quad R x_{BR} + E x_{BE} = M x_{BM}. \quad (18.7)$$

Так как сумма концентраций всех трех компонентов A , B и C равна 100% (см. рис. 18-3), то материальный баланс по экстракту (т. е. по компоненту C) не нужен.

Из выражений (18.6) и (18.7), исключая величину M , получим

$$E(x_{AE} - x_{AM}) = R(x_{AM} - x_{AR}), \quad (18.8)$$

$$E(x_{BE} - x_{BM}) = R(x_{BM} - x_{BR}). \quad (18.9)$$

Разделив уравнение (18.8) на (18.9), получим выражение

$$(x_{AE} - x_{AM})/(x_{BE} - x_{BM}) = (x_{AM} - x_{AR})/(x_{BM} - x_{BR}) \quad (18.10)$$

которое является уравнением прямой линии.

Уравнения (18.2), (18.4)–(18.9) позволяют определить количество и состав любого потока, если заданы количества и составы трех остальных потоков.

18.4. КИНЕТИКА ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Скорость процесса жидкостной экстракции следует рассматривать на основе материала, изложенного в гл. 15. В соответствии с общим уравнением массопередачи (15.36) количество переходящего из одной фазы в другую вещества M при установившемся режиме пропорционально поверхности F контакта фаз и средней движущей силе, выраженной в концентрациях экстракта (Δx_{cp}) или рафината (Δx_{cp}):

$$M = K_y F \Delta x_{cp} \quad \text{и} \quad M = K_x F \Delta x_{cp}.$$

В этих уравнениях коэффициенты массопередачи K_y и K_x определяют на основе уравнений (15.35) и (15.38):

$$K_y = \frac{1}{(1/\beta_d) + (m/\beta_c)} \quad (18.11)$$

и

$$K_x = \frac{1}{(1/\beta_c) + (1/m\beta_d)}, \quad (18.12)$$

где β_d и β_c — коэффициенты массоотдачи для дисперсной и сплошной фаз соответственно.

Поскольку поверхностью контакта фаз при экстракции являются капли, образующиеся при диспергировании одной из фаз, то массоперенос при экстрагировании происходит через сферическую поверхность. Очевидно, что гидродинамические условия внутри капли и в сплошной фазе различны. Поэтому массоперенос в пределах каждой из фаз не может быть описан идентичными уравнениями.

Так как форма и размеры капель при дроблении дисперсной фазы могут быть различными, то соотношение между молекулярным и конвективным переносом в них может существенно изменяться. Для мелких капель ($Re < 1$) преобладающим видом массопереноса является молекулярная диффузия. В этом случае лимитирующим сопротивлением процессу массопереноса будет диффузионное сопротивление внутри капли, и тогда можно принять, что $K_y \approx \beta_d$.

Для капель малого и среднего размера (при $Re < 200$) для определения β_d можно использовать следующее уравнение:

$$Nu'_d = 0,65(Re'_d)^{0,5}(1 + \mu_d/\mu_c)^{-0,5}, \quad (18.13)$$

а для $Re > 200$

$$Nu'_d = 0,32Re^{0,6}(Pr'_d)^{0,5}(1 + \mu_d/\mu_c)^{-0,5}, \quad (18.14)$$

где $Nu'_d = \beta_d d/D_d$, $Pr'_d = \nu_d/D_d$, $Pr'_d = w_{от} d/D_d$ — диффузионные критерии Нуссельта, Прандтля, Пекле для дисперсной фазы соответственно; d — диаметр капли; ν_d — кинематическая вязкость дисперсной фазы; $w_{от}$ — относительная скорость фазы; μ_d и μ_c — динамическая вязкость дисперсной и сплошной фаз; D_d — коэффициент молекулярной диффузии в дисперсной фазе.

Для расчета коэффициентов массоотдачи в сплошной фазе при отсутствии циркуляции в капле (т.е. при малом диаметре капель) рекомендуется уравнение

$$Nu'_c = 2 + 0,76Re^{0.5}(Pr')^{0.33}, \quad (18.15)$$

где $Nu'_c = \beta_c d/D_c$ и $Pr' = \nu_c/D_c$ – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля для сплошной фазы соответственно; ν_c – кинематическая вязкость сплошной фазы; D_c – коэффициент молекулярной диффузии распределяемого вещества в сплошной фазе.

Если коэффициент распределения $m \gg 1$ [см. уравнение (18.1)] и диаметр капель достаточно велик ($Re \gg 200$), то основное диффузионное сопротивление процессу будет сосредоточено в сплошной фазе. В этом случае можно принять, что $K_x \approx \beta_c$.

Массоперенос в процессе жидкостной экстракции существенно ускоряется вследствие обновления поверхности контакта фаз при дроблении или коалесценции капель, что происходит практически во всех экстракционных аппаратах. Значительное влияние на массообмен оказывают поверхностные явления на границе раздела фаз. Вследствие градиента межфазного поверхностного натяжения σ возникает движение близко расположенных к границе раздела фаз слоев жидкости в направлении возрастания σ , приводящее к развитию межфазной турбулентности. Последнее приводит к ускорению массопереноса. В экстракционных аппаратах колонного типа часто большой вклад в массоперенос вносят концевые (или входные) эффекты. Входные эффекты особенно проявляются на входе в аппарат дисперсной фазы и при высокой скорости ее дробления на капли.

Отметим, что на скорость переноса при экстракции оказывают влияние также даже незначительные примеси поверхностно-активных веществ на поверхности контакта фаз, которые способны подавлять деформацию капель и циркуляцию в них жидкости. Таким образом, адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности капель приводит к созданию дополнительного сопротивления массопереносу на границе раздела фаз. Все эти обстоятельства не учитываются в приведенных выше уравнениях (18.13)–(18.15) и др. Поэтому чаще скорость процесса в экстракционных аппаратах рассчитывают по эмпирическим уравнениям, которые приведены в справочной литературе.

18.5. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСТРАКЦИИ

В зависимости от глубины извлечения из исходного раствора растворенного в нем вещества, требований, предъявляемых к рафинату и экстракту, и других условий возможны различные варианты проведения процесса жидкостной экстракции. Однако любое экстрагирование обязательно включает в себя две основные стадии: смешение растворителя с исходной смесью для создания между ними тесного контакта и разделение образовавшейся смеси

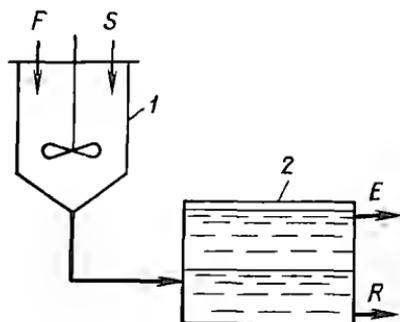


Рис. 18-9. Схема однократной (одноступенчатой) экстракции:

1 — смеситель; 2 — отстойник-сепаратор

на экстракт и рафинат. Очень часто процесс экстрагирования сопровождается регенерацией экстрагента, т.е. удалением его из экстракта и рафината. Эту стадию процесса обычно проводят в специальном регенерационном аппарате.

В химической технологии используются в основном следующие способы проведения экстракции: однократная экстракция, многократная экстракция с перекрестным и противоточным движением растворителя, непрерывная противоточная экстракция. Наибольшее распространение в промышленности получила экстракция одним растворителем, хотя находит применение и экстракция двумя экстрагентами.

Однократная (одноступенчатая) экстракция. Этот способ проведения экстракции заключается в том, что исходный раствор F и экстрагент S перемешивают в смесителе 1 (рис. 18-9), после чего в отстойнике 2 разделяют на два слоя: экстракт E и рафинат R . Обычно считают, что в смесителе 1 вследствие интенсивного перемешивания и достаточного времени контакта устанавливается фазовое равновесие, т.е. однократная экстракция позволяет достигнуть эффективности, соответствующей теоретической ступени изменения концентрации. Степень извлечения при таком методе проведения экстракции можно повысить, увеличивая подачу экстрагента в аппарат 1, но это приведет к снижению концентрации экстракта и удорожанию процесса.

Процесс можно осуществлять как периодически, так и непрерывно. При периодической организации процесса стадию разделения экстракта и рафината можно проводить в смесителе 1. В этом случае отпадает необходимость в отстойнике 2.

Многократная экстракция с перекрестным током растворителя. При проведении экстракции по этому способу (рис. 18-10) исходный раствор F и соответствующие рафинаты обрабатывают порцией свежего экстрагента S_1, S_2 и т.д. на каждой ступени экстракции, состоящей из смесителя и отстойника (на рис. 18-10 отстойники не показаны), причем рафинаты направляют последовательно в следующие ступени, а экстракты E_1, E_2 и т.д. после каждой ступени выводят из системы. При таком способе экстрагирования исходный раствор F поступает в первую ступень, а конечный рафинат R_n отбирают из последней, n -й ступени.

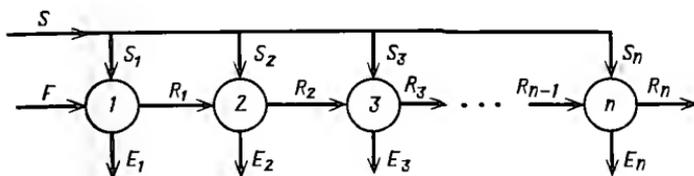


Рис. 18-10. Схема многократной экстракции с перекрестным током растворителя (1, 2, 3, ..., n-ступени)

По этому способу можно практически полностью извлечь из исходного раствора распределяемый компонент и получить чистый рафинат. Однако при этом неизбежны потери растворителя, содержащегося в исходном растворе, так как в каждой ступени происходит частичное удаление этого растворителя с экстрактом.

Многократная экстракция с противоточным движением растворителя. Этот способ проведения экстрагирования характеризуется многократным контактированием в ступенях 1, 2 и т.д. при противоточном движении потоков рафината R и экстракта E (рис. 18-11) при условии подачи исходного раствора F и экстрагента

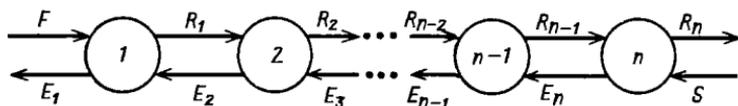


Рис 18-11. Схема многократной экстракции с противоточным движением растворителя (1, 2, ..., n-1, n-ступени)

S с противоположных концов установки. Поскольку способ проведения экстракции при противоточном движении растворителя позволяет обеспечить получение продуктов заданного качества при достаточно высокой производительности установки, этот способ экстрагирования находит достаточно широкое применение в промышленности.

Непрерывная противоточная экстракция. Такой способ экстрагирования осуществляют в аппаратах колонного типа (например, насадочных). Более тяжелый раствор (например, исходный) непрерывно подают в верхнюю часть колонны (рис. 18-12), откуда он стекает вниз. В нижнюю часть колонны поступает легкая жидкость (в нашем случае — растворитель), которая поднимается вверх по колонне. В результате контакта этих растворов происходит перенос распределяемого вещества из исходного раствора в экстрагент. Этот способ экстракции часто применяется в промышленности.

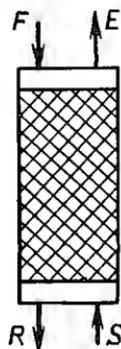


Рис. 18-12. Схема непрерывной противоточной экстракции

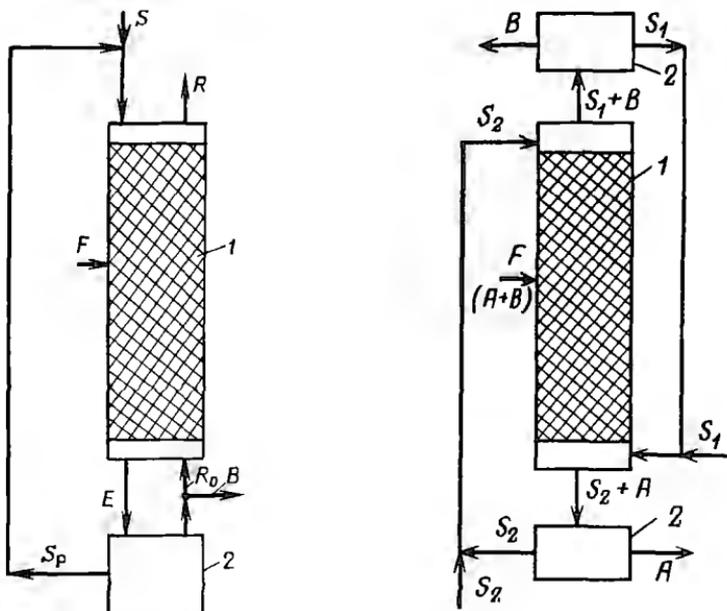


Рис. 18-13. Схема противоточной экстракции с флегмой:

1 – экстракционный аппарат; 2 – аппарат для регенерации экстракта

Рис. 18-14. Схема экстракции с двумя растворителями:

1 – экстракционный аппарат; 2 – аппарат для регенерации экстракта

Противоточная экстракция с флегмой. При необходимости более полного разделения исходного раствора экстрагирование можно проводить с флегмой по аналогии с процессом ректификации (рис. 18-13). В этом случае исходную смесь F подают в среднюю часть аппарата (на ступень питания).

После регенерации экстракта в регенераторе 2 часть полученного продукта R_0 возвращают в виде флегмы в аппарат 1, а другую часть отбирают в виде извлеченного из исходного раствора компонента B . Очевидно, что составы растворов R_0 и B одинаковы. Таким образом, узел 2 экстракционной установки является аналогом узла дефлегмации ректификационной установки.

Поток флегмы R_0 при контакте с потоком экстракта вымывает из последнего частично или полностью растворенный в нем исходный растворитель A , который в конечном итоге переходит в рафинат, вследствие чего степень разделения и выход рафината повышаются.

Следует отметить, что экстракция с флегмой, улучшая разделение исходного раствора, приводит к увеличению расхода экстрагента и объема аппаратуры, что удорожает этот процесс. Поэтому выбор количества флегмы должен производиться на основе технико-экономического расчета.

Экстракция двумя растворителями. Если в исходном растворе содержится два или более компонентов, которые нужно извлечь отдельно или группами из нескольких компонентов, то используют экстракцию с двумя несмешивающимися растворителями. Растворители подбирают таким образом, чтобы каждый из них преимущественно растворял какой-нибудь один компонент или группу компонентов. Схема такого экстрагирования представлена на рис. 18-14. Исходную смесь F , состоящую из компонентов A и B , подают в среднюю часть аппарата I . Экстрагент S_2 (более тяжелый, чем S_1), избирательно растворяющий компонент A , поступает в верхнюю часть аппарата I , а экстрагент S_1 , избирательно растворяющий компонент B , в его нижнюю часть.

Часто экстрагент S_1 называют *экстрагирующим*. Поэтому верхняя часть аппарата I (выше места ввода исходного раствора F) носит название *секции экстракции*. В этой секции происходит обогащение экстракта компонентом B . Экстрагент S_2 называют промывным, а нижнюю часть аппарата, в которой происходит более полное разделение или исчерпывание рафината, — *секцией отмывки*.

Экстракцию с двумя растворителями обычно применяют для разделения веществ с близкой растворимостью. Для осуществления этого метода требуется относительно большой расход экстрагентов, что существенно удорожает процесс.

18.6. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАКТОРОВ

По принципу взаимодействия или способу контакта фаз экстракторы подразделяют на две группы: ступенчатые и дифференциально-контактные. Внутри этих групп экстракторы часто подразделяют на гравитационные (скорость фаз в них обусловлена разностью плотностей этих фаз) и механические (при добавлении потокам энергии извне путем механического перемешивания, действием центробежной силы, поршневым пульсатором и т. д.). Практически в любом из аппаратов названных групп для увеличения поверхности контакта фаз одна из фаз различными способами диспергируется и распределяется в другой, сплошной фазе в виде капель. После каждого перемешивания фаз в аппаратах следует сепарация этих фаз, что необходимо прежде всего для регенерации экстрагента (под действием гравитационных или центробежных сил). Отметим также, что в промышленности обычно применяют непрерывно-действующие экстракторы.

Ступенчатые экстракторы. Экстракторы этой группы состоят из дискретных ступеней, в каждой из которых происходит контакт фаз, после чего они разделяются и движутся противотоком в последующие ступени.

На рис. 18-15 представлена схема одноступенчатой (a) и многоступенчатой (b и $в$) установок одного из самых распространенных типов ступенчатых экстракторов — смешительно-отстойного.

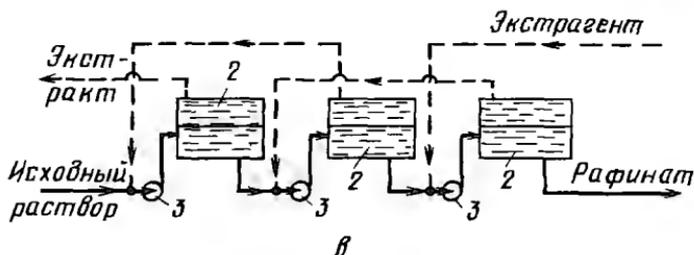
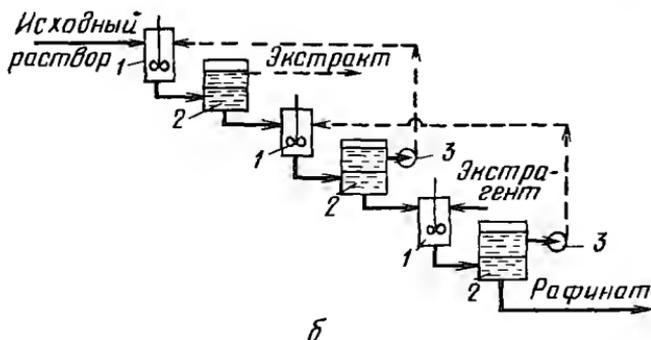
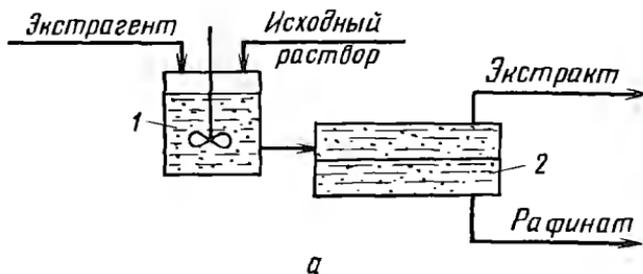


Рис. 18-15. Схемы одноступенчатой (а) и многоступенчатых (б, в) установок смешительно-отстойных экстракторов:

1—смесители; 2—отстойник; 3—насосы

Каждая ступень такого экстрактора состоит из смесителя 1, где происходит собственно процесс экстракции при интенсивном перемешивании фаз, и отстойника 2, в котором осуществляется отделение экстракта от рафината. В смесителе происходит полное смешение фаз (т. е. этот аппарат работает по модели идеального смешения—МИС) и вследствие этого в смесителе обычно достигается состояние равновесия между фазами. Таким образом, в одной ступени фазы движутся прямооточно по отношению друг к другу, в то время как в целом в установке создается противоточное движение фаз.

При каскадном соединении ступеней (рис. 18-15,б) тяжелая фаза движется от ступени к ступени самотеком, а легкая должна перекачиваться насосами 3. В горизонтальных смешительно-отстойных экстракторах для перемещения легкой и тяжелой фаз от ступени к ступени устанавливают насосы (на рис. 18-15,в насосы для перемещения легкой фазы не показаны), что усложняет экстракционную установку и удорожает ее эксплуатацию. В случае, если равновесие между фазами устанавливается быстро, роль экстрактора вместо смесителя с мешалкой могут выполнять насосы.

К достоинствам смесительно-отстойных экстракторов относятся их высокая эффективность (эффективность каждой ступени может приближаться к одной теоретической ступени разделения), возможность быстрой смены числа ступеней, пригодность для работы в широких интервалах изменения физических свойств и объемного соотношения фаз, относительно легкое масштабирование и др. Недостатками этих экстракторов являются большая занимаемая производственная площадь, наличие смесителей с индивидуальными приводами, большие объемы гравитационных отстойных камер.

Смесительно-отстойные экстракторы большой производительности (до $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$) находят применение в гидрометаллургии, технологии урана и в различных других многотоннажных производствах.

Дифференциально-контактные экстракторы. Экстракторы этой группы отличаются непрерывным контактом между фазами и плавным изменением концентрации по высоте аппарата. В таких экстракторах (в отличие от ступенчатых) равновесие между фазами по сечению аппарата не достигается. Дифференциально-контактные экстракторы компактнее ступенчатых и занимают меньшую производственную площадь.

В гравитационных экстракторах движение фаз происходит вследствие разности их плотностей. К гравитационным экстракторам относятся распылительные, насадочные и тарельчатые колонны.

Наиболее простыми по устройству представителями гравитационных экстракторов являются распылительные колонны (рис. 18-16).

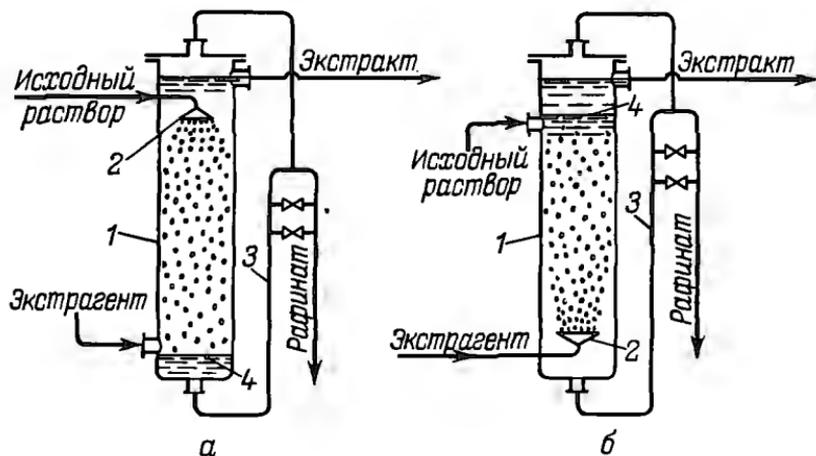


Рис. 18-16. Полые (распылительные) колонные экстракторы:

а — с распылением тяжелой фазы; б — с распылением легкой фазы; 1 — экстракторы; 2 — разбрызгиватели; 3 — гидрозатворы; 4 — поверхности раздела фаз

Они представляют собой полые колонны 1 с устройствами 2 для диспергирования тяжелой (рис. 18-16,а) или легкой (18-16,б) фаз (исходного раствора или экстрагента). Сплошная фаза перемещается противотоком дисперсной. Капли диспергированной жидкости, пройдя сквозь столб сплошной фазы, коалесцируют и выходят из колонны. Тяжелая фаза уходит через гидрозатвор 3, с помощью которого регулируют уровень раздела фаз в колонне. Для лучшего отделения фаз иногда верхнюю и нижнюю части колонны делают большего диаметра (при этом снижается скорость сплошной фазы и улучшаются условия сепарации фаз).

В распылительных колоннах отсутствуют какие-либо внутренние устройства, вследствие чего фазы в колонне могут свободно циркулировать в вертикальном направлении, т.е. в этих аппаратах имеются условия для продольного перемешивания фаз. Это явление еще более усиливается при увеличении отношения диаметра к высоте колонны. Продольное или обратное перемешивание, как известно, приводит к снижению скорости массопередачи в результате уменьшения движущей силы процесса. Поэтому распылительные экстракторы являются аппаратами низкой эффективности; высота единицы переноса в этих экстракторах достигает 5-6 м. К недостаткам распылительных экстракторов относится также снижение скорости захлебывания с увеличением доли диспергированной фазы в системе, так как при этом снижается сечение для движения сплошной фазы и увеличивается унос капель.

Важным достоинством распылительных экстракторов является возможность обработки в них загрязненных жидкостей. Иногда эти аппараты применяют для экстрагирования из пульпы.

Достаточно широкое распространение в промышленности получили насадочные экстракторы (рис. 18-17), которые по конструкции аналогичны насадочным абсорберам.

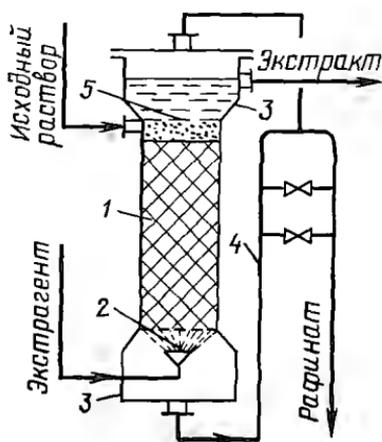


Рис. 18-17. Насадочный экстрактор:

1 — насадка; 2 — распределитель; 3 — отстойники; 4 — гидрозатвор; 5 — поверхность раздела фаз

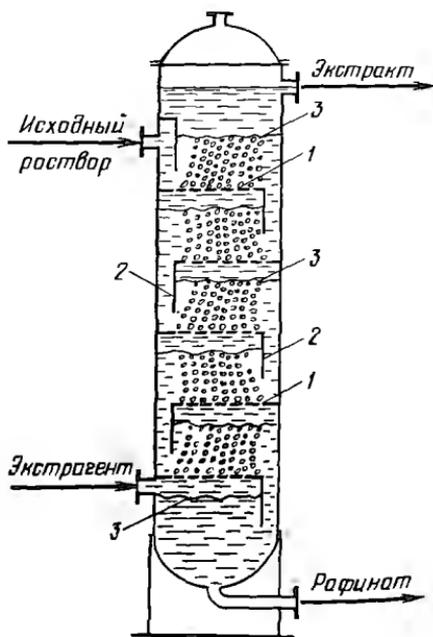


Рис. 18-18. Экстрактор с ситчатыми тарелками:

1 — тарелки; 2 — перегородки тяжелой фазы с тарелки на тарелку; 3 — границы раздела расслаивающихся фаз

В качестве насадки 1 часто используют кольца Рашига, а также и насадки других типов, рассмотренные в гл. 16. Насадку располагают на опорных решетках секциями, между которыми происходит перемешивание фаз. Одну из фаз (на рис. 18-17 - экстрагент) диспергируют с помощью распределительного устройства 2 в потоке сплошной фазы (исходный раствор). В слое насадки капли могут многократно коалесцировать и затем дробиться, что повышает эффективность процесса. Очень важным является выбор материала насадки. Она должна предпочтительно смачиваться сплошной фазой, поскольку при этом устраняется возможность нежелательной коалесценции капель и образования на поверхности насадки пленки, что приводит к резкому снижению поверхности контакта фаз. Отметим, что керамическая и фарфоровая насадки лучше смачиваются водной фазой, чем органической, а пластмассовая насадка обычно лучше смачивается органической фазой. Разделение фаз в насадочных колоннах происходит в отстойных зонах 3, часто имеющих больший диаметр, чем диаметр экстрактора, для лучшей сепарации фаз.

В качестве экстракторов в принципе можно использовать любую из рассмотренных в гл. 16 конструкций тарельчатых колонн, но в промышленности наибольшее применение нашли ситчатые экстракторы (рис. 18-18). В этих аппаратах одна из жидких фаз многократно диспергируется и коалесцирует, проходя через большое число сверленных или штампованных отверстий в тарелке 1. Скорость процесса экстракции при этом возрастает вследствие многократного диспергирования фазы, что сопровождается «концевыми» эффектами при входе этой фазы из отверстий тарелки в сплошную фазу. Поскольку этот процесс связан с практически скачкообразным изменением концентрации, то иногда ситчатые экстракторы относят к аппаратам ступенчатого типа. Некоторые авторы ситчатые экстракторы считают аппаратами промежуточного или смешанного типа.

В ситчатых экстракторах сплошная фаза (на рис. 18-18 сплошной фазой является исходный раствор) течет вдоль тарелки 1 и перетекает с тарелки на тарелку через переливные устройства 2. После взаимодействия со сплошной фазой капли коалесцируют и образуют слой легкой фазы под каждой вышерасположенной тарелкой. Если диспергируется тяжелая фаза, то слой этой жидкости образуется над тарелками. Эти слои, которые называют подпорными, обеспечивают секционирование колонны по высоте и перетекание сплошной фазы только через переливные устройства. Кроме того, эти слои создают гидростатический напор, необходимый для преодоления сопротивления отверстий тарелки, вследствие чего жидкость, проходя через отверстия тарелки, вновь диспергируется.

В промышленности применяют обычно экстракторы с ситчатыми тарелками, имеющими круглые отверстия диаметром d_0 от 2 до 10 мм (более крупные - для жидкостей с повышенной вязкостью), чаще 3-4 мм, с площадью перфорации до 50-60%. Для того чтобы капли из соседних отверстий не сливались друг с другом, шаг t отверстий составляет $t = (1,5-3)d_0$.

Ситчатые гравитационные экстракторы просты по устройству, имеют достаточно высокую производительность, в них отсутствуют движущиеся части, вследствие секционирования (тарелками) продольное перемешивание в этих аппаратах невелико.

Ситчатые экстракторы применяют в производстве синтетического каучука (для экстракции дивинила), в нефтехимии (для экстракции сероводорода из сжиженных газов и др.), в фармацевтической и других отраслях промышленности.

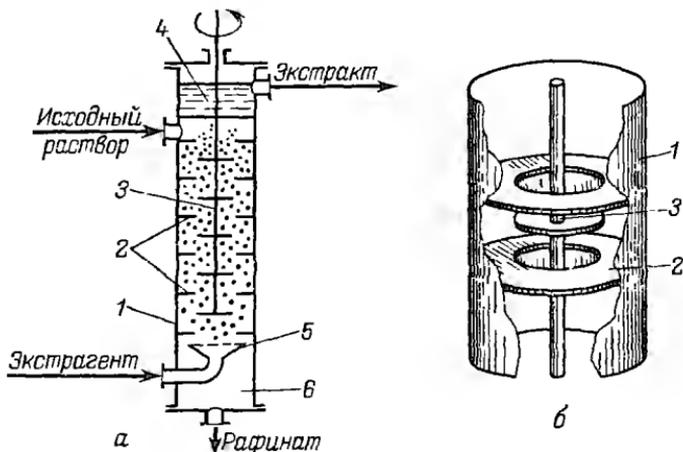


Рис. 18-19. Роторно-дисковый экстрактор (а) и один из вариантов его секции (б): 1—колонна; 2—кольцевые перегородки; 3—вал ротора с плоскими дисками; 4, 6—отстойные зоны соответственно для легкой и тяжелой фаз; 5—распределитель легкой фазы

К механическим экстракторам относятся дифференциально-контактные экстракторы с подводом внешней энергии в контактирующие фазы.

Одним из распространенных в технике механических экстракторов является роторно-дисковый экстрактор (рис. 18-19).

В этом экстракторе на равном расстоянии друг от друга укреплены неподвижные кольцевые перегородки 2 (статор), делящие колонну на ряд секций небольшого объема. По оси колонны 1 на валу 3 располагаются гладкие горизонтальные диски (ротор). Диаметр дисков ротора несколько меньше диаметра отверстий колец статора.

При вращении вала с дисками под действием сил трения и центробежных сил возникает движение сплошной фазы к стенкам аппарата, достигнув которых, жидкость движется вверх и вниз вдоль стенки и отражается кольцами статора. На это движение жидкости накладывается осевое. Диспергируемая распределителем 5 легкая фаза (экстрагент) движется противотоком к сплошной.

В результате в каждой секции возникают торoidalные замкнутые потоки сплошной фазы, приводящие к интенсивному перемешиванию фаз. При этом дисперсная фаза многократно дробится дисками при столкновении со стенками и под действием турбулентных пульсаций. Дробление на капли сопровождается их коалесценцией при взаимных столкновениях, что способствует повышению интенсивности процесса массопередачи. После перемешивания при обтекании кольцевых перегородок, ограничивающих секции колонны, фазы частично разделяются вследствие разности плотностей. В отстойных зонах 4 и 6 фазы разделяются и затем выходят из аппарата.

Роторные экстракторы различаются в основном конструкцией перемешивающих устройств. Так, вместо гладких дисков применяют различного вида мешалки, иногда секции заполняют насадкой и т. п.

К основным достоинствам роторных экстракторов относятся высокая эффективность массопереноса, малая чувствительность к твердым примесям в фазах, возможность создания аппаратов большой единичной мощности и др.

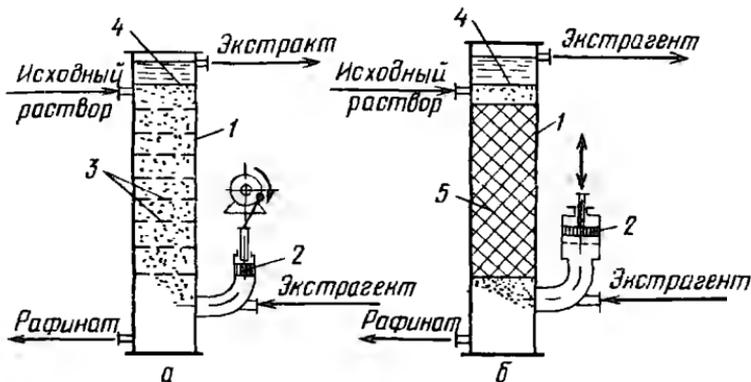


Рис. 18-20. Пульсационные экстракторы с тарелками (а) и насадкой (б):

1—колонны; 2—поршневые пульсаторы; 3—тарелки; 4—поверхности раздела фаз в отстойных зонах; 5 насадка

Вместе с тем роторным экстракторам присущ серьезный недостаток — так называемый масштабный эффект, т. е. существенное увеличение ВЕП с увеличением диаметра аппарата. Причина этого явления заключается в неравномерности поля скоростей по высоте и поперечному сечению аппарата, в образовании застойных зон, байпасировании, способствующих усилению продольного перемешивания и нарушению равномерной структуры потоков в аппарате.

Эффективность процесса массопереноса при экстракции можно повысить за счет пульсации фаз. В пульсационных экстракторах применяют два основных способа сообщения пульсаций жидкостям. По первому способу пульсации в колонном экстракторе генерируются наружным механизмом (пульсатором) гидравлически, по второму — посредством вибрации перфорированных тарелок, укрепленных на общем штоке, которому сообщается возвратно-поступательное движение.

Применение пульсаций в процессе экстракции способствует лучшему диспергированию жидкости, интенсивному обновлению поверхности контакта фаз, увеличению времени пребывания диспергируемой жидкости в экстракторе. Наибольшее распространение в технике получили ситчатые тарельчатые и насадочные пульсационные экстракторы (рис. 18-20).

В качестве пульсаторов 2 используют поршневые бесклапанные мембранные, сильфонные и пневматические насосы. В ситчатых тарельчатых пульсационных экстракторах (см. рис. 18-20, а) используются чаще тарелки 3 без переливных устройств, хотя разработаны и специальные конструкции ситчатых тарелок для проведения пульсационной экстракции. В пульсационных колоннах (см. рис. 18-20, б) применяют также поршневые пульсаторы с воздушной подушкой, позволяющие изолировать поршень пульсатора от среды, что важно предусматривать при обработке агрессивных сред.

Пульсационные экстракторы высокоэффективны, позволяют проводить экстракцию без контакта обслуживающего персонала с обрабатываемыми жидкостями, что очень важно, если жидкости радиоактивны или токсичны.

К недостаткам пульсационных колонн относятся большие динамические нагрузки на фундамент, повышенные эксплуатационные расходы, трудность обработки легкомульгируемых систем. Диаметр пульсационных колонн не превышает 1,0 м, поскольку с увеличением диаметра затрудняется равномерное распределение скоростей по сечению экстрактора и резко увеличивается расход энергии.

В отличие от пульсационных в вибрационных экстракторах эффективное разделение достигается при возвратно-поступательном движении пакета ситчатых тарелок, через которые жидкость проходит в виде струй, распадающихся на капли в сплошной фазе.

Вибрационные экстракторы потребляют меньше энергии, чем пульсационные, так как вибрация сообщается не всему объему жидкости, а лишь ее части, находящейся в непосредственной близости от тарелок, и пакету тарелок, масса которых не превышает 10% от массы жидкости в экстракторе. Вибрация тарелок отличается меньшими амплитудами и большими частотами.

Если разность плотностей фаз мала, то для увеличения относительной скорости фаз и повышения эффективности процесса могут успешно использоваться центробежные экстракторы. Известен ряд конструкций центробежных экстракторов, которые успешно работают в промышленности, например в фармацевтической (при получении пенициллина и других антибиотиков), в процессах тонкого органического синтеза, для очистки растительных масел и т.п. Схема устройства одного из распространенных в промышленности центробежных экстракторов представлена на рис. 18-21.

Внутри ротора 1 по всей его ширине размещают перфорированную ленту, свернутую в спираль, или устанавливают перфорированные концентрические цилиндры с отверстиями или щелями, служащими для прохода обеих фаз. Легкую и тяжелую жидкости под напором подают через противоположные концы полого вала 3, вращающегося с большой скоростью (600–1200 мин⁻¹). При этом легкую фазу подают к периферии ротора, а тяжелую – ближе к его центру. При вращении ротора под действием центробежной силы в отверстиях ленты или цилиндрических каналах многократно происходит интенсивное взаимодействие фаз с последующим их разделением в каналах спирали и в пространстве между цилиндрами.

Опыт промышленной эксплуатации известных в настоящее время центробежных экстракторов в различных отраслях промышленности указывает, что трудно устранимое, а иногда и неизбежное присутствие в экстракционной системе твердой фазы приводит к ее осаждению и постепенному накоплению во вращающемся роторе. Заполнение осадком сепарационного объема ротора увеличивает взаимные уносы фаз и снижает основные технологические показатели экстракционного процесса: эффективность массопередачи, степень

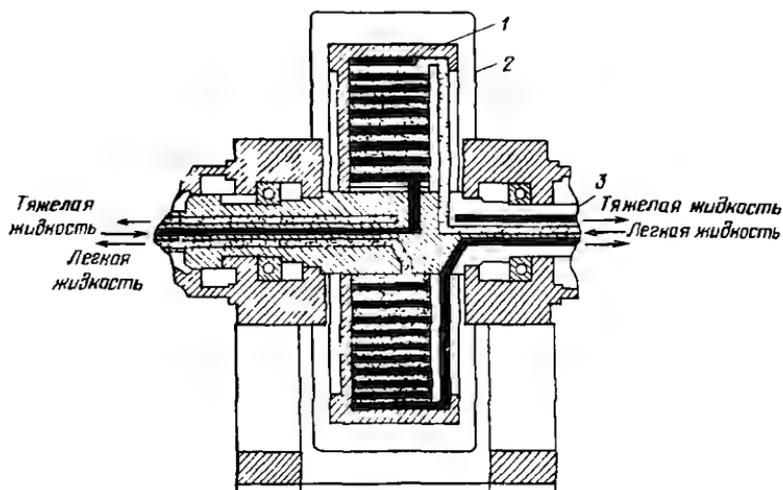


Рис. 18-21. Центробежный экстрактор:
1 — ротор; 2 — кожух ротора, 3 — вал

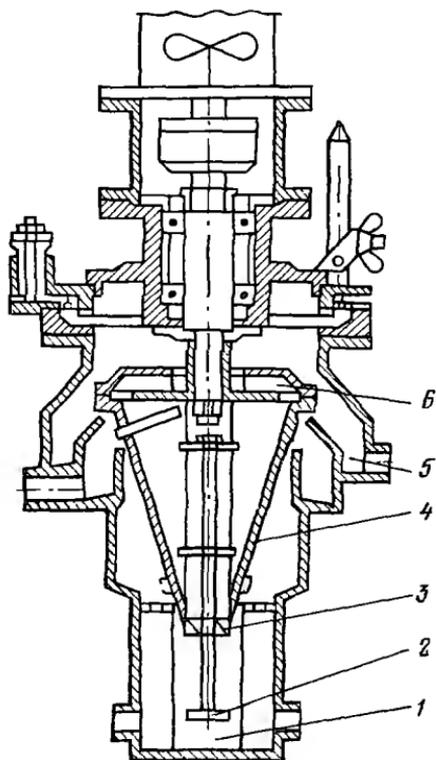
извлечения, коэффициент очистки целевого компонента. Дальнейшее заполнение ротора осадками приводит к нарушению непрерывности технологического процесса и необходимости разработки аппаратов для удаления осадков, что уменьшает производительность, увеличивает объем некондиционных растворов, снижает механическую надежность экстракторов.

В настоящее время в технике экстракции все шире применяют ступенчатые центробежные экстракторы. Сочетание в них интенсивных процессов перемешивания растворов в поле силы тяжести и последующего разделения эмульсии в поле центробежной силы дает возможность одновременного достижения высоких значений эффективности массопередачи и удельной производительности. Отмеченные достоинства делают эти экстракторы в некоторых процессах более предпочтительными по сравнению с колонными и смесительно-отстойными экстракционными аппаратами.

Пушков А. А. с согр. разработал центробежный экстрактор (рис. 18-22) с непрерывным выводом твердой фазы, которая может поступать с исходными растворами или образовываться при их контактировании. Этот экстрактор работает следующим образом. Исходные растворы поступают в камеру 1 и перемешиваются мешалкой 2. Образовавшаяся эмульсия с помощью шнека 3 подается в ротор 4 конусной формы, где разделяется под действием центробежной силы. Разделенные жидкости направляются из ротора в кольцевые сборники неподвижного корпуса 5, откуда самотеком выводятся из аппарата. Коническая форма ротора и специальная конструкция гидрозатвора 6 способствуют непрерывному удалению осадка из ротора вместе с тяжелой фазой, поэтому экстрак-

Рис. 18-22. Центробежный экстрактор с непрерывным выводом осадка:

1—камера; 2—мешалка; 3—цпшек; 4—ротор; 5—кольцевые сборники; 6—гидрозатвор



тор может работать без нарушения гидродинамического режима при содержании твердой фазы в растворах до 5 г/л. Максимальная масса осадка в роторе, накопленная в режиме динамического равновесия, занимает не более 10% объема ротора и зависит от угловой скорости ротора, скорости потока жидкости в роторе, концентрации твердой фазы в растворе, угла наклона образующей конуса к оси, чистоты обработки конусной поверхности. Взаимные уносы фаз при этом не превышают 0,1%, а эффективность такого процесса массопередачи при времени контакта фаз порядка нескольких секунд составляет около 100%, т.е. экстрактор соответствует модели МИС.

Конструкция аппарата позволяет изменять продолжительность контакта фаз за счет изменения объема смешительной камеры.

Центробежные экстракторы описанного типа чаще применяют в виде каскада (подобно схеме на рис. 18-15).

Центробежные экстракторы очень компактны, высокоэффективны, могут использоваться для обработки систем, склонных к образованию стойких эмульсий; время пребывания жидкостей в этих экстракторах мало (до нескольких секунд), мала также их удерживающая способность.

Серьезными недостатками центробежных экстракторов являются относительная сложность их устройства, зачастую необходимость подачи фаз в эти аппараты под давлением и др.

18.7. РАСЧЕТ ЭКСТРАКТОРОВ

Поскольку процесс жидкостной экстракции осуществляют различными способами и в принципиально отличных друг от друга по устройству аппаратах—ступенчатых и дифференциально-контактных, то представляется целесообразным рассматривать расчет этих аппаратов раздельно.

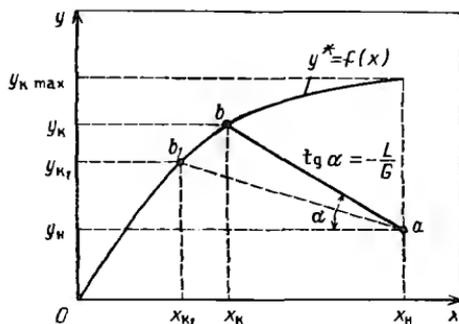


Рис. 18-23. К построению процесса однократной экстракции на диаграмме $y-x$

18.7.1. Расчет ступенчатых экстракторов

К этой группе экстракционных аппаратов относятся в основном смесительно-отстойные экстракторы (см. рис. 18-15), которые широко используются в химической технологии.

Однократная (одноступенчатая) экстракция (см. рис. 18-15,а). В периодически действующих экстракторах этого типа обычно процессы перемешивания и разделения фаз проводят в одном и том же аппарате. В аппарат загружают исходный раствор F концентрацией x_n и к нему добавляют необходимое количество растворителя S . После интенсивного перемешивания фазы отстаивают и разделяют на экстракт E и рафинат R .

Целью расчета такого экстрагирования является определение необходимого количества экстрагента, количества и концентрации экстракта y_k и рафината x_k .

Вначале рассмотрим случай, когда фазы практически взаимонерастворимы. Этот процесс может быть представлен на фазовой диаграмме $y-x$ (рис. 18-23). Материальный баланс такого процесса по распределяемому веществу имеет вид

$$F x_n + S y_n = E y_k + R x_k. \quad (18.16)$$

При сравнительно невысоких концентрациях распределяемого вещества $E \approx S = G$, а $R \approx F = L$.

Тогда уравнение (18.16) запишется так:

$$L x_n + G y_n = G y_k + L x_k, \quad (18.17)$$

откуда

$$(y_k - y_n)/(x_k - x_n) = -L/G. \quad (18.18)$$

Последнее выражение является уравнением прямой линии, имеющей наклон. $\operatorname{arctg} \alpha$ которого равен $-L/G$. В качестве заданных величин при расчете однократной периодической экстракции являются количество исходного раствора F (в кг), его концентрация (x_n), начальная концентрация (y_n) экстрагента.

При этом расход экстрагента (в кг)

$$G = L(x_n - x_1)/(y_1 - y_n) \quad (18.18a)$$

зависит от конечных концентраций y_k и x_k , которые при условии достижения равновесия взаимозависимы (точка b на рис. 18-23). Поэтому выбор значений G и x_k (или y_k) должен сопровождаться анализом зависимости этих величин друг от друга и стоимости проведения процесса. Отметим, что предельное насыщение экстракта наступает при $y_{k\max}$. Чем больше расход экстрагента S , тем меньше $\arctg \alpha$, и содержание распределяемого компонента в экстракте и рафинате снижается (точка b_1 на рис. 18-23).

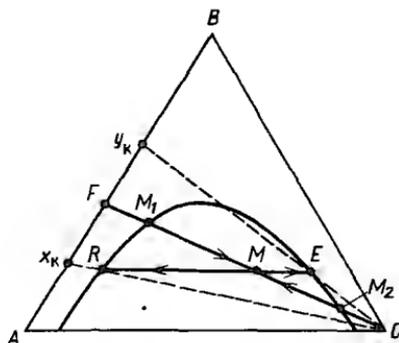


Рис. 18-24. Построение процесса однократной экстракции на треугольной диаграмме

Если же нельзя пренебречь взаимной растворимостью компонентов системы, то анализ и расчет процесса проводят с помощью треугольной диаграммы (рис. 18-24), которая построена по аналогии с рис. 18-8. В этом случае соотношение между количествами исходного раствора и растворителя описывается выражением (18.5):

$$F/S = \overline{CM}/\overline{FM},$$

причем $S = \overline{FM}/\overline{CM}$, а между рафинатом и экстрактом — выражением

$$R/E = \overline{EM}/\overline{RM}. \quad (18.19)$$

Последнее выражение можно видоизменить следующим образом:

$$R/(E + R) = \overline{EM}/\overline{RM + EM} \quad (18.20)$$

или

$$R/M = \overline{EM}/\overline{RE}, \quad (18.20a)$$

откуда можно определить количество рафината

$$R = \overline{MEM}/\overline{RE}, \quad (18.20б)$$

а количество экстракта –

$$E = M - R = M - \overline{MEM}/\overline{(RE)} = \overline{M(RE - EM)}/\overline{(RE)} = \overline{M RM}/\overline{(RE)} \quad (18.21)$$

По уравнениям (18.18)–(18.21) находят количества растворителя, экстракта и рафината.

Состав рафината и экстракта можно найти, проведя из точки S лучи через точки R и E до пересечения со стороной AB треугольника. Полученные точки x_k и y_k характеризуют конечные концентрации распределяемого компонента в рафинате и экстракте соответственно.

Минимальное и максимальное количество экстрагента для данного процесса можно определить следующим образом. Так как точка M зависит от положения линий RE и CF , то при минимальном отрезке FM_1 (точка M_1 находится на бинодальной кривой) будет минимальным и расход растворителя S_{\min} :

$$S_{\min} = \overline{FFM_1}/\overline{(CM_1)}. \quad (18.22)$$

При этом концентрация распределяемого компонента в рафинате x_k будет максимальной. При перемещении по лучу CF точки M вправо до предельного – равновесного – положения (точка M_2 на бинодальной кривой) получим возможность определить максимальное количество растворителя S_{\max} для данного процесса:

$$S_{\max} = \overline{FFM_2}/\overline{(CM_2)}. \quad (18.23)$$

Отношение количества (расхода) экстрагента к количеству (расходу) исходной смеси S/F называют *удельным расходом экстрагента* (аналог удельного расхода абсорбента). Переписав уравнения (18.22) и (18.23) соответственно

$$(S/F)_{\min} = \overline{FM_1}/\overline{(CM_1)} \quad (18.23a) \quad \text{и} \quad (S/F)_{\max} = \overline{FM_2}/\overline{(CM_2)}. \quad (18.23a)$$

получаем выражения для определения минимального и максимального удельных расходов экстрагента для данного процесса экстракции. С помощью уравнений (18.22a) и (18.23a) можно проводить анализ и расчет экстракционных процессов.

Отметим, что эти уравнения можно использовать и для непрерывной однократной экстракции; при этом величины F , S , E , R следует относить к единице времени (например, в кг/с и т. д.).

Многократная экстракция с перекрестным движением растворителя. Этот вид экстрагирования отличается от предыдущего тем, что параллельно на каждую ступень (см. рис. 18-10) подают свежий растворитель в количестве S_1 , S_2 и т. д. (в кг/с). По аналогии со схемой одноступенчатого экстрагирования проведем анализ процесса на диаграмме $y - x$.

Построим рабочую линию для ступени I (рис. 18-25) при условии достижения равновесия в каждой ступени. Из точки a проводим линию под углом α до пересечения с кривой равновесия $y^* = f(x)$. Полученный рафинат с концентрацией $x_{n_2} = x_k$ поступает в ступень

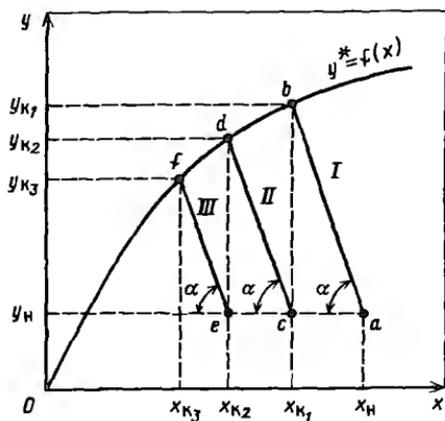


Рис. 18-26. К определению на треугольной диаграмме числа ступеней многоступенчатой экстракции с перекрестным движением растворителя

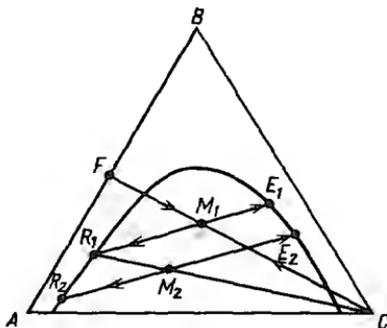


Рис. 18-25. Построение на диаграмме $y-x$ процесса многократной экстракции с перекрестным движением растворителя

II. При соблюдении равенства отношения L/G в каждой ступени наклон рабочих линий будет одинаков и равен α . Поскольку концентрация свежего растворителя постоянна, то находим точку c , из которой проводим линию до пересечения с кривой равновесия (точка d), затем аналогично строим рабочую линию для ступени III и т.д. до тех пор, пока достигнем заданной концентрации x_n . Определив число ступеней, можно перейти к расчету других параметров по аналогии с расчетом однократной экстракции.

В случае частичной взаимной растворимости компонентов процесс многократного экстрагирования с перекрестным током растворителя может быть представлен на треугольной диаграмме (рис. 18-26). Линия CF описывает смещение исходного раствора и экстрагента. Затем тройная смесь состава M_1 расслаивается и разделяется на экстракт E_1 и рафинат R_1 ступени I. Далее рафинат R_1 подвергается экстрагированию свежей порцией экстрагента S , что на рис. 18-25 отражено линией CR_1 . Образовавшаяся тройная смесь M_2 расслаивается и разделяется на экстракт E_2 и рафинат R_2 ступени II и т.д. до тех пор, пока будет получен заданный состав рафината.

Многоступенчатая экстракция с противоточным движением растворителя. Вначале рассмотрим этот процесс при условии взаимной нерастворимости экстрагента и растворителя исходного раствора. В этом случае потоки чистых растворителей на ступенях не изменяются, т.е. при движении по схеме, изображенной на рис. 18-11, потоки этих растворителей остаются постоянными.

Тогда материальный баланс по распределяемому веществу для каждой (например, i -й) ступени имеет вид, аналогичный уравнению (18.18):

$$(v_{x_i} - y_{a(i+1)}) / (x_{x_i} - x_{a(i-1)}) = -L/G. \quad (18.24)$$

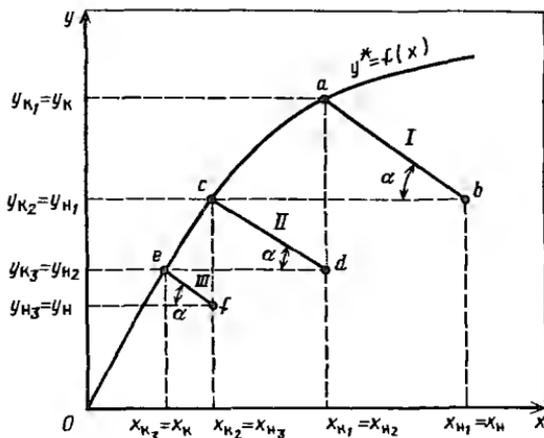


Рис. 18-27. К определению на диаграмме $y-x$ числа ступеней многоступенчатой экстракции с противогочным движением растворителя

На диаграмме $y-x$ процесс строится следующим образом (рис. 18-27). Наносится линия равновесия $y^* = f(x)$, затем для каждой ступени строится рабочая линия. Из точки a , которая находится как точка пересечения горизонтали (с ординатой y_K) с линией равновесия, под углом наклона α ($\text{arctg } \alpha = -L/G$) проводят линию до пересечения с вертикалью x_{H1} . Полученная линия ab является рабочей линией ступени I. Из точки c параллельно линии ab проводят линию до пересечения с вертикалью $x_{K1} = x_{H2}$ и т. д. до заданных концентраций в рафинате и экстракте. Таким образом определяют необходимое число ступеней.

Если пренебречь взаимной растворимостью компонентов нельзя, то для анализа и расчета процесса используют треугольную диаграмму (рис. 18-28). Материальный баланс для всей установки (см. рис. 18-11)

$$M = F + S = R_n + E_1. \quad (18.25)$$

Обозначим разность потоков в ступени I $F - E_1 = P$. Тогда уравнение (18.25) примет вид

$$F - E_1 = R_n - S = P. \quad (18.26)$$

Материальные балансы каждой ступени аналогичны. Так, для ступени I

$$F + E_2 = R_1 + E_1 \quad \text{и} \quad F - E_1 = R_1 - E_2 = P,$$

и т. д.

При этом точки F , P и E_1 по правилу рычага должны лежать на одной прямой. На одной прямой должны лежать также точки R_1 , P , E_2 и т. д. Таким образом, если разность количеств двух любых смесей есть величина постоянная, равная P , то прямые, соединяющие точки, характеризующие составы этих смесей на треугольной

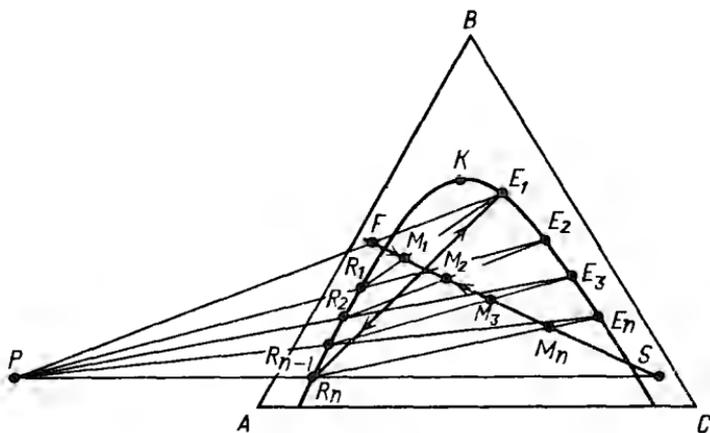


Рис. 18-28. К определению на треугольной диаграмме числа ступеней многоступенчатой экстракции с противоточным движением растворителя

диаграмме, пересекутся в одной точке P , которую называют *полюсом*.

Для определения числа теоретических ступеней соединяют точки E_1 и F , S и R_n прямыми, которые пересекаются в точке P . Соединяя прямыми точки E_1 и R_1 , E_2 и R_2, \dots, E_n и R_n , лежащие на равновесной кривой, получают коноды $E_1R_1, E_2R_2, \dots, E_nR_n$, каждая из которых характеризует теоретическую ступень. Очевидно, что количество хорд (конод) E_1R_1, E_2R_2 и т. д. соответствует числу теоретических ступеней, необходимых для проведения данного процесса экстракции. Напомним, что при условии достижения равновесия в ступени число реальных ступеней соответствует числу теоретических ступеней.

Отметим, что количество рафината заданного состава зависит от удельного расхода экстрагента S/F . Большой выход рафината будет при меньших расходах экстрагента, но при этом увеличивается число теоретических ступеней. Обычно расход экстрагента принимают промежуточным между его максимальным и минимальным расходами с учетом данных технико-экономического расчета.

18.7.2. Расчет дифференциально-контактных экстракторов

Расчет экстракторов этого типа, к которому относятся в основном колонные аппараты, принципиально не отличается от расчета рассмотренных выше (в гл. 16 и 17) абсорбционных и ректификационных колонн. Основной целью расчета колонных экстракторов является определение их диаметра и высоты.

Одной из особенностей системы жидкость-жидкость является относительно малое различие плотностей фаз. Поэтому в грави-

тационных аппаратах, в которых относительная скорость фаз определяется в основном разностью плотностей тяжелой ρ_t и легкой ρ_d фаз, скорости фаз невелики—несколько см/с или даже мм/с.

Если капли движутся в неподвижной жидкости, то при условии, что плотность дисперсной фазы больше плотности сплошной, скорость движения w_0 (т.е. осаждения) капель без учета их взаимного влияния на процесс осаждения может быть найдена по уравнению (6.59):

$$w_0 = [4gd(\rho_t - \rho_d)/(3\zeta\rho_d)]^{0.5}$$

Отметим, что это уравнение получено для случая обтекания жидкостью твердой сферы. Поэтому оно справедливо применительно к системе жидкость—жидкость только для недеформируемых капель без внутренней циркуляции в них жидкости.

При $Re < 1$ ($Re = w_0\rho_c d/\mu_c$, где μ_c и ρ_c —вязкость и плотность сплошной фазы) для определения скорости свободного осаждения мелких капель можно использовать уравнение Рыбчинского—Адамара

$$w_0 = \Delta\rho g d^2(\mu_d + \mu_c)/[6\mu_c(2\mu_c + 3\mu_d)]. \quad (18.29)$$

Для расчета скорости осаждения более крупных капель используют различные эмпирические зависимости, которые приведены в справочной литературе*.

Скорость стесненного осаждения капель w_{0c} определяют, исходя из величины скорости свободного осаждения w_0 :

$$w_{0c} = w_0(1 - \Phi), \quad (18.30)$$

где Φ —удерживающая способность (объемная доля дисперсной фазы в рабочей зоне экстрактора).

При противоточном движении дисперсной и сплошной фаз (например, в распылительной колонне) скорость движения капель (дисперсной фазы) $w_d = w_0$ по отношению к экстрактору равна разности между относительной скоростью осаждения (или подъема) капель и скоростью перемещения сплошной фазы:

$$w_d = w_{0t} - w_c. \quad (18.31)$$

При достаточно высоких скоростях w_c сплошной фазы величина w_d может достигнуть значения w_{0t} , и тогда скорость движения капель станет равной нулю. В этом случае будет происходить накопление дисперсной фазы в экстракторе, что приведет к сужению прохода для сплошной фазы и увеличению ее скорости. Последнее влечет за собой унос дисперсной фазы из экстрактора и его

* См., например: Ягодин Г. А. и др. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.

Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/Под ред. Ю. И. Дыгнерского. М.: Химия, 1991. 494 с.

захлебывание. Для условия захлебывания величина удерживающей способности Φ , входящая в уравнение (18.30), определяется следующим образом:

$$\Phi = [(b^2 + 8b)^{0.5} - 3b]/[4(1 - b)], \quad (18.32)$$

где $b = V_n/V_c$ - отношение объемных скоростей фаз.

В уравнения для определения скорости w_0 осаждения входит величина диаметра капли d . Предложен ряд уравнений для его расчета, однако все они дают очень приближенные значения d .

При струйном истечении жидкости из отверстий или сопел распределение капель по размерам становится достаточно широким, и определение среднего их диаметра является довольно сложной задачей. Для приближенного расчета d при небольшой вязкости жидкости можно воспользоваться следующим простым уравнением:

$$d = 1,92d_{ст}, \quad (18.33)$$

где $d_{ст}$ - диаметр конца струи, выходящей из отверстия диаметром d_0 .

Для технических расчетов можно принять, что $d_{ст} \approx d_0$.

Для экстракторов, внутри которых имеются различные контактные устройства (насадки, тарелки и т. п.), определение рабочей скорости сплошной фазы весьма сложно. Можно только отметить, что она будет снижаться по сравнению со скоростью w_c в распылительной колонне. Определение диаметра капель в насадочных и тарельчатых экстракторах еще сложнее, так как в них происходят непрерывное диспергирование и коалесценция дисперсной фазы.

Поэтому обычно для колонных экстракторов скорость сплошной фазы определяют по эмпирическим уравнениям. По этим уравнениям обычно рассчитывают предельную скорость, т.е. скорость захлебывания, а затем с учетом конкретных рабочих условий (например, свойств фаз и т. п.), конструкции экстрактора и других факторов принимают действительную скорость w_c сплошной фазы. Знание скорости w_c позволяет определить диаметр экстракционной колонны и основные ее массообменные характеристики.

Диаметр экстрактора. Его рассчитывают по уравнению (15.33):

$$D = [4V_c/(\pi w_c)]^{0.5},$$

в котором объемный расход V_c сплошной фазы или задан, или определяется из уравнения материального баланса процесса. Скорость сплошной фазы для разных по конструкции колонных экстракторов, как отмечалось выше, определяют по эмпирическим уравнениям, которые приведены в специальной литературе.

Например, для насадочных колонн скорость захлебывания w_3 определяют по уравнению, аналогичному уравнениям (16.21) и (16.23), с поправками, учитывающими особенности процесса жидкостной экстракции:

$$Y = 1,2 \exp(-4X), \quad (18.34)$$

где

$$Y = [w_2^2 a / (g S_{св}^3)] (\rho_n / \Delta \rho) \mu_c^{0,16} \quad [\sigma_{с-д} / (\sigma_{с-в} - \sigma_{д-в})]; \quad (18.35)$$

$$X = (G_d / G_c)^{1/4} (\rho_n / \rho_r)^{1/8}; \quad (18.36)$$

a – удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $S_{св}$ – свободное сечение насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ρ_r , ρ_n , $\Delta \rho$ – плотности тяжелой и легкой фаз и их разность соответственно, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ_c – вязкость сплошной фазы, сП ($\text{мП} \cdot \text{с}$); $\sigma_{с-д}$, $\sigma_{с-в}$, $\sigma_{д-в}$ – поверхностные натяжения на границе фаз: сплошной и дисперсной, сплошной и воды, дисперсной и воды соответственно, $\text{Н}/\text{м}$; G_d/G_c – отношение массовых потоков дисперсной и сплошной фаз.

Рабочую скорость w_c в насадочных экстракторах принимают в пределах не более 60–80% скорости w_r . Полученную таким образом скорость w_c подставляют в уравнение (15.35) и находят диаметр аппарата. Аналогичным путем определяют диаметр экстракторов других конструкций.

Высота экстрактора. Ее определяют с помощью методов, рассмотренных в гл. 15. Если участвующие в процессе фазы практически взаимонерастворимы, то процесс непрерывной противоточной экстракции можно представить на диаграмме $y-x$ по аналогии, например, с процессом абсорбции (см. гл. 16). На диаграмму (рис. 18-29, а) наносят кривую равновесия $y^* = f(x)$, а затем – рабочую линию AB , которая характеризует изменение рабочих концентраций по высоте аппарата. Затем приступают к определению высоты экстрактора, например с помощью числа теоретических ступеней.

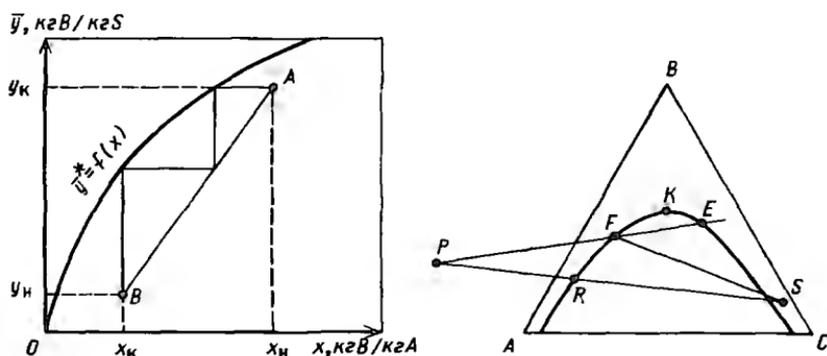


Рис. 18-29. Изображение процесса непрерывной противоточной экстракции на прямоугольной (а) и треугольной (б) диаграммах

Для случая частичной растворимости фаз процесс представляют на треугольной диаграмме (рис. 18-29, б). Полагаем, что составы исходного раствора F , экстрагента S , экстракта E и рафината R заданы. Для определения числа теоретических ступеней, необходимых для проведения данного процесса, соединяют точки E и F , а также S и R прямыми, которые при их продолжении должны пересечься в полюсе P . Далее строят коноды – теоретические

ступени—по аналогии с построением теоретических ступеней на рис. 18-28, после чего определяют высоту экстрактора.

Наиболее часто высоту колонных экстракторов определяют методом ВЕП и ЧЕП—по общим уравнениям (15.47)–(15.63). Применительно к экстракции общая высота единицы переноса по сплошной фазе [полагая, например, что сплошной фазой является экстрагент—фаза $УФ_y$ —см. уравнение (15.59)] имеет вид

$$h_{0,y} = h_c + h_d/A, \quad (18.37)$$

где h_c и h_d —высота единицы переноса в сплошной и дисперсной фазах; $A = mV_d/V_c$ —фактор экстракции.

Высота единицы переноса по дисперсной фазе (по фазе $xФ_x$ в рассматриваемом случае дисперсной фазой является исходный раствор):

$$h_{0,x} = h_d + Ah_c. \quad (18.38)$$

Сопоставляя уравнения (18.37) и (18.38), имеем

$$h_{0,x} = Ah_{0,y}.$$

Значения h_c и h_d можно найти с помощью коэффициентов массоотдачи β_c и β_d :

$$h_c = V_c/(\beta_c a) \quad \text{и} \quad h_d = V_d/(\beta_d a),$$

где $a = 6Ф\epsilon/d_{cp}$ —удельная поверхность контакта фаз, $м^2/м^3$ ($Ф$ —коэффициент формы); ϵ —доля объема, доступного для подхода жидкости, от общего объема экстрактора (для распылительных колонн $\epsilon = 1$, для насадочных колонн—свободному объему насадки, и т. д.); d_{cp} —средний диаметр капель, $м$.

Величины β_c , β_d и d_{cp} обычно определяют по эмпирическим уравнениям, например по уравнениям (18.13)–(18.15) или по другим, которые можно найти в справочной литературе.

Определив значения $h_{0,y}$ или $h_{0,x}$ по уравнениям (18.37) и (18.38), находят искомую величину H —высоту рабочей части экстрактора—по уравнению (15.48):

$$H = h_{0,y}n_{0,y} \quad \text{и} \quad H = h_{0,x}n_{0,x}.$$

После этого приступают к конструктивному оформлению экстрактора.

18.8. СХЕМЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Типичная схема установки непрерывного действия с регенерацией экстракта ректификацией представлена на рис. 18-30,а.

Процесс собственно экстракции происходит в колонном экстракторе 1, а разделение извлеченных компонентов и экстрагента—в ректификационной колонне 2. Регенерация экстрагента из рафината осуществляется в ректификационной колонне 3. Для обеспечения работы ректификационных колонн 1 и 2 служат теплообменники-подогреватели 4, дефлегматоры 5 и холодильники 6. Регенерированный в колоннах 2 и 3 экстрагент вновь подают в экстрактор 1.

Для экстракции солей металлов (рис. 18-30,б) схема установки отличается тем, что после колонного экстрактора 1 соли металлов из экстрактора извлекаются реэкстракцией путем перевода их в водный раствор в колонне 2.

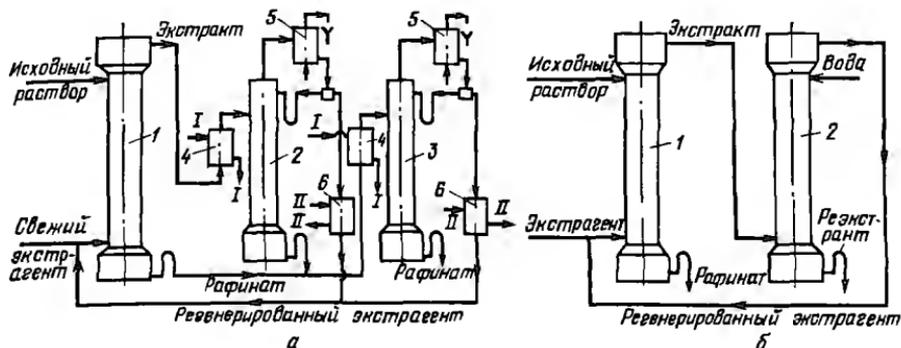


Рис. 18-30. Принципиальные схемы установок для проведения жидкостной экстракции: а—схема с регенерацией экстрагента ректификацией: 1—экстрактор; 2, 3—ректификационные колонны; 4—теплообменники-подогреватели; 5—дефлегматоры; 6—холодильники; I—теплоноситель; II—охлаждающие агенты; б—схема с реэкстракцией: I—экстрактор; 2—реэкстракционная колонна

В ряде случаев схемы экстракционных установок усложняются вследствие необходимости введения дополнительных узлов регенерации экстрагента, более глубокого извлечения веществ из исходного раствора и т. п.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Раскройте сущность процесса жидкостной экстракции. Покажите схемы проведения процесса, области применения.
2. Сформулируйте закон распределения, покажите ограничения его использования в расчетах жидкостной экстракции. Поясните изотермы экстракции.
3. На чем основано определение условий равновесия при частичной взаимной растворимости компонентов? Поясните треугольные диаграммы и построение равновесных (бинодальных) кривых.
4. Раскройте основы выбора селективного растворителя. Что понимают под коэффициентом селективности?
5. В чем особенности составления материальных балансов жидкостной экстракции: а) при взаимной нерастворимости и б) при частичной взаимной растворимости компонентов? Покажите рабочие линии этих процессов.
6. Раскройте основы кинетики процесса жидкостной экстракции, покажите лимитирующие стадии процесса.
7. Раскройте принципы интенсификации жидкостной экстракции.
8. Сопоставьте способы проведения одноступенчатой и многоступенчатой экстракции с перекрестным током растворителя.
9. Охарактеризуйте способ проведения многократной экстракции с противоточным движением растворителя. Сопоставьте этот способ проведения процесса экстракции с непрерывной противоточной экстракцией.
10. Покажите устройство, раскройте принцип действия смешительно-отстойных экстракторов, их достоинства и недостатки.
11. Покажите устройство, раскройте принцип действия распыли-

тельных экстракторов. Сопоставьте характеристики работы этих аппаратов и насадочных экстракторов.

12. Сопоставьте характеристики работы гравитационных и пульсационных экстракторов.
13. Изобразите схему устройства и объясните принцип действия роторно-дисковых экстракторов, перечислите их достоинства и недостатки.
14. В каких случаях целесообразно использование центробежных экстракторов? Сопоставьте их с гравитационными.
15. Раскройте принцип расчета одноступенчатых и многоступенчатых экстракторов с помощью диаграммы $y - x$ и треугольной диаграммы при перекрестном и противоточном движении растворителя.
16. Как выбирается скорость сплошной фазы при расчете диаметра колонных экстракторов?
17. Изобразите процесс непрерывной противоточной экстракции на треугольной и прямоугольной диаграммах.
18. Как рассчитывается высота колонных экстракторов? Как влияет продольное перемешивание фаз на их работу?
19. В чем особенности схемы экстракционных установок с регенерацией экстракта?

ГЛАВА 19

МАССООБМЕН МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ (ГАЗОМ ИЛИ ПАРОМ) И ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

К массообменным процессам с участием жидкой (газовой или паровой) и твердой фаз относят адсорбцию, ионный обмен, сушку, растворение, экстракцию из твердого тела, кристаллизацию. К специфическим особенностям этих процессов следует отнести нестационарность массопереноса и многообразие элементарных механизмов переноса массы в твердой фазе.

В системах с твердой фазой основными стадиями массопереноса являются перенос во внешней фазе (жидкости, газе или паре) и внутренний перенос (в твердой фазе).

19.1. МАССОПЕРЕНОС ВО ВНЕШНЕЙ ФАЗЕ

Перенос массы во внешней фазе осуществляется конвективной и молекулярной диффузией. Основные закономерности этого переноса, рассмотренные ранее (см. гл. 15), обусловлены образованием вблизи поверхности твердой фазы диффузионного пограничного слоя толщиной δ_d (рис. 19-1), в котором преобладает молекулярный перенос. За пределами этого слоя в переносе массы доминирует конвективная диффузия. Профиль концентраций по толщине слоя δ_d криволинеен. Однако, приближенно приняв его линейным, можно описать поток массы q с помощью уравнения массоотдачи:

$$q = -D\partial c/\partial y = -D(c - c_n)/\delta_d = \beta_c(c_n - c), \quad (19.1)$$

Рис. 19-1. Профиль концентраций в твердой фазе и в потоке у поверхности твердого тела

где D и β_c коэффициент молекулярной диффузии и коэффициент массоотдачи в сплошной фазе; c_n и c — концентрация на поверхности твердого тела и в объеме внешней фазы соответственно.

Величину коэффициента массоотдачи β_c можно определить различными способами, в том числе с помощью критериальных уравнений вида (см. гл. 15)

$$Nu' = f(Re, Pr')$$

где $Nu' = \beta_c d_s / D$ — диффузионный критерий Нуссельта; $Re = wd_s \rho / \mu$ — критерий Рейнольдса; $Pr' = \nu / D$ — диффузионный критерий Прандтля для внешней фазы; d_s — эквивалентный диаметр частицы.

Минимальные значения критерия Nu' и величины β_c соответствуют массообмену между твердой фазой и неподвижной жидкостью (газом или паром). Рассмотрим такой массообмен на примере сферической частицы. Поток массы через сферическую поверхность с радиусом r внутри жидкости, окружающей частицу, будет

$$M = -D(\partial c / \partial r) 4\pi r^2. \quad (19.2)$$

Этот же поток можно выразить с помощью уравнения массоотдачи (19.1):

$$M = \beta_c 4\pi r^2 (c_n - c),$$

тогда

$$D(\partial c / \partial r) = \beta_c (c_n - c). \quad (19.3)$$

Подобно преобразовываем полученное дифференциальное уравнение (19.3):

$$-D(\partial c / \partial r) \sim Dc/r, \quad \beta_c (c_n - c) \sim \beta_c,$$

откуда

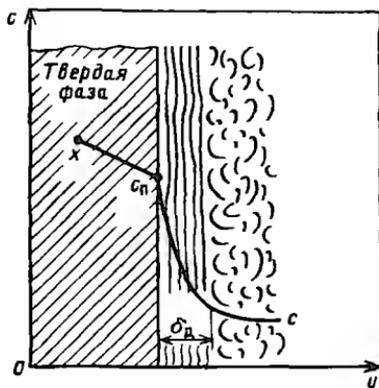
$$\beta_c r / D = 1.$$

При $r = R$ с учетом того, что диаметр сферы $d_{сф}$ является определяющим размером и $d_{сф} = 2R$, минимальное значение критерия Нуссельта $Nu' = \beta_c d_{сф} / D = 2$.

При обтекании одиночных частиц потоком зависимость Nu' от определяющих критериев Re и Pr' имеет вид

$$Nu' = A Re^m (Pr')^n. \quad (19.4)$$

При ламинарном режиме обтекания $m = 1/3$, $n = 1/3$; при турбулентном режиме влияние Re на величину Nu' возрастает, и $m > 1/3$, а значение n остается прежним, т. е. $n = 1/3$.



Наиболее часто процессы с участием твердой фазы проводятся в неподвижном и псевдооживленном зернистых слоях. Поэтому рассмотрим критериальные уравнения массоотдачи для сплошной фазы (жидкость, газ, пар) для этих случаев.

Неподвижный слой:

а) подвижная фаза – газ (при $Re = 3 \div 2000$):

$$j_d = St (Pr)^{2/3} = 0,357/(\varepsilon Re^{0,36}), \quad (19.5)$$

где j_d – фактор массоотдачи; $St = Nu'/(RePr)$ – критерий Стэнтона; ε – порозность слоя.

В развернутом виде уравнение (19.5) примет вид

$$Nu' = (0,357/\varepsilon) Re^{0,641} (Pr)^{1/3}; \quad (19.6)$$

б) подвижная фаза – жидкость:

$$j_d = 1,09/(\varepsilon Re^{2/3}) \quad (\text{при } Re = 0,0616 \div 55), \quad (19.7)$$

$$j_d = 0,25/(\varepsilon Re^{0,31}) \quad (\text{при } Re = 55 \div 1500). \quad (19.8)$$

Псевдооживленный слой:

а) сплошная фаза – жидкость (при $Re = 5 \div 120$, $\varepsilon \leq 0,84$):

$$Nu' = 2,0 + 1,5(Pr)^{0,33} [(1 - \varepsilon) Re]^{0,5}; \quad (19.9)$$

б) сплошная фаза – газ. Поскольку в этом случае псевдооживление неоднородно, то надежность данных по массоотдаче недостаточно высокая. Приблизительно коэффициенты массоотдачи могут быть определены из следующих критериальных уравнений:

$$Nu' = 0,374 Re^{1,18} \quad (\text{при } Re = 0,1 \div 15), \quad (19.10)$$

$$Nu' = 2,01 Re^{0,5} \quad (\text{при } Re = 15 \div 250). \quad (19.11)$$

19.2. МАССОПЕРЕНОС В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Обычно твердая фаза в процессах массопереноса представляет собой пористые тела. Структура пористых тел характеризуется формой пор, их направленностью, взаимным расположением и взаимным соединением (рис. 19-2). По форме поры могут представлять собой: трубчатые каналы с местными сужениями и расширениями (рис. 19-2, а); каналы, образованные сферами с различной плотностью упаковки (рис. 19-2, б); бутылкообразные (рис. 19-2, в) и V-образные поры (рис. 19-2, г).

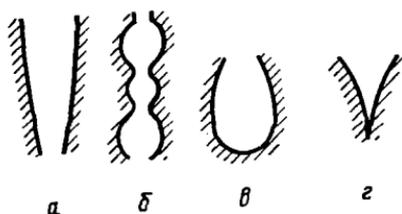


Рис. 19-2. Виды пор в продольном разрезе твердых частиц:

а – трубчатые каналы с сужениями и расширениями; б – каналы, образованные соединяющимися сферами; в, г – соответственно бутылкообразные и V-образные каналы

По направленности и взаимному расположению пор различают изотропные и анизотропные структуры. В изотропных телах поры равномерно распределены по объему и в отличие от анизотропных не имеют преобладающей направленности.

По взаимному соединению поры подразделяют на открытые с обеих сторон (транспортные) и тупиковые (рис. 19-2, в, г).

Структура пористых тел характеризуется также пористостью, распределением по размерам, удельной поверхностью и коэффициентом извилистости пор. При этом под пористостью ϵ_n (в $\text{м}^3/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$) понимают общий объем пор в единице массы или объема тела.

Для оценки распределения пор по размерам используют интегральную и дифференциальную функции распределения пор по радиусам. Интегральная функция ϵ_r распределения дает вероятность доли общей пористости — с порами радиусом от минимального r_{\min} до текущего r .

Дифференциальная функция распределения представляет собой плотность распределения пор по радиусам:

$$f(r) = \partial \epsilon_r / \partial r.$$

Обычно пористые тела классифицируют, основываясь на распределении в них пор по размерам. В процессах адсорбции, например, различают *микропоры* ($r < 10^{-9}$ м), *переходные поры*, или *мезопоры* ($10^{-9} < r < 10^{-7}$) и *макропоры* ($r > 10^{-7}$ м). Применительно к процессам сушки различают *пористые* и *капиллярно-пористые* тела. В пористых телах сила тяжести влияет сильнее, чем капиллярные силы. В капиллярно-пористых телах соотношение влияния этих сил обратное. Граничный размер пор, разделяющий пористые и капиллярно-пористые тела, зависит от размеров тела.

Удельная поверхность пор σ (в $\text{м}^2/\text{кг}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$) представляет собой суммарную поверхность пор в единице массы или объема пористого тела. С помощью удельной поверхности оценивают поверхность мезо- и макропор. Для микропор, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул, понятие удельной поверхности как поверхности стенок пор имеет неопределенный характер, поэтому для микропористых тел оперируют только пористостью.

Извилистость пор оценивается с помощью коэффициента извилистости T_n , равного отношению длины поры к длине прямой, соединяющей начало и конец поры.

Элементарные процессы массопереноса в пористых телах. При всем многообразии твердых пористых материалов и различий протекающих в них процессов можно выделить общие для этих материалов элементарные виды переноса. К таким элементарным видам переноса относят следующие: диффузия в твердом теле, конвективный перенос, свободная и кнудсеновская диффузия, поверхностная диффузия и термодиффузия.

Перенос вещества в «скелете» (или матрице) пористого тела или в непористых телах осуществляется по двум основным механизмам:

а) обмен местами атомов с вакантными узлами кристаллической решетки; б) обмен местами двух соседних атомов.

Диффузия в матрице пористого тела описывается уравнением, аналогичным закону Фика:

$$q_r = -D_r \partial C_r / \partial n, \quad (19.12)$$

или

$$q_r = -D_r \rho_s \partial X / \partial n, \quad (19.13)$$

где D_r – эффективный коэффициент диффузии в матрице пористого материала; X и C_r – концентрация распределяемого вещества в твердой фазе, кг/кг и кг/м³ соответственно; n – длина пути диффузии; ρ_s – плотность частицы.

Поскольку величина D_r мала ($D_r < 10^{-9}$ м²/с), то диффузия в матрице твердого пористого тела обычно вносит незначительный вклад в общий массоперенос.

Конвективный перенос возникает при изменении давления по длине поры, которое может быть вызвано следующими основными причинами: а) превышением давления внутри поры над внешним давлением при разогреве материала в процессе сушки или десорбции; б) капиллярными силами; в) наличием расклинивающего давления.

Конвективный перенос возникает лишь в достаточно широких порах, когда длина свободного пробега молекул λ значительно меньше радиуса поры ($\lambda/r \ll 1$). Если $\lambda/r > 1$, то перенос является молекулярным.

При ламинарном (вязком) течении, вызванном перепадом давления вне и внутри поры, плотность потока вещества q_b вместе с инертным носителем выражается уравнением Гагена – Пуазейля в следующем виде:

$$q_b = -(\rho_c r^2 / 8\mu) \partial p / \partial n, \quad (19.14)$$

где ρ_c – плотность среды в поре; n – длина поры.

Плотность потока сорбируемого компонента, концентрация которого в поре X' (в кг на 1 кг инертного носителя), будет определяться по уравнению

$$q_b = -(\rho_c r^2 / 8\mu) [X' / (1 + X')] \partial p / \partial n. \quad (19.14a)$$

При наличии внутри поры конденсированной фазы жидкость может перемещаться под действием капиллярных сил, давление которых обратно пропорционально радиусу капилляра:

$$p_{\text{кан}1} = \sigma \cos \theta / r_1, \quad p_{\text{кан}2} = \sigma \cos \theta / r_2,$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м; θ – угол смачивания.

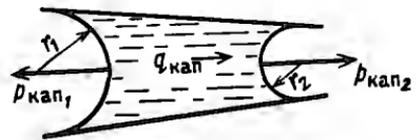
В соответствии с этим возникает капиллярный поток, направленный из более широких пор в более узкие (рис. 19-3).

Плотность потока вещества $q_{\text{кан}}$, вызванного капиллярными силами, пропорциональна градиенту капиллярного давления:

$$q_{\text{кан}} = -k_{\text{кан}} \text{grad } p_{\text{кан}}, \quad (19.15)$$

где $k_{\text{кан}}$ – коэффициент пропорциональности.

Рис. 19-3. К механизму массопереноса внутри поры твердого тела под действием капиллярных сил



Плотность конвективного потока массы под воздействием градиента общего капиллярного давления можно выразить через градиент концентрации в твердой фазе:

$$q_n = -k_n (\partial p / \partial X) (\partial X / \partial n), \quad (19.16)$$

$$q_{\text{кап}} = -k_{\text{кап}} (\partial p_{\text{кап}} / \partial X) (\partial X / \partial n), \quad (19.17)$$

где $k_n = (\rho_s r_p^2 / 8\mu) [X' / (1 + X')]$; X — концентрация в твердом теле, кг/кг.

Адсорбированное вещество образует на стенках пор пленку, толщина которой меняется по длине пор. Поскольку величина давления силового поля стенок пор быстро убывает при удалении от поверхности, даже при незначительном изменении толщины пленки по длине образуется значительный градиент расклинивающего давления. Плотность потока массы $q_{\text{пл}}$ под действием расклинивающего давления можно представить как линейную функцию градиента концентрации в твердой фазе:

$$q_{\text{пл}} = -k_{\text{пл}} \rho_s \partial X / \partial n, \quad (19.18)$$

где $k_{\text{пл}}$ — коэффициент пропорциональности.

Молекулярная диффузия в объеме пор может быть свободной или кнудсеновской.

Свободная диффузия возникает в достаточно широких порах, радиус которых больше длины свободного пробега ($\lambda / r \ll 1$). Если $\lambda / r \gg 1$, то фаза, заполняющая пору, не является сплошной, поскольку движение молекул в большей мере определяется не взаимными столкновениями, а столкновениями со стенками пор. Диффузия в этом случае называется *кнудсеновской*.

Свободная и кнудсеновская диффузия описываются линейными градиентными уравнениями

$$q_n = -D (\epsilon_p / \mu_D) \partial c / \partial n = -D' \partial c / \partial n, \quad (19.19)$$

$$q_{nk} = -D_k (\epsilon_p / \mu_D) \partial c / \partial n = -D'_k \partial c / \partial n, \quad (19.20)$$

где D и D_k — коэффициенты молекулярной (свободной) и кнудсеновской диффузии; $D' = D \epsilon_p / \mu_D$ и $D'_k = D_k \epsilon_p / \mu_D$ — коэффициенты стесненной и стесненной кнудсеновской диффузии; μ_D — коэффициент сопротивления диффузии; c — концентрация в газе (жидкости), кг/м³.

Коэффициент кнудсеновской диффузии может быть определен по формуле

$$D_k = \frac{2}{3} r^2 [8RT / (\pi M)]^{0.5}, \quad (19.21)$$

где r — радиус поры.

В отличие от диффузионного потока в свободном газовом пространстве, описываемого первым законом Фика ($q_d = -D \partial c / \partial n$), скорость диффузии в порах значительно меньше, поскольку множи-

тель ϵ_n/μ_D значительно меньше единицы. Числитель (пористость ϵ_n) этого множителя учитывает то, что только доля, равная ϵ_n единичной площади, через которую диффундирует вещество, занята порами, остальная площадь занята скелетом пористого тела. Коэффициент сопротивления диффузии μ_D является произведением трех величин:

$$\mu_D = T_n^2 \mu_f \mu_n, \quad (19.22)$$

учитывающих замедление диффузионного потока за счет извилистости пор T_n^2 , из-за отклонения формы поры от цилиндрической, наличия сужений и расширений (коэффициент формы μ_f) и в результате тормозящего влияния потенциального поля стенок пор (коэффициент потенциального поля μ_n).

Наряду со свободной и кнудсеновской диффузией в объеме пор существует также и диффузионный поток по их поверхности, поскольку молекулы и в адсорбированном состоянии находятся в тепловом движении. При адсорбции газов поверхностная диффузия может играть значительную и даже преобладающую роль.

Плотность потока массы при поверхностной диффузии q_n может быть выражена линейным градиентным законом:

$$q_n = -(D_n/T_{n,n}^2) \partial c_n / \partial n = -D'_n \rho_n \partial X / \partial n, \quad (19.23)$$

где D_n — коэффициент поверхностной диффузии; $T_{n,n}$ — коэффициент извилистости пор при поверхностной диффузии; $D'_n = D_n/T_{n,n}^2$ — эффективный коэффициент поверхностной диффузии; c_n — концентрация в твердом теле, кг/м³.

Если в пористом теле поле температур неоднородно, возникает термодиффузионный поток массы q_T :

$$q_T = -k_T \rho_n \partial t / \partial n, \quad (19.24)$$

где k_T — коэффициент термодиффузии, м²/(с·К).

Уравнение массопроводности. Поскольку все виды элементарного переноса описываются линейными градиентными уравнениями (19.13)–(19.16), (19.20), (19.23), (19.24), их можно записать в виде одного суммарного уравнения*:

$$q = -D_T \rho_n (\partial X / \partial n) - k_n (\partial p / \partial X) (\partial X / \partial n) - k_{\text{кнуд}} (\partial p_{\text{кнуд}} / \partial X) (\partial X / \partial n) - k_{\text{пл}} \rho_n (\partial X / \partial n) - D' (\partial c / \partial n) - D'_n \rho_n (\partial X / \partial n) - k_T \rho_n \partial t / \partial n. \quad (19.25)$$

Выражая градиент концентраций в сплошной фазе через градиент концентраций в твердой фазе, получим уравнение эффективной массопроводности:

$$q = -k_{\text{эф}} \rho_n (\partial X / \partial n) - k_T \rho_n \partial t / \partial n, \quad (19.26)$$

где $k_{\text{эф}} = D_T + (k_n / \rho_n) (\partial p / \partial X) + (k_{\text{кнуд}} / \rho_n) (\partial p_{\text{кнуд}} / \partial X) + k_{\text{пл}} + (D' / \rho_n) (\partial c / \partial X) + D'_n$ — эффективный коэффициент массопроводности, м²/с.

В частном случае изотермического процесса при отсутствии конвективного переноса, считая, что фазы в порах находятся в рав-

* Коэффициенты стесненной и стесненной кнудсеновской диффузии обозначены одной величиной.

новесии, получим уравнение массопроводности:

$$q = -k\rho_ч \partial X / \partial n, \quad (19.27)$$

где $k = D' / (\rho_ч \Gamma) + D'_n + D'_\tau$ - коэффициент массопроводности (коэффициент эффективной диффузии $D_{\tau, \epsilon}$), m^2/c ; $\Gamma = \partial X / \partial c$ - производная равновесной зависимости $x^* = f(c)$.

Коэффициент массопроводности $k = D_{\tau, \epsilon} \rho_ч$ зависит от природы пористого тела, его структуры, свойств жидкости или газа, заполняющих поры, и концентрации переносимого вещества.

Итак, по уравнению (19.27) можно определить количество вещества q , которое от твердой поверхности перейдет в сплошную фазу; его можно выразить также с помощью уравнения массотдачи (19.1):

$$q = -D_{\tau, \epsilon} \rho_ч \partial X / \partial n = \beta_c (c_n - c). \quad (19.28)$$

Подобно преобразовывая уравнение (19.28), получим безразмерный комплекс, специфический для процессов массопереноса с участием твердой фазы:

$$-D_{\tau, \epsilon} \rho_ч \partial X / \partial n \sim D_{\tau, \epsilon} \rho_ч c / l, \quad \beta_c (c_n - c) \sim \beta_c,$$

откуда

$$\beta l / D_{\tau, \epsilon} \rho_ч = \text{Bi}'.$$

Безразмерный комплекс $\text{Bi}' = \beta l / (D_{\tau, \epsilon} \rho_ч)$ называют *диффузионным критерием Био*, который по форме аналогичен диффузионному критерию Нуссельта - $\text{Nu}' = \beta l / D$. Однако между этими критериями имеется принципиальное различие, которое состоит в том, что в диффузионном критерии Нуссельта все величины относятся к одной фазе, в то время как в критерий Био входят коэффициент массотдачи β в жидкости и коэффициент диффузии вещества $D_{\tau, \epsilon}$ в твердой фазе. Величины $l / D_{\tau, \epsilon}$ и $1/\beta$ выражают сопротивление массопереносу, обусловленное внутренней ($l / D_{\tau, \epsilon}$) и внешней ($1/\beta$) диффузией. Таким образом, критерий Био характеризует отношение внутридиффузионного сопротивления к внешнедиффузионному. Если $l / D_{\tau, \epsilon} \gg 1/\beta$, то значение Bi' велико, и процесс лимитируется внутренней диффузией. Если $l / D_{\tau, \epsilon} \ll 1/\beta$, то значение критерия Bi' мало, и процесс лимитируется внешней диффузией. Считают, что внутридиффузионное сопротивление является преобладающим при $\text{Bi}' \gtrsim 20$, а внешнедиффузионное сопротивление начинает доминировать при $\text{Bi}' \lesssim 1$.

Дифференциальное уравнение массопроводности. Поле концентраций переносимого вещества описывается дифференциальным Уравнением массопроводности, получаемым аналогично дифференциальному уравнению молекулярной диффузии (см. разд. 3.2) с учетом зависимости k от концентрации:

$$\partial X / \partial \tau = \text{div} [k(X) \text{grad } X]. \quad (19.29)$$

При наличии конвективного переноса в порах коэффициент массопроводности в уравнении (19.28) заменяется на коэффициент эффективной массопроводности $k_{\epsilon \phi}$.

При постоянной величине коэффициента массопроводности уравнение (19.29) примет вид

$$\partial X/\partial \tau = k \nabla^2 X. \quad (19.29a)$$

В случае неизотермического процесса необходимо также учесть термодиффузию:

$$\partial X/\partial \tau = k \nabla^2 X + k_t \nabla^2 t. \quad (19.30)$$

Для неизотермических процессов определение поля концентраций требует знания поля температур, поэтому уравнение (19.30) необходимо решать совместно с уравнением теплопроводности.

При решении дифференциального уравнения массопроводности (19.29a) его дополняют начальными и граничными условиями и уравнением материального баланса. Начальным условием процесса обычно является постоянная начальная концентрация в твердой фазе

$$X(x, 0) = X_n = \text{const}. \quad (19.31)$$

В большинстве случаев граничными условиями при решении дифференциального уравнения массопроводности являются:

а) величина концентрации на поверхности твердой фазы

$$X_n = f(\tau); \quad (19.32)$$

б) равенство потоков массы на границе фазового контакта, рассчитанных по уравнению массопроводности и уравнению массоотдачи:

$$-k \rho_n (\partial X/\partial n)_n = \beta_c (c_n - c). \quad (19.33)$$

Решение дифференциального уравнения массопроводности получают в виде зависимости безразмерного комплекса концентраций (E) от диффузионного критерия Био (Bi') и диффузионного критерия Фурье (Fo'), получаемого при подобном преобразовании (19.29a):

$$E = f(Bi', Fo'), \quad (19.34) \quad Fo' = D_{\tau, \tau} \tau/l^2. \quad (19.35)$$

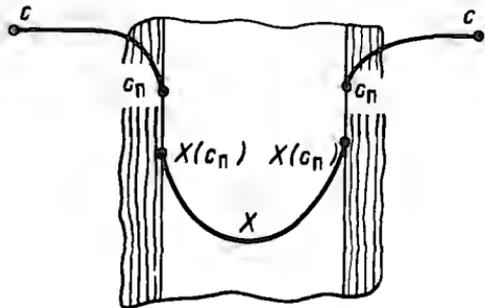
Вид безразмерного комплекса концентраций E зависит от формулировки задачи. Например, при решении дифференциального уравнения массопроводности с граничным условием (19.32) при линейной равновесной зависимости для случая, когда твердая фаза контактирует со средой с постоянной концентрацией (c_n), безразмерный комплекс имеет вид

$$E = [\bar{X}(\tau) - X^*(c_n)]/[X_n - X^*(c_n)], \quad (19.36)$$

где $\bar{X}(\tau)$ — среднееобъемная текущая концентрация, кг/кг.

Уравнение массопередачи для систем с участием твердого тела. Решение уравнения массопроводности становится очень сложной задачей при периодическом массообмене между плотным слоем твердой фазы и потоком. В этом случае распределение концентраций по длине аппарата и во времени находят с помощью уравнения массопередачи.

Рис. 19-4. К выводу уравнения массопередачи (19.38)



Уравнение массопередачи для процессов с участием твердой фазы можно получить, принимая, что плотность потока массы в твердом теле описывается уравнением массоотдачи. Принимая также, что фазы на границе фазового контакта находятся в равновесии, получим (рис. 19-4)

$$dM/dt = d(V\rho_{\text{нас}} X)/dt = \beta_c(c - c_n) V f = \beta_c [c^*(c_n) - c_n] V f, \quad (19.37)$$

где $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность твердой фазы, кг/м³; f — удельная внешняя поверхность твердой фазы, м²/м³.

Учитывая, что $c_n = X\rho_{\text{нас}}$ и $X^*(c_n)/c_n = X/c^*(X) = \Gamma$, из уравнения (19.37) получим уравнение массопередачи

$$q = (\rho_{\text{нас}}/f) dX/dt = [c - c^*(X)] / [(1/\beta_c) + (1/\beta_x)] = K_c [c - c^*(X)], \quad (19.38)$$

или

$$q = K_c [c - c^*(X)],$$

где $\beta_x = \beta_c \rho_{\text{нас}} \Gamma$ — коэффициент внутренней массоотдачи, м/с; K_c — коэффициент массопередачи, м/с,

$$K_c = 1 / [(1/\beta_c) + (1/\beta_x)]. \quad (19.39)$$

Величина коэффициента внутренней массоотдачи β_x связана с коэффициентом массопроводности следующим образом:

$$\beta_x = 10k\rho_{\text{нас}}\Gamma / [d(1 - \epsilon)], \quad (19.40)$$

где d — диаметр гранулы, м; ϵ — порозность слоя.

Принимая во внимание уравнение (19.27), получим

$$\beta_x = \frac{[D' / (\rho_x \Gamma) + D'_n + D'_t] \cdot 10\rho_{\text{нас}} \Gamma}{d(1 - \epsilon)} = \frac{10D'}{d} + \frac{10(D'_n + D'_t)\rho_{\text{нас}} \Gamma}{d(1 - \epsilon)} = \beta_n + \beta_t, \quad (19.41)$$

где $\beta_n = 10D' / d$ — коэффициент массоотдачи в порах, м/с; $\beta_t = 10(D'_n + D'_t)\rho_{\text{нас}} \Gamma / [d(1 - \epsilon)]$ — коэффициент массоотдачи в твердом теле, м/с.

Следует отметить, что соотношение (19.41) справедливо лишь для линейной изотермы ($\Gamma = \text{const}$).

В случае адсорбции плохо сорбирующихся веществ, когда поток вещества по поверхности можно пренебречь, а также при экстракции из твердой фазы процесс массопереноса в твердом теле лимитируется диффузией в порах:

$$\beta_x \cong \beta_n.$$

При массопереносе в непористых телах скорость процесса обычно определяется диффузией в твердом теле с помощью уравнения

массопроводности, поэтому

$$\beta_x \approx \beta_r = 10D_T \rho_{нас} \Gamma / [d(1 - \epsilon)].$$

В большинстве случаев коэффициент внутренней массоотдачи β_x находят по уравнению (19.40) с использованием экспериментально найденных коэффициентов массопроводности. Как и для других процессов массопереноса, в расчетах массообменных процессов с твердой фазой используется понятие объемных коэффициентов массоотдачи и массопередачи: β_{Vc} , K_{Vc} и т.д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Когда вклад внешней диффузии (перенос вещества во внешней фазе) в общий массоперенос в системах с твердой фазой имеет существенное значение? При каких условиях величина внешне-диффузионного сопротивления массопереносу достигает максимального значения? Запишите уравнения массоотдачи для массопереноса между жидкостью (газом) и твердой средой.
2. Охарактеризуйте массоперенос в твердой пористой фазе. Дайте классификацию пор по виду и размерам. Как определить коэффициент извилистости пор?
3. Запишите уравнение диффузии в порах. Покажите условия образования конвективной диффузии в порах.
4. Как определяются потоки свободной и кнудсеновской диффузии?
5. Запишите уравнение массопроводности. Чем отличается коэффициент массопроводности от коэффициента массопередачи?
6. Раскройте физический смысл диффузионных критериев Био Bi' и Фурье Fo' .
7. Запишите уравнение массопередачи для систем с участием твердой фазы. Как выражается коэффициент массопередачи для таких систем?

ГЛАВА 20

АДСОРБЦИЯ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Адсорбцией называют процесс поглощения вещества из смеси газов, паров или растворов поверхностью или объемом пор твердого тела – *адсорбента*. Поглощаемое вещество, находящееся в объемной фазе (газе, паре или жидкости), называется *адсорбтивом*, а поглощенное – *адсорбатом*.

Адсорбцию подразделяют на два вида: физическую и химическую. *Физическая адсорбция* в основном обусловлена поверхностными вандерваальсовыми силами, которые проявляются на расстояниях, значительно превышающих размеры адсорбируемых молекул, поэтому на поверхности адсорбента обычно удерживают-

ся несколько слоев молекул адсорбата. При *химической адсорбции* поглощаемое вещество вступает в химическое взаимодействие с адсорбентом с образованием на его поверхности обычных химических соединений.

Силы притяжения возникают на поверхности адсорбента благодаря тому, что силовое поле поверхностных атомов и молекул не уравновешено силами взаимодействия соседних частиц. По физической природе силы взаимодействия молекул поглощаемого вещества и адсорбента относятся в основном к дисперсионным, возникающим благодаря перемещению электронов в сближающихся молекулах. В ряде случаев адсорбции большое значение имеют электростатические и индукционные силы, а также водородные связи.

Заполнение адсорбентом поверхности адсорбента частично уравновешивает поверхностные силы и вследствие этого снижает поверхностное натяжение (свободную удельную поверхностную энергию). Поэтому адсорбция является самопроизвольным процессом, течение которого сопровождается уменьшением свободной энергии и энтропии системы.

Убыль свободной энергии и энтропии системы вызывает уменьшение ее энтальпии ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, $\Delta H < 0$), что равнозначно выделению тепла, т. е. процессы адсорбции экзотермичны.

Процессы адсорбции избирательны и обратимы. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*, которую используют для выделения поглощенных веществ и регенерации адсорбента.

Наиболее рационально адсорбцию применять для обработки смесей с низкой концентрацией извлекаемых веществ. В этом случае увеличивается продолжительность работы адсорбционного аппарата — *адсорбера* — на стадии собственно адсорбции до его переключения на десорбцию.

Типичными примерами адсорбции являются осушка газов и жидкостей, разделение смесей углеводородов, рекуперация растворителей, очистка вентиляционных выбросов и сточных вод и т. п. За последнее время значение адсорбции существенно возросло, особенно в связи с решением экологических проблем и проблем получения особо чистых веществ.

Частным случаем хемосорбции является ионный обмен между твердым ионообменным сорбентом (ионитом) и раствором электролита. Кинетика, а также аппаратное оформление ионообменных процессов близки к адсорбционным.

В промышленности используют как природные ионообменные сорбенты (цеолиты, бентонитовые глины, фосфаты титана, циркония и др.), так и синтетические, среди которых преобладают ионообменные полимеры. Синтетические сорбенты — иониты — представляют собой полимерную матрицу с трехмерной структурой макромолекул, имеющую ионогенные группы. В растворе иониты образуют неподвижные макромолекулярные ионы и подвижные ионы противоположного знака. В настоящее время преобладающее

значение в технике приобрели иониты на основе синтетических смол.

В соответствии с типом подвижного иона иониты делятся на *катиониты* – поликислоты, способные обмениваться с раствором катионами, и *аниониты* – полиоснования, обменивающиеся с раствором анионами.

Ионный обмен широко применяют в ряде производств неорганических и органических веществ, в катализе, при получении лекарственных препаратов, в медицине, энергетике (глубокая очистка воды перед подачей ее в котлы), в электронике, при очистке сточных вод, в радиохимии. Один из серьезных недостатков ионного обмена – необходимость довольно частой регенерации ионитов с последующей их промывкой, что связано с дополнительным расходом реагентов (обычно кислот и щелочей) и образованием значительного объема сточных вод.

20.1. АДСОРБЦИЯ

20.1.1. Основные промышленные адсорбенты и их свойства

Основными промышленными адсорбентами являются пористые тела, обладающие большим объемом микропор. Свойства адсорбентов определяются природой материала, из которого они изготовлены, и пористой внутренней структурой (см. гл. 19).

В промышленных адсорбентах основное количество поглощенного вещества сорбируется на стенках микропор ($r < 10^{-9}$ м). Роль переходных пор ($10^{-9} < r < 10^{-7}$ м) и макропор ($r > 10^{-7}$ м) в основном сводится к транспортированию адсорбируемого вещества к микропорам.

Адсорбенты характеризуются своей *поглощательной*, или *адсорбционной способностью*, определяемой максимально возможной концентрацией адсорбтива в единице массы или объема адсорбента. Величина поглощательной способности зависит от типа адсорбента, его пористой структуры, природы поглощаемого вещества, его концентрации, температуры, а для газов и паров – от их парциального давления. Максимально возможную при данных условиях поглощательную способность адсорбента условно называют *равновесной активностью*.

По химическому составу все адсорбенты можно разделить на *углеродные* и *неуглеродные*. К углеродным адсорбентам относятся *активные* (активированные) угли, углеродные волокнистые материалы, а также некоторые виды твердого топлива. Неуглеродные адсорбенты включают в себя силикагели, активный оксид алюминия, алюмогели, цеолиты и глинистые породы.

Активные угли, состоящие из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, обычно используют для поглощения органических веществ в процессах очистки и разделения жидкостей и газов (паров). Эти адсорбенты получают сухой

перегонкой ряда углеродсодержащих веществ (древесины, каменного угля, костей животных, косточек плодов и др.) с целью удаления летучих. После этого уголь активируют, например прокаливают его при температуре 850–900 °С, что приводит к освобождению пор от смолистых веществ и образованию новых микропор. Активацию проводят также экстрагированием смол из пор органическими растворителями, окислением кислородом воздуха и др. Более однородная структура углей получается при их активации химическими методами: путем их обработки горячими растворами солей (например, сульфатами, нитратами и др.) или минеральными кислотами (серной, азотной и др.).

Удельная поверхность активных углей очень высока и составляет $6 \cdot 10^5 - 17 \cdot 10^5$ м²/кг, а их насыпная плотность 200–900 кг/м³. Активные угли применяют в виде частиц неправильной формы размером 1–7 мм, цилиндров диаметром 2–3 мм и высотой 4–6 мм и порошка с размером частиц менее 0,15 мм. Последний вид активных углей применяют для разделения растворов.

К основным недостаткам активных углей относятся их горючесть и невысокая механическая прочность.

Силикагель – обезвоженный гель кремниевой кислоты ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – используют для адсорбции полярных соединений. Его применяют в процессах осушки газов и жидкостей, при разделении органических веществ в газовой фазе и в хроматографии. Силикагель получают обработкой раствора силиката натрия (растворимое стекло) серной кислотой (иногда хлороводородной) или растворами солей, имеющих кислую реакцию. Образовавшийся гель промывают водой и сушат до конечной влажности 5–7%, так как при такой влажности силикагель обладает наибольшей адсорбционной способностью. Удельная поверхность силикагеля составляет $4 \cdot 10^5 - 7,7 \cdot 10^5$ м²/кг, насыпная плотность – 400–800 кг/м³. Размер частиц неправильной формы изменяется в довольно широком интервале – от 0,2 до 7 мм, а гранулированных (сферической или овальной формы) – от 2 до 7 мм.

К достоинствам силикагелей относятся их негорючесть и большая механическая прочность, чем у активных углей. Недостатком силикагелей по сравнению с активными углями является, помимо их более низкой удельной поверхности, резкое снижение поглощательной способности по отношению к парам органических веществ в присутствии влаги.

По сорбционным свойствам к силикагелю близко примыкают *алюмогели*, получаемые термической обработкой гидроксида алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ при температурах 600–1000 °С. Поры полученного сорбента (92% Al_2O_3) имеют диаметр 1–3 нм, удельную поверхность $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ м²/кг; насыпная плотность такого сорбента 1600 кг/м³. Аллюмогели используют для осушки газов, очистки водных растворов и минеральных масел, применяют в качестве катализаторов и их носителей.

Цеолиты представляют собой природные или синтетические

минералы, которые являются водными алюмосиликатами, содержащими оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Эти адсорбенты отличаются регулярной структурой пор, размеры которых соизмеримы с размерами поглощаемых молекул. Особенность цеолитов состоит в том, что адсорбционные поверхности соединены между собой окнами определенного диаметра, через которые могут проникать только молекулы меньшего размера. На этом основано разделение смесей с разными по размеру молекулами, что послужило причиной называть цеолиты *молекулярными ситами*.

Для разделения газовых смесей применяют цеолиты в виде шариков или гранул размером от 1 до 5 мм, а для разделения жидких смесей – в виде мелкозернистого порошка.

Особенно широко цеолиты используют для глубокой осушки газов и жидкостей, в процессах очистки и разделения смесей веществ с близкой молекулярной массой, а также в качестве катализаторов и их носителей.

Для очистки жидкостей от различных примесей в качестве адсорбентов применяют природные глинистые породы. Эти глины для их активации обрабатывают серной или хлороводородной кислотами и получают адсорбент с удельной поверхностью пор порядка $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Отметим, что адсорбенты характеризуются еще статической и динамической активностью. Под *статической активностью* понимают количество вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента от начала адсорбции до установления равновесия. Этот вид активности определяют в статических условиях, т.е. без движения смеси газов или раствора. При движении смеси сквозь слой адсорбента через определенный промежуток времени адсорбент перестает полностью поглощать извлекаемый компонент, и происходит «проскок» этого компонента с последующим увеличением концентрации компонента в уходящей из слоя смеси вплоть до наступления равновесия. Количество вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента до начала проскока, называют *динамической активностью* адсорбента. Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому количество адсорбента определяют по его динамической активности.

20.1.2. Равновесие при адсорбции

Равновесная концентрация X^* (кг/кг чистого адсорбента) поглощаемого вещества в адсорбенте может быть представлена в виде функции концентрации c и температуры T :

$$X^* = f(c, T) \quad (20.1)$$

или в виде функции парциального давления p и температуры T в случае адсорбции газов:

$$X^* = f_1(p, T), \quad (20.1a)$$

где c – концентрация адсорбтива в объемной фазе, кг/м³; p – парциальное давление адсорбтива в объемной фазе, Н/м².

Зависимость $X^* = \varphi(c)$ или $X^* = \psi(p)$ при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*.

Изотермы адсорбции изображаются кривыми, форма которых определяется в основном природой адсорбата и адсорбента и его пористой структурой. Из всего многообразия форм изотерм для анализа процессов адсорбции следует выделить выпуклую и вогнутую (рис. 20-1). Важно отметить, что начальные участки изотерм линейны.

Равновесные зависимости описываются рядом эмпирических и теоретических уравнений. Наиболее плодотворной для описания равновесия адсорбционных процессов оказалась теория объемного заполнения пор, явившаяся развитием потенциальной теории адсорбции.

Под адсорбционным потенциалом A понимают работу, совершаемую адсорбционными силами при переносе одного моля адсорбтива из равновесной газовой фазы давлением p на поверхность адсорбционной пленки, давление над которой принимается равным давлению насыщенного пара адсорбтива p_s при рассматриваемой температуре T .

Адсорбционный потенциал выражается соотношением:

$$A = RT \ln (p_s/p). \quad (20.2)$$

В процессе адсорбции объем микропор V_n заполняется адсорбатом, объем которого может быть вычислен через величину равновесной адсорбции:

$$V_n = (X^*/M) V_{\Sigma}, \quad (20.3)$$

где M – молекулярная масса адсорбата; V_{Σ} – молярный объем адсорбата.

Установлено, что для разных веществ, адсорбирующихся на одном адсорбенте, отношение адсорбционных потенциалов при одинаковых значениях V_n постоянно и равно *коэффициенту аффинности* β_a , представляющему собой отношение молярных объемов в жидком состоянии, или паразоров, данного и стандартного вещества, значение которого находят в справочнике.

Для ряда микропористых адсорбентов распределение различных заполненных участков адсорбционных объемов имеет вид распределения Гаусса

$$V_n = V_0 \exp(-A/E)^2, \quad (20.4)$$

где V_0 – общий объем микропор; E – параметр функции распределения.

При совместном решении уравнений (20.2)–(20.4) с учетом коэффициента аффинности получено уравнение, описывающее изотермы адсорбции для микропористых адсорбентов с однородной пористой структурой:

$$X^* = V_0/V_{\Sigma} \exp[-B(T/\beta_a)^2 (\ln p_s/p)^2], \quad (20.5)$$

где $B = (2,303R/E)^2$ – константа, характеризующая размер пор адсорбента.

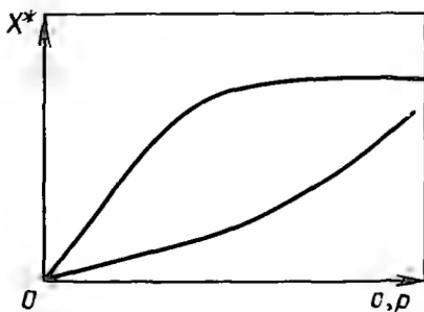


Рис. 20-1. Выпуклая и вогнутая изотермы адсорбции

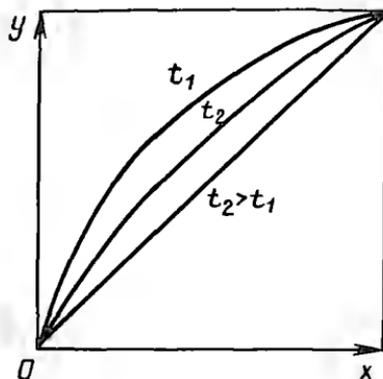


Рис. 20-2. Диаграмма адсорбционного равновесия для бинарной смеси

Наряду с соотношениями, основанными на теории объемного заполнения пор, для описания адсорбционного равновесия используют ряд других уравнений, среди которых наиболее известно уравнение Ленгмюра

$$X^* = X_0 kp / (1 + kp), \quad (20.6)$$

где X_0 — предельная величина адсорбции (количество компонента, адсорбированного при полном мономолекулярном покрытии поверхности адсорбента); k — константа, зависящая от температуры.

Для описания равновесных соотношений (особенно при адсорбции газов или паров) используется также уравнение Фрейндлиха

$$\lg X^* = \lg k + n \lg p, \quad (20.7)$$

где k и n — величины, приводимые в справочной литературе.

Расчет равновесия адсорбции многокомпонентных смесей особенно важен в процессах разделения смесей (жидких и газовых). Селективность (избирательность) адсорбента оценивается коэффициентом α разделения:

$$\alpha = y_2 x_1 / (x_2 y_1), \quad (20.8)$$

где x_1, y_1 и x_2, y_2 — молярные концентрации в твердой и объемной фазе лучше и хуже адсорбирующегося вещества соответственно.

В случае, когда в смеси присутствуют два адсорбтива, равновесие аналогично бинарным смесям в системе жидкость — пар представляется графически в координатах $y-x$. Если составы фаз выражаются в молярных долях менее сорбирующегося компонента (по аналогии с перегонкой «более летучего»), кривые адсорбционного равновесия располагаются выше диагонали (рис. 20-2), а их кривизна отражается величиной α , определяемой по выражению (20.8). Как видно из рис. 20-2, при увеличении температуры коэффициент разделения α уменьшается. Аналогичное действие на α оказывает увеличение давления.

В случае мономолекулярной адсорбции уравнение Ленгмюра (20.6), действительное для индивидуальных веществ, может быть трансформировано в уравнение, справедливое для адсорбции смесей:

$$X_1^* = X_0 k_1 p_1 / (1 + \sum_i^n k_i p_i). \quad (20.9)$$

Из уравнения (20.9) для бинарных смесей получим

$$X_1^* = X_0 k_1 p_1 / (1 + k_1 p_1 + k_2 p_2), \quad (20.10)$$

$$X_2^* = X_0 k_2 p_2 / (1 + k_1 p_1 + k_2 p_2). \quad (20.11)$$

Из уравнений (20.10) и (20.11) при условии постоянства общего давления вытекает соотношение Льюиса, устанавливающее линейную зависимость величин адсорбции компонентов бинарной смеси:

$$(X_1^* / X_1^0) + (X_2^* / X_2^0) = 1, \quad (20.12)$$

где X_1^0, X_2^0 — равновесные концентрации индивидуальных компонентов при давлении, равном сумме их парциальных давлений.

Уравнение Льюиса применяют не только для ленгмюровских, но и для других видов изотерм. С помощью соотношения Льюиса можно построить приближенно кривую адсорбционного равновесия для бинарных смесей на основе изотерм индивидуальных компонентов. Для этого из соотношения (20.12) получим выражение для концентраций X_1^* и X_2^* :

$$X_1^* = \frac{x_1}{x_1 / X_1^0 + (1 - x_1) / X_2^0}, \quad (20.13)$$

$$X_2^* = \frac{x_2}{x_2 / X_2^0 + (1 - x_2) / X_1^0}, \quad (20.14)$$

где x_1 и x_2 — молярные доли компонентов в адсорбате.

Изотермы индивидуальных компонентов выражаются следующими функциями:

$$X_1^* = f_1(p_1), \quad X_2^* = f_2(p_2).$$

Если считать f_1^{-1} и f_2^{-1} функциями, обратными f_1 и f_2 , получим выражения в общем виде для кривых адсорбционного равновесия:

$$y_1^* = \frac{1}{p} f_1^{-1} \left[\frac{x_1}{x_1 / X_1^0 + (1 + x_1) / X_2^0} \right], \quad (20.15)$$

$$y_2^* = \frac{1}{p} f_2^{-1} \left[\frac{x_2}{(1 - x_2) / X_1^0 + x_2 / X_2^0} \right]. \quad (20.16)$$

Величины X_1^0 и X_2^0 определяются по изотермам индивидуальных компонентов:

$$X_1^0 = f_1(p_1 + p_2) \text{ и } X_2^0 = f_2(p_1 + p_2).$$

20.1.3. Материальный баланс адсорбции

Обычно в литературе по адсорбции* уравнения материального и теплового балансов, кинетики процесса включают в единый раздел, который называется *динамикой адсорбции*. В данном учебнике в соответствии с его структурой эти уравнения рассматриваются отдельно.

В промышленности наиболее распространены адсорберы с неподвижным, а также с псевдооживленным и плотно движущимся слоями адсорбента. В аппаратах с неподвижным слоем адсорбента поток сплошной фазы, содержащей адсорбтив, периодически проходит через зернистый слой адсорбента.

При составлении материального баланса для данного случая вначале упростим задачу: допустим, что сплошная фаза движется в режиме идеального вытеснения в изотермических условиях.

Рассмотрим элемент слоя (рис. 20-3), имеющий площадь поперечного сечения S и высоту dx . В этом слое с порозностью ϵ (в долях) объем по сплошной фазе составляет $\epsilon S dx$ и по дисперсной фазе $(1 - \epsilon) S dx$; концентрации в сплошной фазе c (в $\text{кг}/\text{м}^3$) и дисперсной среде c_T (в $\text{кг}/\text{м}^3$) адсорбента будут приниматься средними по этим объемам.

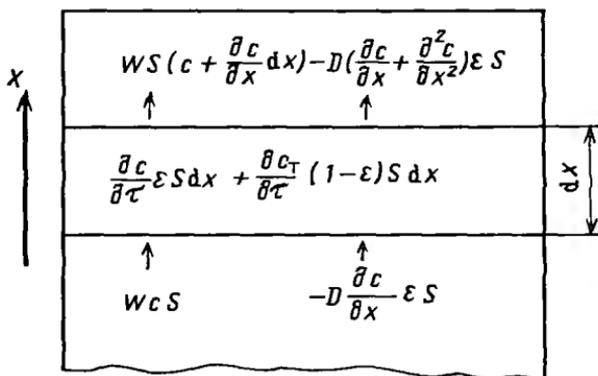


Рис. 20-3. К составлению материального баланса адсорбции

Конвективный поток адсорбтива в элемент объема $S dx$ составит $-w(\partial c / \partial x) S dx$. Молекулярный поток адсорбтива (за счет молекулярной диффузии) будет равен $D(\partial^2 c / \partial x^2) \epsilon S dx$. Сумма конвективного и молекулярного потоков будет равна скорости изменения

* См., например: Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

массы переходящего компонента в данном объеме:

$$\begin{aligned} & (\partial c/\partial \tau) \epsilon S dx + (\partial c_r/\partial \tau)(1 - \epsilon) S dx = \\ & = -w(\partial c/\partial x) S dx + D(\partial^2 c/\partial x^2) \epsilon S dx. \end{aligned}$$

После преобразования получим

$$(\partial c/\partial \tau) \epsilon + (\partial c_r/\partial \tau)(1 - \epsilon) + w(\partial c/\partial x) = \epsilon D \partial^2 c/\partial x^2. \quad (20.17)$$

Полученное уравнение материального баланса элемента слоя справедливо лишь при постоянстве скорости в любой точке слоя, поскольку было принято, что движение сплошной фазы подчиняется модели идеального вытеснения. В реальных адсорбционных аппаратах скорость сплошной фазы по разным причинам (например, из-за байпасирования и др.) может быть различной по высоте адсорбера, тем не менее для упрощения математического описания распределения концентраций в элементе слоя адсорбента скорость в любой точке считают постоянной, а все отклонения, возникающие в уравнении материального баланса в результате этого допущения, компенсируются введением дополнительной величины к коэффициенту молекулярной диффузии. В результате в правую часть уравнения (20.17) вместо коэффициента молекулярной диффузии D подставляют коэффициент продольного перемешивания D_L (см. гл. 5):

$$\epsilon(\partial c/\partial \tau) + (1 - \epsilon)(\partial c_r/\partial \tau) + w(\partial c/\partial x) = \epsilon D_L \partial^2 c/\partial x^2. \quad (20.18)$$

При использовании концентрации в твердой фазе X , выраженной в кг/кг чистого адсорбента, уравнение (20.18) примет вид

$$\epsilon(\partial c/\partial \tau) + \rho_{\text{нас}}(\partial X/\partial \tau) + w(\partial c/\partial x) = \epsilon D_L \partial^2 c/\partial x^2. \quad (20.19)$$

Уравнение (20.19) содержит две неизвестные функции $X(x, \tau)$ и $c(x, \tau)$, поэтому для получения замкнутой системы уравнений материальный баланс дополняют уравнением кинетики (см. гл. 19)

$$(\rho_{\text{нас}}/f)(X/\partial \tau) = k_c [c - c^*(X)] \quad (20.20)$$

и уравнением изотермы адсорбции

$$X = f(c^*). \quad (20.21)$$

Система уравнений (20.19)–(20.21) аналитического решения в общем случае не имеет. Имеются лишь решения в упрощенных частных случаях, когда пренебрегают либо сопротивлением массо-передачи (равновесный режим адсорбции), либо продольным перемешиванием.

20.1.4. Кинетика адсорбции

Равновесная адсорбция. Кинетика равновесной адсорбции описывается уравнениями материального баланса (20.19) и изотермы (20.21). Поскольку скорость массопереноса принимается бесконечной, в каждой точке аппарата фазы находятся в равновесии. Запишем эту систему, дополненную граничными условиями, принимая отсутствие продольного перемешивания (т. е. $D_L = 0$):

$$\varepsilon(\partial c/\partial \tau) + \rho_{\text{нас}}(\partial X/\partial \tau) + w(\partial c/\partial x) = 0, \quad (20.22) \quad x = f(c), \quad (20.23)$$

$$\tau \geq 0, \quad x = 0, \quad c = c_0, \quad X = X_0, \quad (20.24)$$

$$\tau = 0, \quad 0 < x < x_0, \quad c = \varphi(x), \quad X = f(c^*), \quad (20.25)$$

$$\tau = 0, \quad x > x_0, \quad c = 0, \quad X = 0. \quad (20.26)$$

Условия (20.24)–(20.26) означают, что в нулевой момент времени ($\tau = 0$) на входе в слой адсорбента ($x = 0$) находятся подвижная фаза с концентрацией $c = c_0$ и равновесная с ней твердая фаза с концентрацией $X = X_0$. Кроме того, они означают, что в адсорбенте, имеющем остаточное содержание адсорбата, в начальный момент времени на участке $0 \leq x \leq x_0$ распределение адсорбированного вещества выражается функцией $c = \varphi(x)$.

Условие (20.25) означает, что в начальный момент времени в слое на участке $0 < x < x_0$ есть какое-то остаточное содержание адсорбата.

Решение данной системы уравнений позволяет найти скорость перемещения по слою точек, концентрация в которых постоянна. Для таких точек можно записать

$$dc = (\partial c/\partial x) dx + (\partial c/\partial \tau) d\tau = 0. \quad (20.27)$$

Это равенство равнозначно следующему:

$$(\partial c/\partial x)(dx/d\tau) + \partial c/\partial \tau = 0. \quad (20.28)$$

В связи с тем, что координаты x и τ связаны условием $c = \text{const}$, величина $dx/d\tau = U$ является скоростью перемещения по слою точки, имеющей концентрацию c .

Из уравнений (20.22), (20.23), (20.28) получим выражение для определения U :

$$U = w/(\varepsilon + \rho_{\text{нас}} \partial X/\partial c), \quad (20.29)$$

где $\partial X/\partial c = f'(c)$ – производная функция изотермы в точке с концентрацией c .

Соотношение (20.29) позволяет проанализировать изменение профиля концентрации при его перемещении по слою. Отметим, что

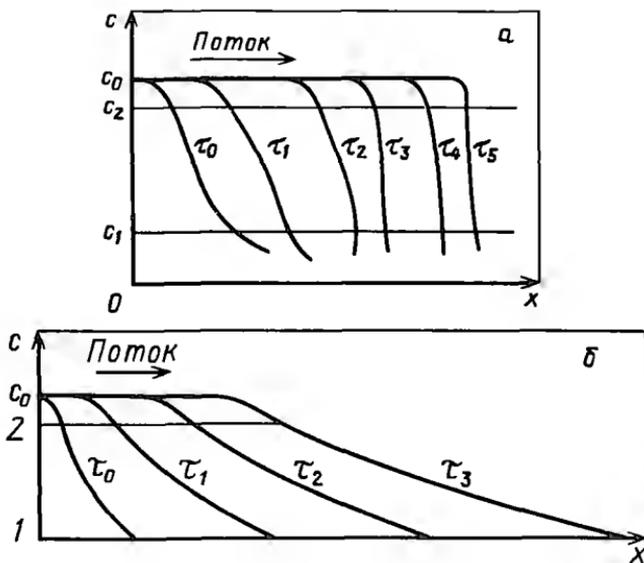


Рис. 20-4. Движение фронта сорбции по слою адсорбента при выпуклой (а) и вогнутой (б) изотермах

распределение концентраций в любой из фаз, достигнутое к некоторому моменту времени, часто называют фронтом сорбции, или сорбционной волной, изменение которой во времени рассматривают как перемещение фронта сорбции.

В случае выпуклой изотермы ($\partial^2 X/\partial c^2 < 0$), ввиду того что $(\partial X/\partial c)_{c_1} > (\partial X/\partial c)_{c_2}$ при $c_2 > c_1$, согласно уравнению (20.29) точки с большей концентрацией будут перемещаться по слою с большей скоростью, что приведет к постепенному сжатию начального профиля (фронта сорбции) $c = \varphi(x)$ до профиля (ступенчатого) бесконечно малой толщины (рис. 20-4, а).

Если изотерма вогнутая ($\partial^2 X/\partial c^2 > 0$), ввиду того что $(\partial X/\partial c)_{c_1} < (\partial X/\partial c)_{c_2}$ при $c_2 < c_1$, точки с меньшей концентрацией будут перемещаться с большими скоростями, что приведет к расширению фронта сорбции (рис. 20-4, б).

В промышленных условиях скорость поглощения адсорбентом довольно высока, что часто делает условия процесса близкими к равновесным, поэтому данный анализ профиля концентраций при различных видах изотермы позволяет приближенно судить о влиянии статических факторов на эффективность работы адсорберов. Из сделанного анализа видно, что при выпуклой изотерме условия сорбции наиболее благоприятны, так как «проскокковая», т. е. минимально допустимая, концентрация при ступенчатом профиле появляется за слоем тогда, когда он полностью насыщен, что делает необходимую длину (или высоту) адсорбера минимальной.

В случае вогнутой изотермы условия наименее благоприятны, так как проскокковая концентрация может появиться за слоем

довольно быстро ввиду прогрессирующего расширения профиля концентраций.

Неравновесная адсорбция. Кинетика неравновесной изотермической адсорбции в отсутствие продольного перемешивания описывается системой уравнений (20.20)–(20.22). Возможность получения решения уравнений кинетики в аналитической форме и вид этого решения зависят от вида функции, описывающей изотерму сорбции.

Если форма изотермы выпуклая, задача кинетики на асимптотической стадии процесса имеет достаточно простое решение. В этом случае на форму перемещающегося фронта сорбции действуют два основных фактора: неравновесность сорбции, расширяющая фронт, и выпуклая форма изотермы, его сужающая. В результате конкурирующего действия этих двух факторов начиная с некоторого расстояния от входа потока по слою адсорбента станет перемещаться с постоянной скоростью фронт сорбции неизменной формы (стационарный фронт).

Замена текущего расстояния по длине слоя x на расстояние по ширине профиля концентраций z (рис. 20-5) позволяет преобразовать уравнение (20.22) в частных производных в обыкновенное дифференциальное.

Выберем произвольную точку на профиле концентраций c или X . Если скорость перемещения начала координат равна U , а старой координатой произвольной точки c или X является x , то значение новой координаты будет

$$z = x - Ut. \quad (20.30)$$

Концентрация в этой движущейся системе координат будет функцией только z , поскольку неизменный профиль перемещается вместе с новой системой координат.

Произведя замену переменных, получим следующую систему уравнений:

$$-U\varepsilon(dc/dz) - U\rho_{\text{нас}}(dX/dz) + wdc/dz = 0, \quad (20.31)$$

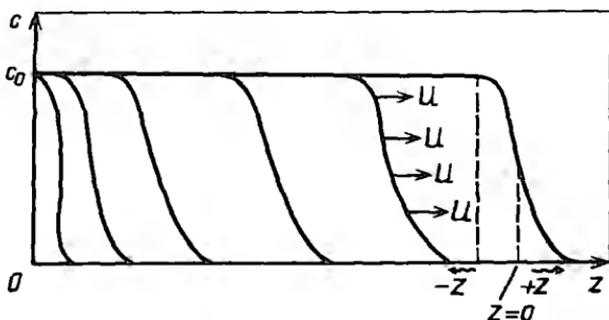


Рис. 20-5. Формирование стационарного фронта сорбции

$$-\rho_{\text{нас}} U (dX/dz) = K_{Vc} [c - c^*(X)]. \quad (20.32)$$

Граничные условия:

$$\tau \rightarrow \infty, \quad z = -\infty, \quad c = c_0, \quad X = X_0, \quad (20.33)$$

$$z = +\infty, \quad c = 0, \quad X = 0. \quad (20.34)$$

Интегрирование уравнения (20.31) в граничных условиях (20.33) и (20.34) дает следующее выражение для скорости перемещения фронта:

$$U = wc/(\epsilon c + \rho_{\text{нас}} X) = wc_0/(\epsilon c_0 + \rho_{\text{нас}} X_0), \quad (20.35)$$

откуда вытекает линейная зависимость между рабочими концентрациями в подвижной фазе и адсорбенте:

$$c/c_0 = X/X_0. \quad (20.36)$$

Поскольку в движущейся системе координат $c = \varphi(z)$, z является функцией концентрации c :

$$z = \varphi^{-1}(c) = z(c), \quad (20.37)$$

где φ^{-1} — функция, обратная φ .

В соответствии с соотношением (20.30) получим решение системы уравнений кинетики в неявном виде:

$$x = U\tau + z(c), \quad (20.38) \quad x = U\tau + z(X). \quad (20.39)$$

Функции $z(c)$ и $z(X)$ получим интегрированием уравнения кинетики (20.32) с учетом соотношений (20.35) и (20.36):

$$z(X) = -\frac{w c_0 \rho_{\text{нас}}}{(\epsilon c_0 + \rho_{\text{нас}} X_0) K_{Vc}} \int \frac{dX}{(c_0/X_0)X - c^*(X)} + c_1, \quad (20.40)$$

$$z(c) = -\frac{w X_0 \rho_{\text{нас}}}{(\epsilon c_0 + \rho_{\text{нас}} X_0) K_{Vc}} \int \frac{dc}{c - c^*(X)} + c_1. \quad (20.41)$$

Константу интегрирования c_1 находят из материального баланса:

$$c_1 = \frac{\epsilon \int_0^{c_0} z_0(c) dc + \rho_{\text{нас}} \int_0^{X_0} z_0(X) dX}{\epsilon c_0 + \rho_{\text{нас}} X_0}, \quad (20.42)$$

где $z_0(X)$ и $z_0(c)$ — первые слагаемые правых частей уравнений (20.40) и (20.41).

Уравнения (20.38)–(20.42) позволяют рассчитать профили концентраций в фазах, необходимую длину (высоту) слоя адсорбента при данном времени работы или, соответственно, время при заданной длине слоя в случае выпуклой изотермы адсорбции при постоянной скорости движения фронта.

Следует отметить, что решения системы уравнений (20.38) и (20.39) совпадают по форме с уравнением Шилова, найденным им экспериментально:

$$\tau = k_s L - \tau_0, \quad (20.43)$$

где k_s — коэффициент защитного действия, с/м; L — длина (высота) слоя адсорбента, м; τ_0 — потеря времени защитного действия, с/м.

Сравнивая уравнения (20.38) и (20.43), найдем, что

$$k_s = 1/U \quad \text{и} \quad \tau_0 = z(c)/U.$$

Решение системы уравнений кинетики изотермической адсорбции, верное не только для стационарного фронта, движущегося с постоянной скоростью, в аналитической форме известно лишь для случая линейной изотермы. Однако несмотря на то что это решение справедливо лишь для линейной изотермы, его с помощью соответствующих поправок используют и для нелинейных равновесных зависимостей, объединенных следующим уравнением:

$$X^*/X^*(c_0) = (c/c_0)/[c/c_0 + r(1 - c/c_0)], \quad (20.44)$$

где r — постоянная величина, называемая фактором разделения.

В случае лентгюровской изотермы фактор разделения определяется по формуле

$$r = 1/(1 + kc_0). \quad (20.45)$$

Для линейной изотермы $r = 1$.

Решение системы уравнений кинетики при постоянном факторе разделения выглядит так:

а) адсорбция, исходный адсорбент — чистый ($X_n = 0$):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{I(n_{0c}r, n_{0c}T)}{I(n_{0c}r, n_{0c}T) + \exp[n_{0c}(1-r)(1-T)][1 - I(n_{0c}, n_{0c}Tr)]}, \quad (20.46)$$

$$\frac{X}{X^*} = \frac{1 - I(n_{0c}T, n_{0c}r)}{I(n_{0c}r, n_{0c}T) + \exp[n_{0c}(1-r)(1-T)][1 - I(n_{0c}, n_{0c}Tr)]}. \quad (20.47)$$

где $n_{0c} = K'_{vc}x/w$ — общее число единиц переноса для слоя сорбента длиной x ; $T = wc_0[(\tau - x\epsilon)/w]/\rho_{\text{нас}}X^*(c_0)x$ — безразмерное время:

$$K'_{vc} = 2K_{vc}/(r + 1) \quad \text{при} \quad 0,2 < r < 1;$$

$$K'_{vc} = K_{vc}/(r + 1) \quad \text{при} \quad r > 1;$$

$$K'_{vc} = K_{vc} \quad \text{при} \quad r = 1;$$

пересчет объемного коэффициента массопередачи K_{vc} в K'_{vc} необходим для корректировки уравнений (20.46) и (20.47) в случае, когда $r \neq 1$, полностью верных только для линейной изотермы ($r = 1$); функция $I(\alpha, \beta)$ представляет собой ряд, сходящийся при достаточно больших значениях α и β . Величины функции I обычно представляют в табличной форме в зависимости от параметров α и β ;

б) изотермическая десорбция, уравнения (20.44)–(20.47) видоизменяются:

$$\frac{X^*}{X_n} = \frac{rc^*(X)}{1 + (r-1)c^*(X_n)}, \quad (20.48) \quad r = 1 + kc^*(X_n), \quad (20.49)$$

$$\frac{c}{c^*(X_n)} = \frac{1 - I(n_{0c}r, n_{0c}T)}{1 - I(n_{0c}r, n_{0c}T) + \exp[n_{0c}(1-r)(1-T)]I(n_{0c}, n_{0c}Tr)}, \quad (20.50)$$

$$\frac{X}{X_n} = \frac{I(n_{0c}T, n_{0c}r)}{1 - I(n_{0c}r, n_{0c}T) + \exp[n_{0c}(1-r)(1-T)]I(n_{0c}, n_{0c}Tr)}. \quad (20.51)$$

Уравнения (20.44)–(20.51) служат для расчета профилей концентраций и определения времени процесса или длины слоя сорбента при изотермической адсорбции (десорбции), изотерма которой подчиняется обобщенным уравнениям (20.44), (20.48).

20.2. АДСОРБЕРЫ

20.2.1. Устройство и принцип действия адсорберов

Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента. Наибольшее распространение в промышленности находят вертикальные и горизонтальные адсорбционные аппараты с неподвижным слоем (рис. 20-6).

Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента являются аппаратами периодического действия. Вертикальный и горизонтальный адсорберы имеют корпус 1 со слоем адсорбента, находящимся на опорно-распределительной решетке 2. Исходная газовая смесь проходит через слой адсорбента сверху вниз. При десорбции водяным паром его подают через нижний штуцер, конденсат отводится через штуцер в днище, а пар вместе с десорбированным веществом уходит через штуцер в крышке. Загрузка и выгрузка адсорбента производится через люки 4 и 3.

Вертикальные адсорберы применяют для адсорбции газов в случае малой и средней производительности. Для обработки больших объемов газов (порядка 30 000 м³/ч и выше) используют горизонтальные и кольцевые (здесь не представлены) адсорберы, обладающие незначительным гидравлическим сопротивлением.

Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно, в них включают несколько адсорберов, причем их число определяется

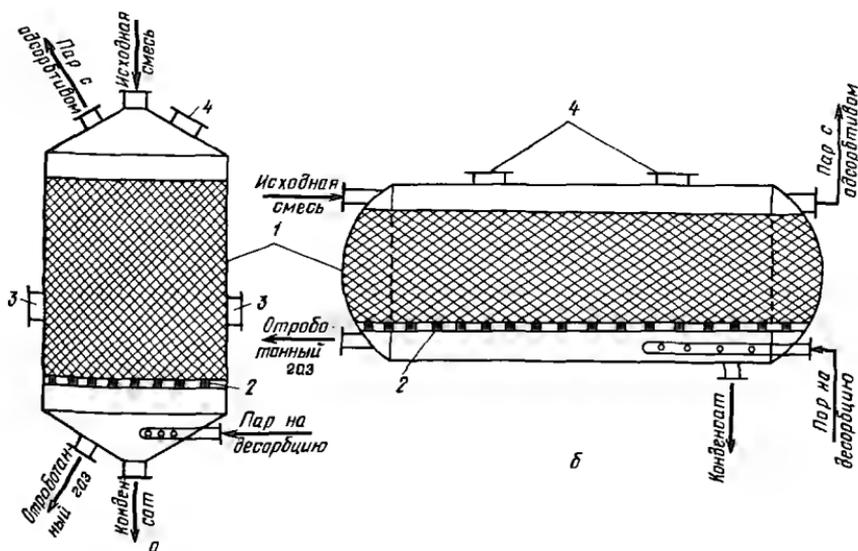


Рис. 20-6. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента:

а – вертикальный; б – горизонтальный; 1 – корпуса; 2 – опорно-распределительные решетки; 3 – люки для выгрузки адсорбента; 4 – люки для загрузки адсорбента

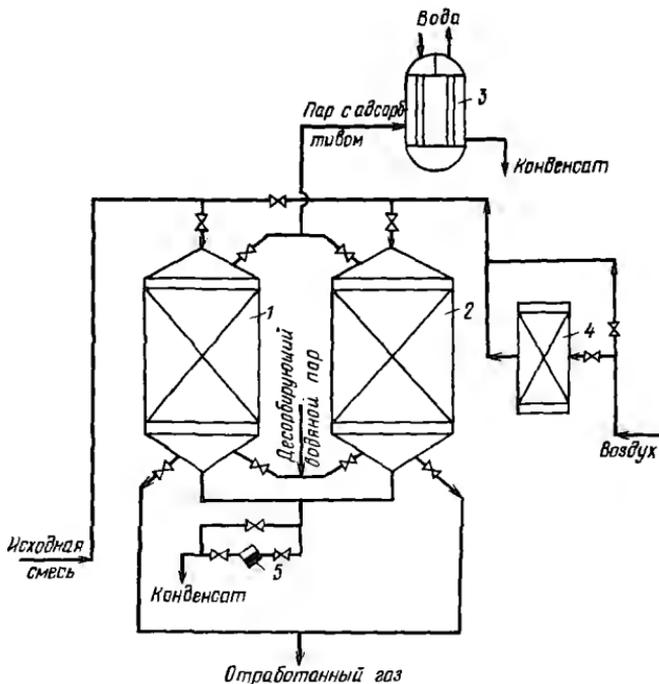


Рис. 20-7. Схема рекуперационной адсорбционной установки:

1, 2—адсорберы; 3—конденсатор водяного пара и паров десорбированного вещества; 4—калорифер; 5—конденсатоотводчик

в соответствии с продолжительностью адсорбционно-десорбционного цикла.

Схема рекуперационной установки представлена на рис. 20-7.

Исходную газовую смесь подают в адсорбер 1, заполненный активным углем. После насыщения слоя в адсорбере 1 его переключают на стадию десорбции, а исходную смесь направляют в адсорбер 2. Адсорбент регенерируют острым динамическим водяным паром, подаваемым в нижнюю часть адсорбера. Динамический пар уносит пары адсорбата в конденсатор 3. Конденсат адсорбата в смеси с водой идет далее на разделение. Сушку адсорбента производят горячим воздухом, подаваемым в адсорбер через калорифер 4. Охлаждают адсорбент атмосферным воздухом, подаваемым по обводной линии.

Число стадий цикла работы адсорбционной установки может составить четыре (адсорбция, десорбция, сушка, охлаждение), три (адсорбция, десорбция, сушка или охлаждение) или две (адсорбция, десорбция). Двухстадийными являются короткоцикловые безнагревные адсорбционные установки, служащие для очистки и разделения газов (рис. 20-8).

Газовая смесь поступает под небольшим давлением в адсорбер 1, где в течение нескольких минут происходит преимущественная адсорбция одного из компонентов. После этого из адсорбера 1 под вакуумом десорбируют и откачивают поглощенный компонент, в то время как адсорбер 2 работает на стадии адсорбции.

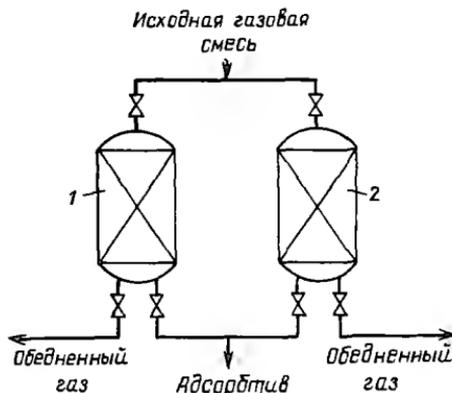


Рис. 20-8. Схема короткоцикловой безнагревной адсорбционной установки (1, 2—адсорберы)

Короткоцикловые адсорбционные установки отличаются компактностью и малой энергоемкостью, поскольку отсутствует подвод теплоты на стадии десорбции. Применение таких установок ограничено системами, в которых адсорбционное равновесие характеризуется пологими изотермами адсорбции.

Адсорберы с псевдооживленным и плотно движущимся слоем адсорбента. Периодичность работы каждого адсорбера в установках, включающих аппараты с неподвижным слоем, делает их громоздкими (за исключением короткоцикловых) и создает трудности при их автоматизации. Этим недостаткам лишены адсорберы непрерывного действия с псевдооживленным и плотным движущимся слоем адсорбента. Внедрение этих установок в промышленность сдерживается из-за недостаточной прочности адсорбентов, подвергающихся в псевдооживленном и движущемся слоях интенсивному измельчению.

Аппараты с псевдооживленным слоем адсорбента в целях снижения продольного перемешивания секционированы по высоте. Их устройство аналогично барботажным тарельчатым колоннам.

Многоступенчатый адсорбер с псевдооживленным слоем (рис. 20-9) состоит из ряда секций, расположенных в цилиндрическом корпусе 1. Секции разделены распределительными решетками 2. Адсорбент входит в аппарат через верхнюю трубу и далее по переточным трубам 3 движется противотоком по отношению к сплошной фазе, подаваемой снизу и отводимой сверху. Отвод твердой фазы из аппарата производится с помощью затвора-регулятора 4.

Адсорбционный аппарат с плотно движущимся слоем, служащий для разделения газовых смесей, представлен на рис. 20-10.

Аппарат включает в себя адсорбционную I и ректификационную II зоны, где происходит разделение подаваемой газовой смеси, и десорбционную зону III, служащую для регенерации адсорбента. Зоны разделены распределительными решетками 1. Адсорбент непрерывно циркулирует в аппарате: сначала охлаждается в холодильнике 2, затем проходит адсорбционную зону I, где он преимущественно поглощает тяжелые компоненты, обогащая газ легкой фракцией, которую отбирают из этой зоны. При прохождении адсорбентом ректификационной зоны II частично

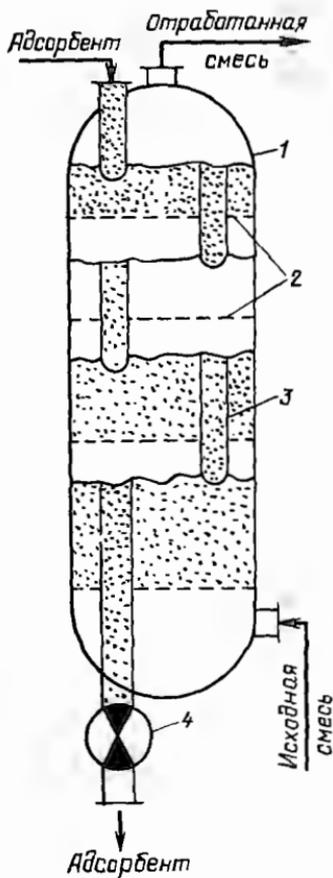


Рис. 20-9. Многоступенчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем:
1 – корпус; 2 – распределительные решетки; 3 – переточная труба; 4 – затвор-регулятор

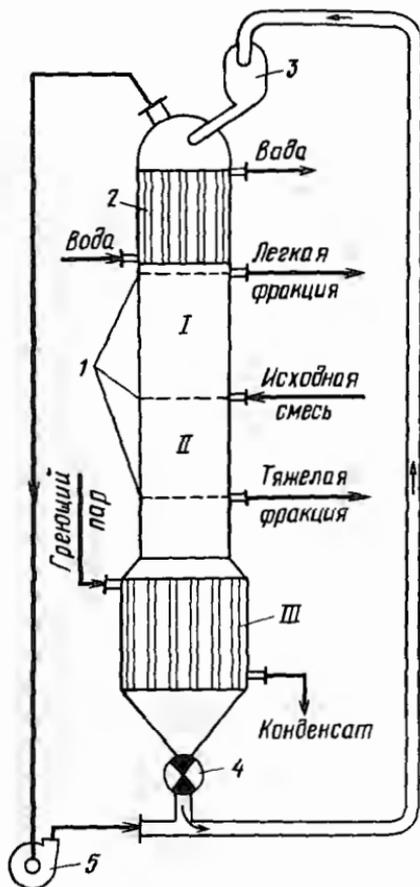


Рис. 20-10. Адсорбер с плотным движущимся слоем адсорбента:
I – зона адсорбции; II – зона ректификации; III – зона десорбции; 1 – распределительные решетки; 2 – холодильник; 3 – бункер для подачи адсорбента; 4 – затвор-регулятор; 5 – газодувка

поглощенная легкая фракция вытесняется парами тяжелой, выходящими из десорбционной зоны III. Тяжелую фракцию отбирают на выходе из десорбционной зоны II. Регенерированный в зоне III горячий адсорбент пневмотранспортом, с помощью газодувки 5, направляют в бункер 3, откуда он снова поступает в холодильник.

20.2.2. Расчет адсорберов

При расчете адсорберов в случае периодической адсорбции основными определяемыми величинами являются диаметр аппарата и высота слоя сорбента при заданном времени процесса, а при непрерывном проведении процесса – диаметр, высота аппарата, число секций в нем и расход адсорбента.

Диаметр аппарата определяют из уравнения расхода, в котором скорость потока рассчитывают в зависимости от способа организации процесса.

Адсорберы с неподвижным слоем. В случае адсорбции газов допустимая фиктивная скорость газа w_0 (т.е. скорость газа в свободном сечении адсорбера) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$w_0 = (0,016r\rho_{\text{нас}}d_s g/\rho_r)^{0,5}, \quad (20.52)$$

где d_s – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м; ρ_r – плотность газа, кг/м³.

Скорость газа в адсорберах обычно не превышает 0,3 м/с. Высота слоя сорбента может быть рассчитана по уравнениям (20.38), (20.39), (20.46), (20.47) с учетом указанных ограничений для их применения.

Адсорберы непрерывного действия с псевдооживленным слоем адсорбента. Фиктивную скорость находят как скорость псевдооживления при порозности слоя, лежащей в пределах 0,5–0,65.

Минимальный расход адсорбента в односекционном аппарате определяют из уравнения материального баланса

$$G_{a \text{ min}} [X^*(c_x) - X_n] = V(c_0 - c_x), \quad (20.53)$$

где $G_{a \text{ min}}$ – расход адсорбента, кг/с; V – объемный расход сплошной фазы, м³/с.

Действительный расход адсорбента больше минимального: $G_a = (1,1 \div 1,3) G_{a \text{ min}}$.

Минимальный расход адсорбента в многосекционных адсорберах определяют по формуле, которую используют в расчетах абсорберов:

$$G_{a \text{ min}} = V(c_0 - c_x) / [X^*(c_0) - X_n]. \quad (20.53a)$$

Действительный расход адсорбента также принимают в 1,1–1,3 раза больше минимального.

Высоту слоя адсорбента в односекционном аппарате определяют из основного уравнения массопередачи, принимая, что движение твердой фазы соответствует МИС, а объемной фазы – МИВ:

$$-Vdc = K_{vc} [c - c^*(X_r)] dHS. \quad (20.54)$$

Из соотношения (20.54) получают уравнение, связывающее высоту H псевдооживленного слоя адсорбента и изменение концентрации в потоке:

$$H = \left(\frac{w}{K_{vc}} \right) \ln \frac{c_0 - c^*(X_r)}{c_x - c^*(X_r)}. \quad (20.55)$$

В случае многосекционных адсорберов с псевдооживленным слоем расчет также ведется по основному уравнению массопередачи:

$$H = (w/K_{vc})(c_0 - c_x) / \Delta c_{cp}. \quad (20.55a)$$

Адсорберы непрерывного действия с плотно движущимся слоем адсорбента. Фиктивную скорость газа принимают несколько меньшей скорости начала псевдооживления. Расход адсорбента и высоту

контактной зоны находят из материального баланса и основного уравнения массопередачи по методикам, аналогичным тем, которые применяют для расчета колонных аппаратов для проведения других массообменных процессов, например абсорбции (см. гл. 16).

20.3. ДЕСОРБЦИЯ

Десорбция идет более полно и с большей скоростью при повышенной температуре и пониженном давлении.

При выпуклой изотерме адсорбции основное количество вещества десорбируется в начальной стадии процесса, затем скорость десорбции резко падает, что согласуется с уравнением (20.29), в соответствии с которым точки с наибольшей концентрацией в газе $[c^*(X_n)]$ имеют наибольшую скорость, а точки с меньшей концентрацией запаздывают, в результате чего за основной частью выходящего вещества будет находиться «хвост» с постепенно уменьшающейся концентрацией (рис. 20-11, *а*). В случае вогнутой изотермы десорбируемое вещество выходит более компактно, что также объясняется влиянием вида изотермы на скорость движения концентрационных точек (рис. 20-11, *б*).

Методы регенерации адсорбентов можно подразделить на низкотемпературную термическую регенерацию, высокотемпературную термическую, химическую, вытеснительную и регенерацию понижением давления. Низкотемпературную термическую регенерацию адсорбентов проводят их обработкой перегретым или насыщенным острым водяным паром либо газами при температуре 100–400 °С.

Часть водяного пара, подаваемого на десорбцию, идет на нагрев адсорбента и аппарата, на компенсацию теплоты адсорбции и отрицательной теплоты смачивания. Другая, несконденсировавшаяся часть пара уносит десорбированное вещество из аппарата. С помощью водяного пара обычно регенерируют активный уголь. Силикагели, алюмогели и цеолиты регенерируют продувкой при повышенной температуре.

Выбор температуры регенерации определяется энергией связи адсорбат–адсорбент, необходимой полнотой десорбции, термиче-

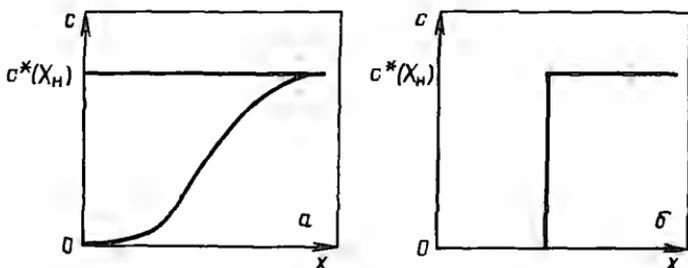


Рис. 20-11. Профили концентраций в потоке при десорбции для выпуклой (*а*) и вогнутой (*б*) изотерм

ской стойкостью адсорбента и временем регенерации. Чем выше энергия связи между молекулами адсорбата и адсорбента и полнее требуется десорбция, тем более высокой должна быть температура регенерации. За пороговую температуру, ниже которой процесс регенерации осуществлять нецелесообразно, принята величина, при которой половина адсорбата удаляется в вакууме в течение 10 мин.

В случае, если низкотемпературная регенерация не позволяет достаточно полно удалить поглощенное вещество, что характерно, например, для отработанных активных углей после водоочистки, прибегают к высокотемпературной термической регенерации, которая заключается в обработке адсорбента различными газами, например CO_2 , при высокой температуре ($t > 400^\circ\text{C}$). В процессе высокотемпературной регенерации адсорбат разлагается, а продукты его деструкции удаляются. В жестких условиях высокотемпературной регенерации частично меняется также и структура адсорбента.

Химическую регенерацию проводят обработкой адсорбента жидкими или газообразными реагентами при умеренных температурах ($t < 100^\circ\text{C}$). В качестве реагентов используют кислоты, щелочи, различные окислители.

При вытеснительной десорбции адсорбент обрабатывают растворителем, который, лучше адсорбируясь, чем поглощенное вещество, вытесняет его и вымывает.

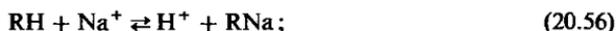
Если изотерма адсорбции не крутая, регенерацию можно проводить без подвода теплоты, снижая давление в аппарате, что приводит к увеличению движущей силы процесса. Процессы десорбции, подобно процессам адсорбции, проводят в неподвижном, кипящем или плотно движущемся слое. Расчет процесса десорбции проводят с целью определения времени десорбции (в случае периодического процесса) и расхода десорбирующего агента.

В наиболее распространенных методах десорбции слой адсорбента нагревают до заданной температуры и затем продувают при практически постоянной температуре газом или паром. В случае изотермической десорбции в неподвижном слое для расчета профиля концентраций и времени процесса применимы уравнения (20.50) и (20.51). В более сложных случаях используют опытные данные.

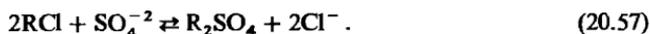
20.4. ИОННЫЙ ОБМЕН

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию и представить в виде примера следующими уравнениями:

а) катионный обмен:



б) анионный обмен:



Промежуточное положение между катионитами и анионитами занимают *амфолиты*, которые включают кислотные и основные ионогенные группы, выступая (в зависимости от условий проведения процесса) в роли катионита или анионита.

В соответствии со степенью ионизации в растворе катиониты делятся на сильнокислотные (КУ) и слабокислотные (КБ); аниониты подразделяют на высокоосновные (АВ) и низкоосновные (АН).

По степени пористости синтетические иониты можно подразделить на гелевые и макропористые. Макропористые иониты обладают гораздо более развитой пористой структурой, чем гелевые, что значительно ускоряет транспорт вещества внутри гранулы.

При контакте ионообменных смол с растворами электролитов подвижные противоионы замещаются на эквивалентное количество ионов раствора электролита, например по уравнениям (20.56) и (20.57). В зависимости от противоиона, которым насыщена ионообменная смола, различают Н-форму, Na-форму, Са-форму и т. п. для катионитов и соответственно ОН-форму, Cl-форму и т. п. для анионитов. Отметим, что активные группы находятся во всем объеме ионитов. Трехмерная структура ионита представляет собой как бы губку, в порах которой при набухании находятся растворитель и противоионы. Для обмена ионы раствора должны продиффундировать в матрицу и обменяться с ее противоионами.

Кинетические свойства ионообменных смол и их обменная емкость зависят также от строения матрицы. В зависимости от сшивки углеводородных цепей меняется набухаемость ионита. Увеличивая степень сшивки, можно добиться такого размера элементарной ячейки матрицы, когда диффузия ионов внутрь ионита будет невозможна из-за их размеров. В этом случае ионный обмен возможен только на поверхности частицы ионита. Матрица ионита вместе с фиксированными ионами в растворах представляет собой твердый нерастворимый полином, заряд которого компенсируется зарядами противоионов противоположного знака.

У катионитов фиксированные ионы заряжены отрицательно, у анионитов — положительно.

Сильнокислотные катиониты способны к обмену ионов в щелочной, нейтральной, кислой средах. В качестве фиксированных ионов сильнокислотные компоненты обычно содержат группу SO_3^- .

Слабокислотные катиониты способны к обмену катионов только при $\text{pH} \geq 7$. В качестве фиксированных ионов они имеют различные слабодиссоциирующие группировки, например — COO^- .

Сильноосновные аниониты способны к обмену в широком диапазоне рН. Эти аниониты наиболее часто содержат в качестве фиксированных ионов группу N^+ .

Слабоосновные аниониты способны к обмену анионов только при $\text{pH} < 7$. К ним относятся аниониты с первичными, вторичными и третичными аминогруппами: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$.

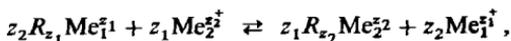
Некоторые иониты содержат одновременно сильно- и слабодиссоциирующие активные группы.

Ионообменные смолы обладают большой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью. Изменяя состав активных групп и матрицы, получили ионообменные смолы самых различных свойств.

Равновесие при ионном обмене. Сорбционную способность ионитов оценивают полной обменной емкостью, рабочей и равновесной обменной емкостью. Полная обменная емкость равняется общему числу ионогенных групп на единицу массы или объема ионита (экв/г или экв/см³) и представляет собой предельную сорбционную способность ионитов. Рабочая емкость не является чисто статической (равновесной) характеристикой ионита, так как представляет собой среднюю рабочую концентрацию сорбируемого иона, отнесенную ко всему объему ионита в неподвижном слое при проведении неравновесного сорбционного процесса. Рабочая концентрация зависит как от статических факторов, так и от скорости массопереноса.

Равновесная концентрация в ионите меньше полной обменной емкости, когда обратная реакция ионного обмена считается полностью подавленной. На равновесную концентрацию влияют все факторы, определяющие химическое равновесие реакции ионного обмена, включая величину рН и температуру.

Равновесные концентрации контактирующих фаз в процессах ионного обмена, как и в случае адсорбции, связаны уравнением изотермы (рис. 20-12). Наиболее часто уравнение изотермы устанавливается на основе закона действующих масс. Взяв в качестве примера реакцию катионного обмена, записанную в общей форме:



получим уравнение изотермы

$$X_1^{1/z_1} / X_2^{1/z_2} = K_n c_1^{1/z_1} / c_2^{1/z_2}, \quad (20.58)$$

где K_n — константа равновесия; z_1 и z_2 — стехиометрические коэффициенты; X_1 и X_2 — концентрации катионов Me_1 и Me_2 в ионите, кг/кг; c_1 и c_2 — концентрации катионов Me_1 и Me_2 в растворе, кг/м³.

Поскольку полученное уравнение содержит три независимые переменные, для получения уравнения изотермы вида $X_1^* = f(c_1)$ или $X_2^* = f(c_2)$ нужно добавить два уравнения баланса вещества

$$X_1 + X_2 = X_0, \quad c_1 + c_2 = c_0,$$

где X_0 — полная обменная емкость ионита, кг/кг; c_0 — суммарная концентрация катионов в растворе, кг/м³.

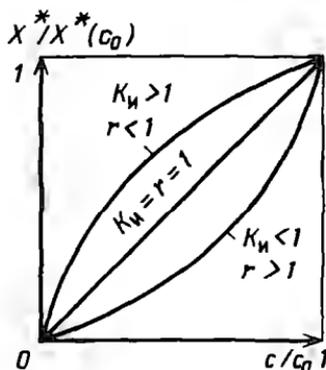


Рис. 20-12. Изотермы ионного обмена

Для случая обмена равнозарядных ионов уравнение изотермы принимает вид уравнения (20.44) при $r = 1/K_d$. Форма изотермы ионного обмена в соответствии с уравнением (20.44) определяется величиной константы равновесия.

Кинетика ионного обмена. Приведенный ранее анализ кинетики адсорбции в неподвижном слое сорбента применим и для ионного обмена. Как и в случае адсорбции, задача нахождения профиля концентраций в контактирующих фазах, длины слоя или времени процесса заключается в решении системы уравнений материального баланса (20.19), кинетики (20.20) и изотермы (20.56). В случае равнозарядных ионов решение задачи кинетики ионного обмена и ленгмюровской адсорбции в отсутствие продольного перемешивания представляется единичными уравнениями (20.46) и (20.47), различающимися лишь выражением фактора разделения r . В случае более сложных изотерм решение системы уравнений кинетики обычно находят численным методом с помощью ЭВМ.

Кинетика ионного обмена в неподвижном слое адсорбента, как и в случае адсорбции, может быть описана основным уравнением массопередачи (20.20). Отличительной особенностью кинетики ионного обмена является наличие стадии гетерогенной химической реакции, скорость которой обычно выше скорости диффузионных стадий процесса. Кроме того, следует учесть, что при ионном обмене скорость массопередачи часто лимитируется внутренним массопереносом.

В связи со сходством математического описания кинетики адсорбции и ионного обмена рассмотренные ранее основные методы расчета адсорбционных аппаратов применимы и для расчета ионообменной аппаратуры.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Назовите наиболее рациональные области применения адсорбции.
2. Дайте характеристику основных промышленных адсорбентов.
3. Раскройте сущность статической и динамической активности адсорбентов.
4. Что понимают под адсорбционным потенциалом?
5. Охарактеризуйте равновесие при адсорбции. Раскройте принцип построения изотерм адсорбции.
6. Как составляется материальный баланс адсорбции?
7. Раскройте особенности кинетики процесса равновесной адсорбции.
8. Покажите устройство и принцип действия адсорберов с неподвижным слоем адсорбента.
9. Покажите устройство и принцип действия адсорберов с псевдооживленным и плотным движущимся слоями адсорбента.
10. Перечислите методы регенерации адсорбентов.
11. Раскройте принципы и назовите стадии расчета адсорберов.
12. Сформулируйте основы ионного обмена.

СУШКА

Сушкой называется процесс удаления влаги из веществ (обычно твердых тел) путем ее испарения и отвода образующихся паров. Часто тепловой сушке предшествуют механические способы удаления влаги (отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др.).

Во всех случаях при сушке в виде пара удаляется легколетучий компонент (вода, органический растворитель и т. д.). Этот процесс применяется обычно или на конечной стадии технологического процесса с целью обеспечения высоких физико-механических характеристик получаемых продуктов, или на промежуточных стадиях, если удаление растворителя необходимо по технологическим соображениям.

По физической сущности сушка является процессом совместного тепломассопереноса и сводится к перераспределению и перемещению влаги под воздействием теплоты из глубины высушиваемого материала к его поверхности и последующему ее испарению. В процессе сушки влажное тело стремится к состоянию равновесия с окружающей парогазовой средой, поэтому его температура t_1 и влагосодержание w_1^0 в общем случае являются функцией времени (τ) и координат (x, y, z):

$$t_1 = f_1(x, y, z, \tau), \quad (21.1) \quad w_1^0 = f_2(x, y, z, \tau). \quad (21.2)$$

Под влагосодержанием w^0 понимают отношение массы влаги W , содержащейся в теле, к массе абсолютно сухого тела G_c :

$$w^0 = W/G_c.$$

В практике используют и понятие влажности w (в связи с тем что обычно удаляется не вся влага):

$$w = W/(G_c + W) = w^0/(1 + w^0).$$

При малых значениях влагосодержания $w^0 \ll 1$ величина $1 + w^0 \approx 1$ и величины w и w^0 практически не различаются. Зависимостью температуры влажного тела от времени можно пренебречь, если она становится равновесной много быстрее, чем влагосодержание.

Уравнения (21.1) и (21.2) описывают динамику нагрева и сушки тела. Их решения (в конкретных формах) дают информацию о профилях температур и влагосодержания. Что касается кинетики процесса, то она характеризуется изменением средних по объему влагосодержаний \bar{w}^0 и температур \bar{t} :

$$\bar{w}^0 = \iiint_V f_3(x, y, z, \tau) dx dy dz, \quad (21.3) \quad \bar{t} = \iiint_V f_4(x, y, z, \tau) dx dy dz. \quad (21.4)$$

При этом под интенсивностью сушки понимают ее скорость $-d\bar{w}^0/d\tau$, которая по мере приближения к состоянию равновесия

уменьшается (в дальнейшем знак минус перед производной $d\bar{w}^0/dt$ опускается). Скорость процесса является функцией ряда факторов, и в первую очередь внутренней структуры материала и его теплофизических свойств, размеров, формы и состояния внешней поверхности.

По способу подвода теплоты различают:

конвективную сушку, проводимую путем непосредственного контакта материала и сушильного агента. Подвод теплоты осуществляется газовой фазой (воздух или смесь воздуха с продуктами сгорания топлива), которая в процессе сушки охлаждается с увеличением своего влагосодержания;

контактную (кондуктивную) сушку, которая реализуется путем передачи теплоты от теплоносителя к материалу через разделяющую их стенку;

радиационную сушку — путем передачи теплоты инфракрасным излучением;

сублимационную сушку, при которой влага удаляется из материала в замороженном состоянии (обычно в вакууме);

диэлектрическую сушку, при которой материал высушивается в поле токов высокой частоты.

Следует отметить, что при любом способе организации процесса материал находится в контакте с влажным газом. Поэтому целесообразно рассмотреть физические свойства влажного газа. В большинстве случаев удалению из материала подлежит вода, поэтому обычно рассматривают систему сухой воздух — пары воды.

21.1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЛАЖНОГО ГАЗА

Смесь сухого газа с парами жидкости называется влажным газом. Влажный газ характеризуют следующие параметры: температура; давление; плотность; относительная и абсолютная влажность; влагосодержание; теплоемкость; энтальпия.

Влажный воздух, который наиболее часто используют в качестве сушильного агента, можно считать при небольших давлениях и положительных температурах бинарной смесью идеальных газов: сухого воздуха и водяного пара. В соответствии с законом Дальтона давление идеальной газовой смеси является суммой парциальных давлений ее компонентов:

$$P = p_{c,r} + p_n, \quad (21.5)$$

где P — давление, при котором находится парогазовая смесь; $p_{c,r}$, p_n — парциальные давления сухого газа и водяного пара соответственно.

Пар называют свободным или перегретым при температуре t и давлении P , если он не конденсируется в этих условиях. Максимально возможное содержание пара в газе, выше которого наблюдается конденсация, соответствует условиям насыщения при определенной температуре t и парциальном давлении $p_{n,p}$.

Различают абсолютную, относительную влажности и влагосодержание влажного воздуха.

Абсолютная влажность — это масса водяного пара в единице объема влажного воздуха. Поскольку пар как компонент бинарной газовой смеси занимает весь объем влажного газа, понятие абсолютной влажности совпадает с понятием плотности пара ρ_n (в $\text{кг}/\text{М}^3$) при температуре t и парциальном давлении p_n .

Относительная влажность (φ) — это отношение количества паров жидкости в газе к максимально возможному при данных температуре и общем давлении или (что то же) отношение плотности пара ρ_n при данных условиях к плотности насыщенного пара $\rho_{n,n}$ при тех же условиях:

$$\varphi = \rho_n / \rho_{n,n}. \quad (21.6)$$

По уравнению состояния идеального газа для пара в свободном и насыщенном состояниях имеем

$$\rho_n = p_n M_n / (RT), \quad \rho_{n,n} = p_{n,n} M_n / (RT). \quad (21.7)$$

Подстановка зависимости (21.7) в уравнение (21.6) приводит к следующему выражению:

$$\varphi = p_n / p_{n,n}. \quad (21.8)$$

Под *влажносодержанием* x понимают количество пара жидкости (в кг), приходящегося на 1 кг абсолютно сухого газа:

$$x = G_n / L, \quad (21.9)$$

где G_n — масса (массовый расход) пара, кг (кг/с); L — масса (массовый расход) абсолютно сухого газа, кг (кг/с).

Выразим величины G_n и L через уравнение состояния идеального газа:

$$G_n = p_n V M_n / (RT), \quad L = p_{c,r} V M_{c,r} / (RT).$$

Тогда соотношение (21.9) преобразуется к виду

$$x = (p_n / p_{c,r}) (M_n / M_{c,r}). \quad (21.10)$$

Учитывая, что $p_{c,r} = P - p_n$, имеем

$$x = (M_n / M_{c,r}) p_n / (P - p_n). \quad (21.11)$$

Так как $\varphi = p_n / p_{n,n}$, получим:

$$x = (M_n / M_{c,r}) \varphi p_{n,n} / (P - \varphi p_{n,n}). \quad (21.12)$$

Для системы водяной пар — воздух уравнение (21.12) преобразуется (при $M_n = 18$ кг/моль и $M_{c,r} = 29$ кг/моль) к виду

$$x = \frac{18}{29} \varphi p_{n,n} / (P - \varphi p_{n,n}) = 0.622 \varphi p_{n,n} / (P - \varphi p_{n,n}). \quad (21.13)$$

Удельная теплоемкость влажного газа принимается аддитивной величиной теплоемкостей сухого газа и пара. При этом различают удельную теплоемкость $c_{см}$, отнесенную к 1 кг парогазовой смеси:

$$c_{см} = (c_{c,r} + c_n x) / (1 + x), \quad (21.14)$$

и удельную теплоемкость влажного газа c , отнесенную к 1 кг сухого

воздуха (эту величину обычно используют при расчетах):

$$c = c_{c,r} + c_n x. \quad (21.15)$$

Здесь $c_{c,r}$ — удельная теплоемкость сухого газа, Дж/(кг·К); c_n — удельная теплоемкость пара, Дж/(кг·К).

Удельную энтальпию (H) парогазовой смеси (в Дж/кг) выражают также по правилу аддитивности как сумму удельных энтальпий сухого газа $H_{c,r}$ и пара H_n :

$$H = H_{c,r} + H_n x. \quad (21.16)$$

Удельную энтальпию свободного (перегретого) пара определяют по следующему выражению:

$$H_n = c_n t_n + r_n + c_n (t - t_n), \quad (21.17)$$

где c_n — теплоемкость конденсата пара; t_n — температура насыщения, соответствующая парциальному давлению пара в парогазовой смеси; r_n — удельная теплота парообразования при температуре насыщения; t — температура свободного (перегретого) пара.

Удельная энтальпия $H_{n,0}$ пара при температуре насыщения находится так:

$$H_{n,0} = c_n t_n + r_n. \quad (21.18)$$

Для изолированной системы справедливо также равенство

$$H_{n,0} = r_0 + c_n t_n, \quad (21.19)$$

где r_0 — удельная теплота парообразования при 0°C.

С учетом выражений (21.18) и (21.19) уравнение (21.16) будет иметь следующий вид:

$$H = c_{c,r} t + (r_0 + c_n t) x. \quad (21.20)$$

Отметим, что уравнение (21.20) является базовым для построения диаграмм энтальпия — влагосодержание (например, диаграмма Рамзина — Молле для влажного воздуха).

При расчетах сушильных устройств требуется знать объемные значения потоков V при соответствующих параметрах парогазовой смеси, которые определяют из выражения

$$V = L(1 + x)/\rho_{см}. \quad (21.21)$$

При этом плотность парогазовой смеси $\rho_{см}$ можно представить как сумму концентраций (плотностей) сухого газа и пара жидкости, находящихся в данном объеме (при условии его постоянства):

$$\rho_{см} = \rho_n + \rho_{c,r}. \quad (21.22)$$

С учетом уравнения состояния идеального газа имеем

$$\rho_{см} = [p_n M_n / (RT)] + (P - p_n) M_{c,r} / (RT). \quad (21.23)$$

Путем несложных преобразований с учетом (21.11) можно показать, что уравнение (21.23) приводится к виду

$$\rho_{см} = (P/RT)(1 + x) / [(1/M_{c,r}) + (x/M_n)]. \quad (21.24)$$

Формула (21.24) удобна для расчетов плотности парогазовой смеси. Согласно этому выражению при постоянстве общего давления плотность смеси уменьшается при увеличении температуры и влагосодержания.

Отметим, что давление насыщенного пара при атмосферном давлении P парогазовой смеси зависит только от температуры и находится по таблицам равновесия пар–жидкость.

21.2. ТВЕРДОЕ ТЕЛО КАК ОБЪЕКТ СУШКИ

Любой высушиваемый материал может характеризоваться сорбционной емкостью по влаге, т. е. количеством влаги, сорбированной единицей массы продукта при контакте с влажным газом. Влагоемкость высушиваемых материалов, а также условия сушки, ее интенсивность и полнота зависят от природы высушиваемого вещества, которая определяет вид связи влаги с продуктом. Виды связи влаги с материалом можно классифицировать по величине энергии этой связи.

Поскольку процесс сушки сопровождается, как правило, разрушением этих связей, целесообразно оценить их энергию. Согласно Лыкову, работа отрыва 1 моля воды A при изотермически обратимом процессе без изменения состава будет

$$A = -\Delta F = RT \ln(p_{н.н}/p_n) = -RT \ln \phi, \quad (21.25)$$

где ΔF – изменение свободной энергии системы.

По уравнению Гиббса–Гельмгольца имеем

$$dH = dF - T d\Delta F / dT, \quad (21.26)$$

где H – энтальпия изотермического процесса, или теплота отрыва связанной воды.

Дифференцируя уравнение (21.25) по T , получим

$$Q = RT^2 [(\partial \ln p_{н.н} / \partial T) - (\partial \ln p_{н.н} / \partial T)] = Q_1(w^0) - Q_0, \quad (21.27)$$

где $Q_1(w^0)$ – теплота испарения воды из материала при данном влагосодержании w^0 ; Q_0 – теплота испарения свободной воды.

Так как $Q_1(w^0) > Q_0 > 0$, имеем

$$p_n < p_{н.н}.$$

т. е. давление пара воды в материале меньше давления пара свободной воды.

Обычно полагают, что в небольшом интервале температур

$$Q = RT^2 \partial \ln \phi / \partial T = \text{const}. \quad (21.28)$$

Отсюда можно получить зависимость между давлением пара связанной воды, температурой и теплотой испарения:

$$p_n = p_{н.н} \exp[-Q/(RT)]. \quad (21.29)$$

В порядке убывания энергии различают следующие формы связи влаги с материалом, предложенные П. А. Ребиндером:

в случае *химической связи* влага прочно связана с веществом в виде гидроксильных ионов или молекулярных соединений типа кристаллогидратов. Химически связанная с материалом влага может быть удалена в результате химических взаимодействий или прокаливания. В процессе сушки химически связанная влага не удаляется;

адсорбционная связь вызывается дисперсионными, электростатическими и индукционными силами. Вследствие энергетической насыщенности поверхностных молекул и ионов твердого тела на его поверхности образуется мономолекулярный слой адсорбированной влаги. Этот слой наиболее сильно связан с материалом. Последующие (полимолекулярные) слои удерживаются менее прочно, а свойства влаги, формирующей эти слои, приближаются к свойствам свободной жидкости. Энергия связи такого типа может быть рассчитана по уравнению (21.26);

капиллярная связь обусловлена адсорбционной связью полимолекулярных слоев со стенками капилляров и более низким давлением пара над вогнутым мениском в капилляре по сравнению с плоской поверхностью. Понижение давления пара наблюдается в случае, если диаметр капилляра $d \leq 2 \cdot 10^{-7}$ м. Такие размеры капилляров (микрокапилляров) характерны только для очень тонкопористых тел. В макрокапиллярах ($d > 2 \cdot 10^{-7}$ м) влага практически не связана с материалом (кроме адсорбционного мономолекулярного слоя) и называется *свободной*. Такую влагу можно удалить механическими способами;

осмотическая связь наиболее сильно выражена в растворах. Природа этой связи выражается в том, что давление пара над раствором меньше давления пара над чистым растворителем;

физико-механическая связь определяет влагу, свободно удерживаемую в объеме пор тела. Она может быть удалена механическими способами, причем процесс обезвоживания в этом случае лимитируется гидравлическим сопротивлением пор тела, подобно сопротивлению фильтрующей перегородки и осадка при фильтрации.

Отметим, что не существует резкой границы между различными формами связи влаги с материалом. По мере исчезновения одной формы начинает превалировать другая.

По Лыкову, все твердые влажные материалы можно разделить на 3 группы: капиллярно-пористые; коллоидные; капиллярно-пористые коллоидные тела. Хотя эта классификация и является условной, она имеет большое практическое значение, поскольку возникла при обобщении результатов исследования процесса сушки различных материалов.

В *капиллярно-пористых материалах* жидкость в основном связана капиллярными силами. При удалении влаги эти тела становятся хрупкими и в высушенном состоянии легко превращаются в порошок. Они слабо сжимаются. В качестве примера таких материалов можно привести силикагель, гипс, керамику, полимерные материалы типа винилхлоридных.

К коллоидным телам относятся материалы, в которых преобладает адсорбционно и осмотически связанная влага. При высушивании эти тела значительно сжимаются, но при этом сохраняют эластичность (желатина, растворы полимеров).

В капиллярно-пористых коллоидных телах жидкость имеет различные формы связи, характерные как для капиллярно-пористых, так и для коллоидных тел. По свойствам эти материалы занимают промежуточное положение: стенки их капилляров эластичны и при поглощении влаги набухают, а при высушивании такие тела сжимаются (глина, торф, некоторые полимерные материалы типа полибутилметакрилата и др.).

В последнее время предпринимаются попытки классифицировать высушиваемые влажные материалы по размерам пор. В основе такой классификации (Б. С. Сажин с сотр.) лежит критический радиус пор, уменьшению которого соответствуют усложнение внутривязной структуры материала и увеличение диффузионного сопротивления движению влаги (в виде жидкости или пара) к поверхности частиц, а следовательно, увеличение продолжительности сушки и усложнение форм связи влаги с материалом.

Все влажные материалы делят на 4 группы в порядке уменьшения критического диаметра пор, внутри которых различают подгруппы, учитывающие адгезионно-когезионные свойства материала (налипание на металлические поверхности, комкование и т. д.). К первой группе отнесены материалы с критическим диаметром пор более 100 нм. Продолжительность сушки материалов этой группы невелика (например, во взвешенном слое 0,5–3 с). Во вторую группу входят материалы с критическим диаметром пор от 100 до 6 нм. Продолжительность сушки материалов второй группы значительно больше, чем первой (во взвешенном состоянии – до 30 с). К третьей группе отнесены материалы с критическим диаметром пор от 6 до 2 нм. Продолжительность сушки таких материалов составляет минуты и даже десятки минут. Материалы четвертой группы, критический диаметр пор которых менее 2 нм, характеризуются очень низкой скоростью сушки, при этом продолжительность сушки исчисляется часами.

21.3. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ ПРИ СУШКЕ

Рассмотрим влажное твердое тело, находящееся в контакте с газовым потоком. При постоянном давлении и определенной температуре влажный газ характеризуется величиной относительной влажности:

$$\varphi = p_n/p_{n n} = p_n/p_{n n} \quad (21.30)$$

Если давление пара жидкости в материале p_m отличается от парциального давления пара в газовом потоке p_n , то между двумя фазами будет иметь место массообмен вплоть до состояния равновесия, которое возникает при $p_m = p_n$. При этом наступает состояние

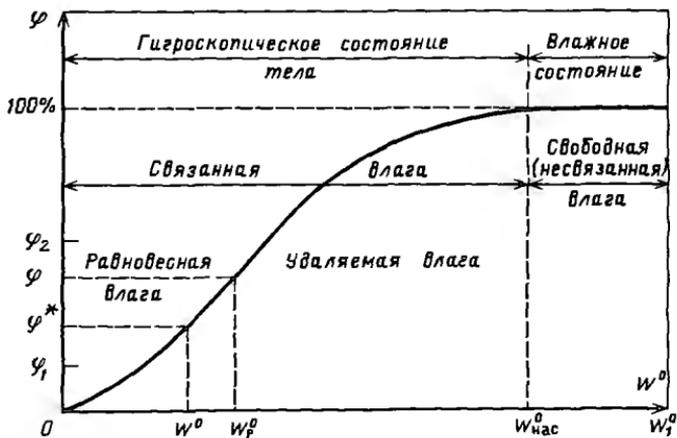


Рис. 21-1. Диаграмма состояния влажного материала

динамического равновесия, которому соответствует предельная влажность материала, называемая *равновесной влажностью* w_p^0 .

Направление массопереноса определяется абсолютными значениями величин p_m и p_n . Если $p_n > p_m$, перенос влаги осуществляется из газа к твердому телу, т. е. происходит процесс сорбции (увлажнения). В противоположном случае, когда $p_n < p_m$, перенос влаги осуществляется из твердой фазы в газовую, т. е. идет процесс десорбции (сушки).

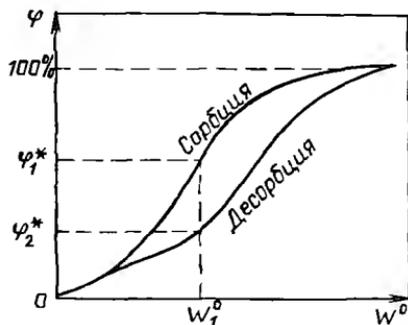
Когда давление пара жидкости в материале p_m становится равным парциальному давлению пара в газовой фазе p_n , массобмен прекращается и достигается состояние динамического равновесия. При этом в условиях постоянных давления и температуры каждому значению относительной влажности φ соответствует определенная величина влагосодержания (равновесного) w_p^0 материала. Имея совокупность величин $\varphi(w^0)$, можно построить изотерму, которая будет характеризовать данное влажное тело (изотерма сорбции — рис. 21-1).

Например (рис. 21-1), влагосодержанию материала w^0 соответствует равновесная относительная влажность φ^* , и если $\varphi_1 < \varphi^*$ — последует десорбция (сушка материала); $\varphi_2 > \varphi^*$ — будет сорбция (увлажнение материала).

Пусть $w_{нас}^0$ — влагосодержание материала, соответствующее равновесному состоянию с газом, относительная влажность которого $\varphi = 100\%$. Если тело с влагосодержанием $w_1^0 > w_{нас}^0$ находится в контакте с газом относительной влажности φ , процесс сушки будет происходить до тех пор, пока влагосодержание материала достигнет величины w_p^0 , которая соответствует данной влажности φ . Более продолжительный контакт влажного тела с данной газовой средой не приведет ни к каким дополнительным изменениям.

Разность влагосодержаний $(w_1^0 - w_p^0)$ представляет собой относительное количество влаги, которое может быть удалено при

Рис. 21-2. Изотермы сорбции и десорбции:
 $\varphi_1^* > \varphi_2^*$



относительной влажности газовой фазы φ . Когда влагосодержание твердого тела ниже $w_{\text{нас}}^0$, давление паров жидкости в материале меньше парциального давления пара чистой жидкости. Влага, соответствующая такому влагосодержанию, называется *связанной*.

Если влагосодержание материала превышает величину $w_{\text{нас}}^0$, давление паров жидкости в материале такое же, как и парциальное давление пара чистой жидкости. Поэтому влагу, соответствующую разности влагосодержаний $w_1^0 - w_{\text{нас}}^0$, принято называть *несвязанной* (*свободной*). Отметим, что величину $w_{\text{нас}}^0$ называют максимальным гигроскопическим влагосодержанием (влажностью).

Таким образом, можно выделить две области состояния влажного материала:

1) *область влажного состояния (влажная зона)*, когда давление паров жидкости в материале не зависит от влажности материала и равно давлению насыщения свободной жидкости при температуре материала ($w_1^0 - w_{\text{нас}}^0$);

2) *область гигроскопического состояния (зона связанной влаги)*, когда давление пара жидкости над поверхностью материала отличается от давления насыщенного пара свободной жидкости и зависит от его влажности и температуры ($w^0 - w_{\text{нас}}^0$).

На практике деление на зоны оказывается условным, так как часто при среднем значении влагосодержания, превышающем $w_{\text{нас}}^0$, влагосодержание на поверхности материала может быть близким к равновесному.

Следует отметить наличие на диаграмме $\varphi = f(w^0)$ изотерм десорбции (рис. 21-2). Причем для кривых сорбция–десорбция характерно явление гистерезиса, указывающее на то, что для достижения одного и того же равновесного влагосодержания относительная влажность газа при увлажнении материала должна быть больше, чем при его сушке.

А. В. Лыковым проведен анализ кривых сорбция–десорбция на основе изучения большого экспериментального материала по испарению различных жидкостей из пористых сорбентов. Согласно этому анализу начальный участок изотермы ($\varphi = 0-10\%$) имеет характерную для мономолекулярной адсорбции выпуклость к оси влагосодержания тела, поглощение жидкости сопровождается зна-

чительным выделением теплоты. На участке в интервале φ от 10 до 90% кривые обращены выпуклостью к оси относительной влажности газа, что характерно для полимолекулярной адсорбции. Поглощение жидкости на этом участке сопровождается значительно меньшим выделением теплоты. В интервале φ от 90 до 100% жидкость поглощается без выделения теплоты и является в основном капиллярной. В точке пересечения изотермы с прямой $\varphi = 100\%$ достигается максимальное гигроскопическое влагосодержание.

Аналитическое описание связи между равновесным влагосодержанием материала w^0 и относительной влажностью воздуха φ представляет большие трудности. В интервале φ от 10 до 90% А. В. Лыковым предложена простая эмпирическая зависимость

$$w^0 = a\varphi/(b - \varphi), \quad (21.31)$$

где a и b – постоянные коэффициенты, зависящие от температуры и свойств материала.

21.4. ДИАГРАММА ЭНТАЛЬПИЯ–ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ВОЗДУХА $H - x$

Как отмечалось ранее, в большинстве технологических процессов термического обезвоживания материалов (тепловой сушки) в качестве сушильного агента используют воздух или смесь воздуха с продуктами сгорания топлива. Для определения параметров влажного воздуха, изменяющихся в процессе сушки, может быть использована диаграмма Л. К. Рамзина, на которой в координатах энтальпия (H)–влагосодержание (x) нанесены линии постоянной относительной влажности ($\varphi = \text{const}$), изотермы ($t = \text{const}$) и линия зависимости парциального давления водяного пара от влагосодержания воздуха (рис. 21-3). Диаграмма построена для среднегодового давления центральных районов России ($P = 100$ кПа). Чтобы обеспечить корректное выполнение линий $\varphi = \text{const}$ (не допустить их слияния), угол между осями координат составляет 135° , т.е. линии постоянной энтальпии наклонены под таким углом к оси влагосодержаний.

Построение линий на диаграмме проведено в соответствии с ранее полученными уравнениями: изотермы – по выражению (21.20), линии $\varphi = \text{const}$ и парциального давления водяного пара – по уравнению (21.12).

Кроме того, на диаграмме имеются пунктирные линии (на рис. 21-3 эти линии не показаны), которые соответствуют постоянной температуре мокрого термометра. Чтобы определить понятие температуры мокрого термометра, необходимо рассмотреть изобарно-адиабатическое испарение при контакте воздуха с поверхностью жидкости.

В процессах, где давление (P) постоянно и соответственно $PdV = d(PV)$, бесконечно малое количество теплоты dQ можно

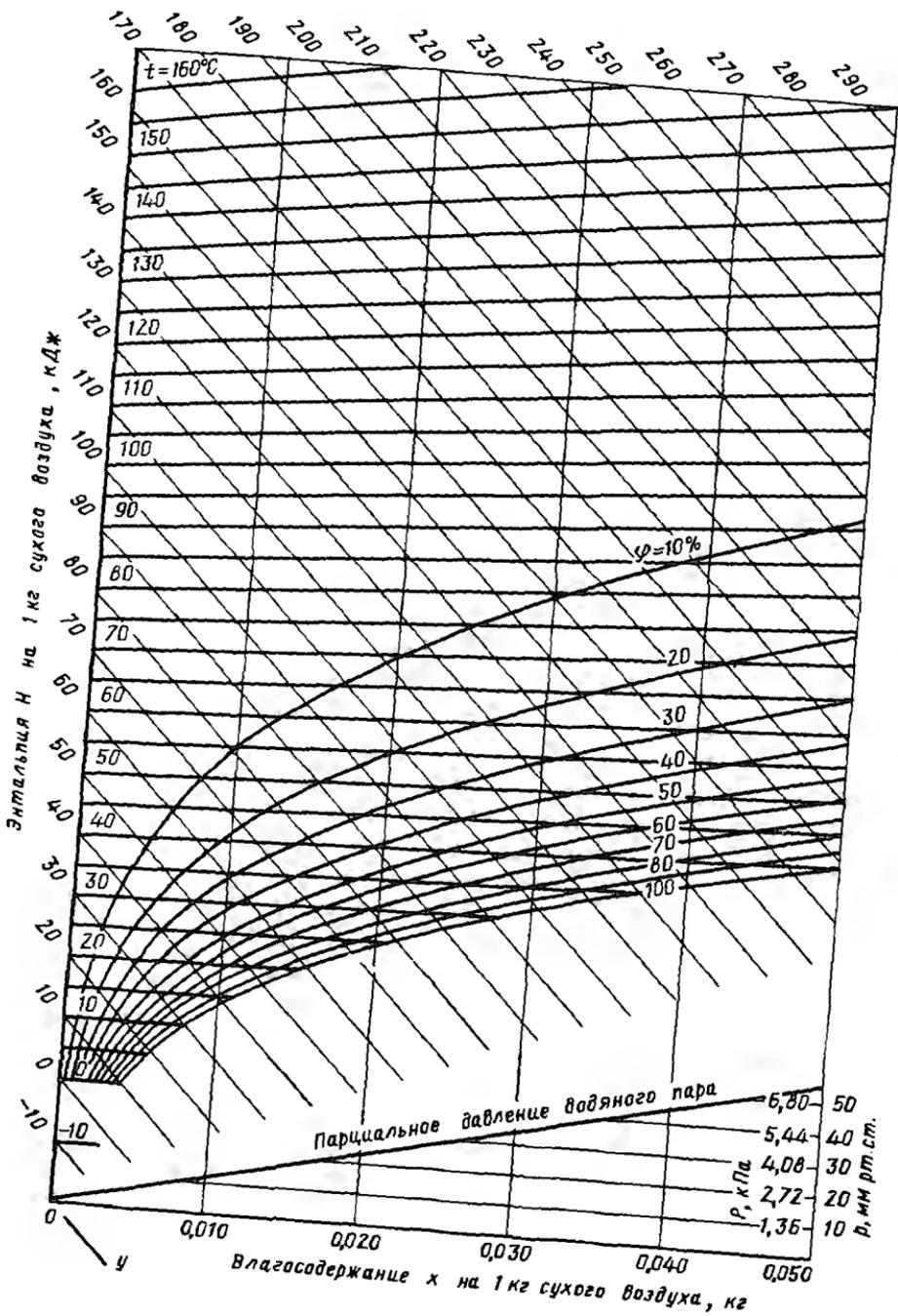


Рис 21-3. Диаграмма $H-x$ ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ кПа}$)

представить в виде полного дифференциала

$$dQ = d(U + PV) = dH, \quad (21.32)$$

где $H = U + PV$ — энтальпия, или тепловая функция системы.

Изменение энтальпии в процессах, происходящих при постоянном давлении, равно количеству теплоты, подведенному к системе. Если теплообмен с окружающей средой отсутствует ($dQ = 0$), то ее энтальпия при изобарно-адиабатическом процессе постоянна ($H = \text{const}$).

Отметим, что в области влажного состояния (см. рис. 21-1) давление паров жидкости не зависит от влажности материала и равно давлению насыщения паров свободной жидкости при температуре материала θ . Таким образом, $p_{\text{ж}} = p_{\text{н.п}} = p_{\text{м}}$ при $t_{\text{ж}} = \theta$.

Будем считать, что температура жидкости $t_{\text{ж}} > 0^\circ\text{C}$. В зависимости от соотношения между температурами газа и жидкости, а также влагосодержания газа будут происходить изменения температуры жидкости и газа, а также испарение жидкости с поверхности. В условиях взаимодействия газа и жидкости процесс теплообмена осложняется переносом массы в виде пара жидкости, поэтому уравнение (21.32) примет вид

$$dQ = d(U + PV) - H_{\text{ж}}dW = dH - H_{\text{ж}}dW = 0, \quad (21.33)$$

где $H_{\text{ж}} = c_{\text{ж}}t_{\text{ж}}$ — энтальпия жидкости; dW — изменение массы жидкости, отнесенное к единице массы сухой части газа.

Величина dW характеризует перенос влаги в виде пара с поверхности испарения в газовую фазу. При этом влагосодержание газовой фазы изменяется на бесконечно малую величину dx , т.е. $dW \equiv dx$, и дифференциальное уравнение (21.33) принимает следующий вид:

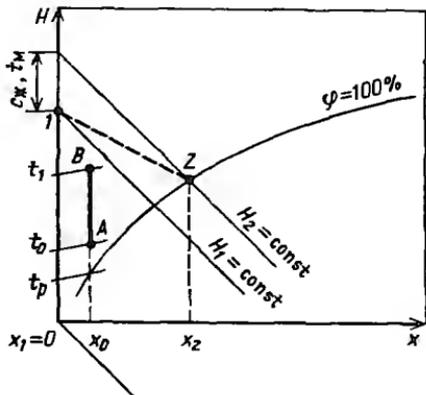
$$dH - H_{\text{ж}}dx = 0, \quad \text{или} \quad dH = H_{\text{ж}}dx. \quad (21.34)$$

После интегрирования уравнения (21.34) в пределах некоторых состояний 1 и 2 получим

$$H_2 - H_1 = H_{\text{ж}}(x_2 - x_1) = c_{\text{ж}}t_{\text{ж}}(x_2 - x_1). \quad (21.35)$$

Независимо от направления процесса (испарение с поверхности или конденсация пара влаги на поверхности) между газом и жидкостью через определенное время установится динамическое равновесие. Здесь наблюдаются три физических явления одновременно: испарение жидкости, увеличивающее содержание влаги в газе, отбор из влажного газа теплоты, идущей на испарение жидкости, и повышение (понижение) температуры жидкости до значения, примерно постоянного на протяжении всего процесса насыщения газа. В состоянии полного насыщения температуры газа и жидкости становятся равными, что соответствует предельному равновесному состоянию. Эту температуру в изобарно-адиабатическом процессе называют температурой *адиабатического насыщения газа*. При некоторых условиях температура, показываемая смоченным термометром, соответствует температуре испаряющейся жидкости. Поз-

Рис. 21-4. К построению линий, отражающих изменение параметров влажного воздуха на диаграмме $H-x$



тому температура мокрого термометра t_m — это температура адиабатического насыщения газа.

Тогда

$$H_x = c_w t_m = \text{const} \quad (21.36)$$

и

$$(H_2 - H_1)/(x_2 - x_1) = c_w t_m. \quad (21.37)$$

Уравнение (21.37) соответствует прямой линии в координатах $H-x$ (см. рис. 21-4).

В случае исходного сухого воздуха $x_1 = 0$ точка 1, соответствующая начальному состоянию воздуха, имеет координаты $x_1 = 0$; H_1 , а конечному (точка 2) — x_2 , H_2 . Пунктирная линия 1-2, описываемая уравнением (21.37), является линией постоянной температуры мокрого термометра.

При нагревании влажного воздуха в специальных теплообменниках — калориферах — его относительная влажность ϕ уменьшается, а влагосодержание x_0 остается постоянным. Поэтому на диаграмме $H-x$ процесс нагрева воздуха изображают отрезком AB , проводя из точки, отвечающей начальному состоянию воздуха (t_0 , x_0), вертикальную линию $x_0 = \text{const}$ до пересечения с изотермой, отвечающей температуре нагрева воздуха t_1 . Процесс охлаждения воздуха (имеющего начальную температуру t_1) при постоянном влагосодержании до его насыщения изображается вертикалью, проведенной из точки B вниз до пересечения с линией $\phi = 100\%$. При этом изотерма, проходящая через эту точку, определяет температуру точки росы t_p . Дальнейшее охлаждение воздуха, ниже температуры точки росы, приводит к конденсации из него части влаги и соответственно — к уменьшению его влагосодержания.

Отметим, что на диаграмме $H-x$ по двум независимым известным параметрам влажного воздуха можно найти точку, характеризующую его состояние, и определить все его остальные параметры. Для расчетов используют площадь диаграммы, расположенную над линией $\phi = 100\%$ и отвечающую ненасыщенному влажному воздуху. Область диаграммы, находящаяся под линией $\phi = 100\%$, относится к воздуху, пересыщенному водяным паром, и для расчета процесса сушки интереса не представляет.

21.5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ

Материальный баланс имеет целью определение количества (расхода) испаренной влаги и расхода сушильного агента. Его составляют для потоков высушиваемого материала и газа.

При составлении баланса по высушиваемому материалу в качестве исходных параметров используют влажность (w) и влагосодержание (w^0) материала. Обозначив через G_1 и G_2 расходы исходного и высушенного материала, w_1 и w_2 — их влажности, а через W — расход удаляемой из материала влаги, получим материальный баланс в форме системы из двух уравнений:

$$G_1(1 - w_1) = G_2(1 - w_2), \quad G_2 = G_1 - W. \quad (21.38)$$

Из системы (21.38) можно определить расход удаляемой влаги:

$$W = G_1(w_1 - w_2)/(1 - w_2). \quad (21.39)$$

Используя связь между влажностью материала w (массовые доли) и влагосодержанием:

$$w^0 = w/(1 - w),$$

получим уравнение для определения расхода удаляемой влаги:

$$W = G_1 [(w_1^0 - w_2^0)/(1 + w_1^0)]. \quad (21.40)$$

Эта влага в процессе сушки в виде паров поступает в сушильный агент, влагосодержание которого повышается. Таким образом, для газовой фазы можно записать следующее уравнение:

$$Lx_1 - W = Lx_2, \quad (21.41)$$

где L — расход абсолютно сухого газа, кг/с; x_1 и x_2 — влагосодержание газа соответственно на входе и на выходе из сушильной камеры в расчете на 1 кг абсолютно сухих газов, кг.

Из уравнения (21.41) найдем расход абсолютно сухого газа, необходимого для сушки:

$$L = W/(x_2 - x_1). \quad (21.42)$$

В расчетах и анализе процесса сушки используют понятие об удельном расходе абсолютно сухого газа l (в килограммах абсолютно сухого газа на 1 кг испаряемой воды):

$$l = L/W = 1/(x_2 - x_1). \quad (21.43)$$

21.6. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС СУШКИ

По основному варианту конвективной сушки (рис. 21-5) сушильный агент, нагретый в калорифере, однократно проходит сушильную камеру, двигаясь прямо- или противоточно по отношению к материалу.

Обозначим параметры сушильного агента до калорифера индексом 0 (x_0, H_0), после калорифера — индексом 1 (x_1, H_1) и после сушильной камеры индексом 2 (x_2, H_2).

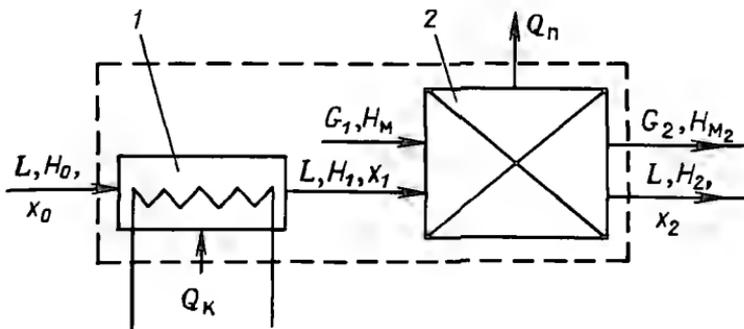


Рис. 21-5. К составлению теплового баланса конвективной сушилки:
1 – калорифер; 2 – сушильная камера

Влажный материал в количестве G_1 (в кг/с) при прохождении сушилки меняет свою энтальпию от H_{m1} до H_{m2} . Считая энтальпию влажного материала аддитивно складывающейся из энтальпии высушенного материала и содержащейся в материале влаги, получим поток теплоты, входящий с материалом в сушилку:

$$G_1 H_{m1} = G_2 c_m \theta_1 + W c_w \theta_1, \quad (21.44)$$

где c_m – теплоемкость высушенного материала, Дж/(кг·К); θ_1 – температура материала, поступающего в сушилку, К, c_w – теплоемкость воды, Дж/(кг·К).

Поток теплоты с покидающим сушилку материалом

$$G_2 H_{m2} = G_2 c_m \theta_2, \quad (21.45)$$

где θ_2 – температура высушенного материала, уходящего из сушильной камеры, °С.

Теплота, необходимая для сушки, подводится из калорифера (Q_k). Учитывая все поступающие (с сушильным агентом LH_0 , с влажным материалом $G_1 H_{m1}$) и уходящие (с сушильным агентом LH_2 , с высушенным материалом $G_2 H_{m2}$, потери теплоты в окружающее пространство Q_n) тепловые потоки, можно получить уравнение теплового баланса

$$LH_0 + G_2 c_m \theta_1 + W c_w \theta_1 + Q_k = LH_2 + G_2 c_m \theta_2 + Q_n. \quad (21.46)$$

Уравнение (21.46) может включать дополнительный член, учитывающий расход теплоты в дополнительном калорифере, иногда устанавливаемом в сушильной камере $Q_{доп}$. Кроме того, если в сушилке имеются перемещающие материал транспортные средства, которые покидают сушилку вместе с материалом, с ними входят ($G_t c_t t_{т.н}$) и выходят ($G_t c_t t_{т.к}$) тепловые потоки [здесь G_t – масса транспортных устройств, проходящих через сушильную камеру в единицу времени, кг/с; c_t – средняя теплоемкость материала, из которого выполнены транспортные устройства, Дж/(кг·К); $t_{т.н}$ и $t_{т.к}$ – начальная и конечная температуры транспортных устройств, °С].

В окончательном виде уравнение теплового баланса запишется

следующим образом:

$$LH_0 + G_2 c_m \theta_1 + W c_n \theta_1 + G_T c_T t_{T,n} + Q_x + Q_{\text{доп}} = LH_2 + G_2 c_m \theta_2 + G_T c_T t_{T,n} + Q_n. \quad (21.47)$$

Общий расход теплоты на сушку

$$(Q_x + Q_{\text{доп}}) = L(H_2 - H_0) + G_2 c_m (\theta_2 - \theta_1) + G_T c_T (t_{T,n} - t_{T,x}) - W c_n \theta_1 + Q_n. \quad (21.48)$$

Разделив обе части на расход удаляемой влаги W , получим выражение для удельного расхода теплоты (т. е. отнесенного к 1 кг испаряемой влаги):

$$(q_x + q_{\text{доп}}) = l(H_2 - H_0) + q_m + q_T + q_n - c_n \theta_1, \quad (21.49)$$

где $q_m = (G_2/W) c_m (\theta_2 - \theta_1)$ — удельный расход теплоты на нагрев высушенного материала; $q_T = (G_T/W) (t_{T,x} - t_{T,n})$ — удельный расход теплоты на нагрев транспортных устройств; $q_n = Q_n/W$ — удельные потери теплоты.

Удельный расход теплоты в основном (внешнем) калорифере можно также представить в виде

$$q_x = l(H_1 - H_0). \quad (21.50)$$

Подставляя значение q_x в выражение (21.49), находим

$$l(H_1 - H_0) + q_{\text{доп}} = l(H_2 - H_0) + q_m + q_T + q_n - c_n \theta_1,$$

или

$$l(H_2 - H_1) = (q_{\text{доп}} + c_n \theta_1) - (q_m + q_T + q_n). \quad (21.51)$$

Обозначая правую часть уравнения (21.51) через Δ ,

$$\Delta = (q_{\text{доп}} + c_n \theta_1) - (q_m + q_T + q_n), \quad (21.52)$$

получим следующее соотношение:

$$l(H_2 - H_1) = \Delta,$$

или с учетом $l = 1/(x_2 - x_0)$

$$(H_2 - H_1)/(x_2 - x_0) = \Delta. \quad (21.53)$$

Выражение (21.53), являющееся уравнением прямой линии, показывает, в какую сторону и насколько процесс изменения параметров газа в сушилке отклоняется от изозентальпийного. Это внутренний тепловый баланс сушилки.

Как уже указывалось, в отличие от конвективной контактная сушка реализуется путем передачи теплоты от теплоносителя к материалу через разделяющую их стенку. В качестве теплоносителя при контактной сушке обычно используют насыщенный водяной пар. При этом тепловой баланс непрерывно действующей контактной сушилки будет отличаться от соответствующего баланса конвективной сушилки.

Если к обозначениям, введенным ранее, принять, что расход греющего пара составляет D (в кг/с), его энтальпия $H_{T,n}$ (в Дж/кг),

температура конденсации T (в $^{\circ}\text{C}$), теплоемкость конденсата греющего пара c_x [в $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$], то тепловой баланс фаз контактной сушилки можно представить следующим выражением:

$$DH_{г.п} + G_2 c_m \theta_1 + W c_n \theta_1 = D c_x T + G_2 c_m \theta_2 + W c_n \theta_2 + Q_n, \quad (21.54)$$

или

$$D(H_{с.п} - c_x T) = G_2 c_m (\theta_2 - \theta_1) + W(H_n - c_n \theta_1) + Q_n. \quad (21.54a)$$

Обычно уравнение (21.54a) решают относительно величины D с целью определения расхода греющего пара.

21.7. ПОСТРОЕНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ НА ДИАГРАММЕ $H-x$

Определить расходы сушильного агента и теплоты можно аналитическим способом, основываясь на полученных выше уравнениях материального и теплового балансов, а также на выражениях, описывающих теплофизические свойства сушильного агента. Однако существует более простой и наглядный графоаналитический метод, который заключается в использовании диаграммы $H-x$.

На диаграмме $H-x$ можно показать, каким образом будут изменяться параметры сушильного агента (воздуха или дымовых газов) при его последовательном прохождении через калорифер и сушильную камеру, а затем определить его расход и необходимое количество теплоты на сушку.

Нагрев воздуха в калорифере от исходных параметров (t_0, φ_0) или соответственно (x_0, H_0) до конечного состояния в калорифере или, что то же самое, до начального состояния в сушильной камере (t_1, H_1, x_1) характеризуется вертикальной линией AB (рис. 21-6), так как влагосодержание газа в калорифере не меняется ($x_0 = x_1$).

Во время сушки переменными являются все параметры, характеризующие состояние газа. В частности, изменение энтальпии и влагосодержания описывается уравнением (21.53):

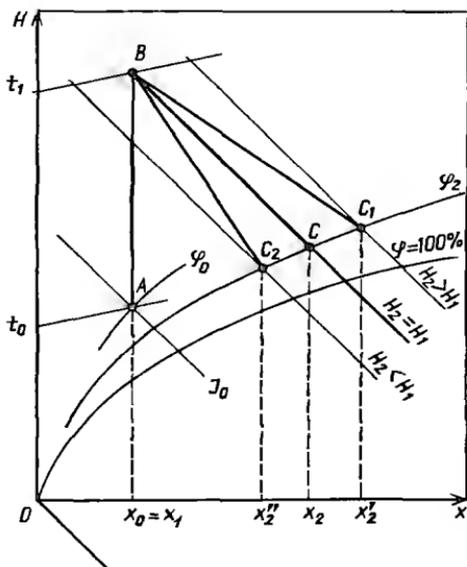
$$\begin{aligned} (H_2 - H_1)/(x_2 - x_0) = \\ = (H_2 - H_1)/(x_2 - x_1) = \Delta, \end{aligned}$$

которое в более общем виде можно записать так:

$$(H - H_1)/(x - x_0) = \Delta. \quad (21.55)$$

Рис. 21-6. Изменение параметров сушильного агента по диаграмме $H-x$ в процессе нагревания и сушки:

AB — в калорифере; BC , BC_1 и BC_2 — в сушильной камере при $\Delta = 0$, $\Delta > 0$ и $\Delta < 0$ соответственно



Очевидно, что это линейное уравнение, в котором величина Δ , часто называемая *внутренним балансом сушильной камеры*, представляет собой наклон линии сушки.

В зависимости от Δ линия реального сушильного процесса может занять одно из трех возможных положений (BC при $\Delta = 0$, BC_1 при $\Delta > 0$ и BC_2 при $\Delta < 0$). Величину Δ находят при этом с помощью выражения (21.52).

Сушка при $\Delta = 0$ (т.е. при постоянной энтальпии воздуха $H_2 = H_1$) возможна в двух случаях:

1) при так называемой *теоретической сушке*, когда процесс является адиабатическим, т.е. $q_m = 0$, $q_t = 0$, $q_n = 0$, $q_{доп} = 0$ и $\theta_1 = 0$;

2) при протекании реального процесса, когда удельные расходы теплоты на нагрев высушенного материала (q_m), транспортных устройств (q_t) и удельные потери теплоты (q_n) компенсируются подводом дополнительной теплоты ($q_{доп}$) и произведением $c_v \theta_1$:

$$c_v \theta_1 + q_{доп} = q_m + q_t + q_n.$$

В условиях теоретической сушки влага из материала, находящегося при температуре $\theta_1 = 0$, испаряется за счет теплоты охлаждающегося газа, энтальпия которого остается постоянной в силу того, что убыль теплоты компенсируется энтальпией переходящих в газ паров влаги.

Определив величину Δ и построив линию реального сушильного процесса с помощью уравнения (21.55), задавшись произвольным значением H (или x), определяют величину конечного влагосодержания воздуха x_2 (или H_2) как значение, соответствующее точке пересечения линии с любым известным параметром влажного газа на выходе из сушильной камеры (t_2 , ϕ_2 и т.д.). При этом удельные расходы воздуха и теплоты на сушку определяют по известным уравнениям

$$l = l(x_2 - x_1), \quad q_k = l(H_1 - H_0).$$

21.8. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССОВ СУШКИ

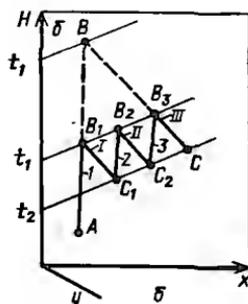
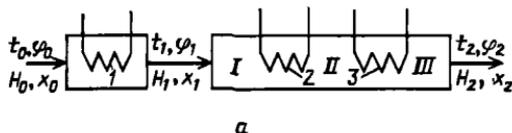
При сушке по основному (или простому) сушильному процессу (см. рис. 21.5) в сушилке создаются достаточно жесткие условия сушки, поскольку вся теплота, необходимая для испарения влаги из материала, подводится к сушильному агенту в наружном калорифере однократно и материал нагревается сразу до температуры t_1 сушки, которая часто является предельно допустимой для высушиваемого материала. Если эта температура будет превышена, то возможно разложение высушиваемого материала или ухудшение его качества.

Для того чтобы создать более мягкие условия сушки, процесс проводят при более низких температурах и достаточно влажном воздухе. К таким видам организации сушильного процесса относятся сушка с многократным промежуточным нагреванием воздуха, сушка с частичным возвратом отработанного воздуха и др.

Сушка с многократным промежуточным подогревом воздуха (рис. 21-7). Обычно при расчете таких сушилок задаются верхние

Рис. 21-7. Сушка с многократным промежуточным подогревом воздуха:

а — принципиальная схема; б — изображение теоретического процесса в диаграмме $H-x$



и нижние пределы температур воздуха t_1 и t_2 . Для упрощения будем рассматривать процесс в теоретической сушилке. Сушилка, работающая по рассматриваемой схеме, состоит из нескольких зон (см. рис. 21-7, а), в каждой из которых устанавливается калорифер. Вначале обычным путем определяется точка A , затем воздух нагревается в калорифере I от t_0 до t_1 и после этого поступает в зону I , где, взаимодействуя с материалом, охлаждается до температуры t_2 . Далее воздух поступает в калорифер 2 , нагревается до температуры t_1 и поступает в зону II , пройдя которую, охлаждается до температуры t_2 , и т. д. Конечные параметры воздуха характеризуются точкой C (см. рис. 21-7, б).

Таким образом, воздух последовательно проходит все зоны сушилки, в каждой из которых процесс сушки осуществляется по основной схеме. Очевидно, что изменение состояния воздуха должно быть ступенчатым — на диаграмме $H-x$ (см. рис. 21-7, б) оно изображается ломаной линией $AB_1C_1B_2C_2B_3C$.

Отметим, что при проведении аналогичного процесса в основной сушилке (т. е. в сушилке с одним калорифером) потребовался бы нагрев воздуха до температуры t'_1 (точка B на рис. 21-7, б), существенно превышающей температуру t_1 . Расходы теплоты и воздуха, как отмечалось выше, зависят от начальных (точка A) и конечных (точка C) параметров воздуха. Поэтому для рассматриваемой схемы процесса сушки эти расходы определяются по уравнениям (21.42), (21.43), (21.48) и (21.50), полученных для сушилок основной схемы.

Сушка с частичным возвратом отработанного воздуха (рис. 21-8, а). При сушке по этой схеме исходный воздух предварительно смешивается с частью отработанного воздуха. При смешении L_0 (в кг/ч) свежего и L_2 (в кг/ч) отработанного воздуха (с известными параметрами x_0, H_0 и x_2, H_2) параметры смеси ($x_{см}$ и $H_{см}$) можно определить, пользуясь правилом аддитивности:

$$x_{см} = (L_0x_0 + L_2x_2)/(L_0 + L_2), \quad H_{см} = (L_0H_0 + L_2H_2)/(L_0 + L_2).$$

Разделив числитель и знаменатель правой части этих уравнений на L_0 , найдем

$$x_{см} = [x_0 + (L_2/L_0)x_2]/(1 + L_2/L_0) = (x_0 + nx_2)/(1 + n) \quad (21.56)$$

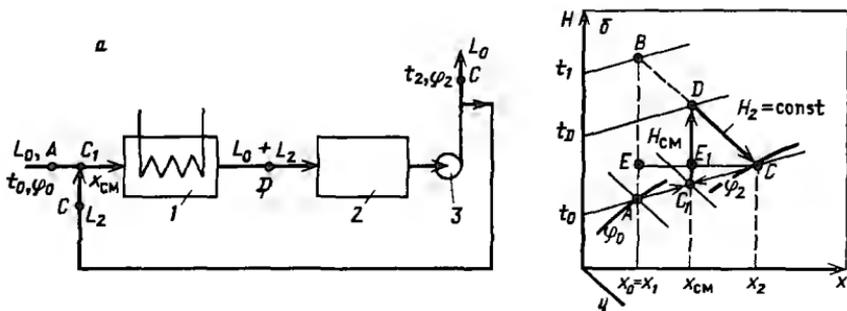


Рис. 21-8. Сушка с частичным возвратом отработанного воздуха.

a – принципиальная схема (1 – калорифер; 2 – сушильная камера; 3 – вентилятор); *б* – изображение процесса на диаграмме $H-x$

и

$$H_{см} = [H_0 + (L_2/L_0)H_2]/[1 + (L_2/L_0)H_2] = (H_0 + nH_2)/(1 + n), \quad (21.57)$$

где $n = L_2/L_0$ – кратность смешения (циркуляции).

Из уравнений (21.56) и (21.57) находим выражения для определения величины n :

$$n = (x_{см} - x_0)/(x_2 - x_{см}), \quad (21.58) \quad n = (H_{см} - H_0)/(H_2 - H_{см}), \quad (21.59)$$

тогда

$$(x_{см} - x_0)/(x_2 - x_{см}) = (H_{см} - H_0)/(H_2 - H_{см}). \quad (21.60)$$

Уравнение (21.60) на диаграмме $H-x$ (см. рис. 21-8, б) изображится прямой линией AC , проходящей через точки, характеризующие состояние смеси свежего и циркулирующего воздуха. Точка C_1 , соответствующая составу смеси, делит эту прямую на отрезки, находящиеся в отношении $L_2/L_0 = n$. Для теоретической сушилки при заданных точках A и C и температуре сушки t_D положение точки D находят по пересечению линии $H_2 = H_1 = \text{const}$ с изотермой t_D . Затем проводят вертикаль из точки D до пересечения с прямой AC и находят точку C_1 , характеризующую параметры смеси. Если заданы точки A и C и кратность циркуляции n , то, соединив точки A и C_1 прямой, находят положение точки C_1 , которая делит прямую AC в отношении $AC_1/C_1C = L_2/L_0 = n$. Из точки C_1 проводят линию $x_{см} = \text{const}$ до пересечения с линией $H_2 = H_1 = \text{const}$. Точка пересечения D характеризует состав воздуха на входе в сушильную камеру, а изотерма t_D – температуру нагрева смеси свежего и циркулирующего воздуха.

Удельный расход свежего воздуха для рассматриваемого процесса (см. рис. 21-8, б) составит

$$l_0 = 1/(x_2 - x_0),$$

т. е. аналогичен удельному расходу воздуха для основной сушилки. Удельный расход воздушной смеси $l_{см}$, соответствующий точке C_1 (в кг сухого воздуха на 1 кг влаги), определяется следующим

образом:
$$l_{\text{см}} = l/(x_2 - x_{\text{см}}), \quad (21.61)$$

причем удельный расход циркулирующего воздуха $l_2 = l_{\text{см}} - l_0$.
Далее определяют величину n .

Удельный расход теплоты q_k в калорифере l (см. рис. 21-8, а) составит

$$q_k = l_{\text{см}}(H_1 - H_{\text{см}}) = (H_1 - H_{\text{см}})/(x_2 - x_{\text{см}}). \quad (21.62)$$

Из подобия треугольников ABC и DCC_1 следует, что $DC_1/CE_1 = AB/CE$, т.е. расходы теплоты в данной сушилке и в сушилке, работающей по основной схеме, будут одинаковы (при условии тех же пределов изменения состояния параметров воздуха). Однако в сушилке с частичной рециркуляцией воздуха обеспечиваются более мягкие условия сушки, а увеличение количества воздуха, проходящего через сушильную камеру, приводит к повышению скорости процесса. Вместе с тем при этом увеличиваются расход энергии на прокачивание воздуха и капитальные вложения вследствие некоторого увеличения объема сушильной камеры.

21.9. КИНЕТИКА СУШКИ

Как уже указывалось выше, кинетика сушки характеризуется изменением средних влагосодержаний материала и температур, которые в общем случае описываются уравнениями (21.3) и (21.4). При этом скорость сушки dw^0/dt существенно зависит не только от внутренней структуры материала, его теплофизических свойств, размеров, формы и состояния внешней поверхности, но и от параметров сушильного агента—его температуры, относительной влажности, скорости движения относительно материала.

Если рассмотреть упрощенную математическую модель сушки малой сферической частицы*, предполагая, что процесс сушки лимитируется подводом теплоты и что вся теплота, подводимая к ней, идет на испарение влаги, то можно составить следующий тепловой баланс:

$$\alpha \pi d^2 (t - \theta) = (dw^0/dt)(\pi d^3/6) \rho_m r_n, \quad (21.63)$$

где α —коэффициент теплоотдачи от газа к частице материала; d —диаметр частицы; t , θ —температуры соответственно сушильного агента и материала; ρ_m —плотность материала; r_n —теплота парообразования.

Отсюда

$$dw^0/dt = 6\alpha (t - \theta)/(\rho_m d r_n). \quad (21.64)$$

Таким образом, скорость сушки возрастает с уменьшением размера частицы высушиваемого материала, увеличением температуры газа и коэффициента теплоотдачи, который в свою очередь является функцией многих параметров.

* Речь идет о столь малой частице, что градиентами температуры и влаго-содержания внутри нее можно пренебречь.

При изучении процесса сушки следует исходить либо из анализа внутреннего механизма движения потока влаги, либо из воздействия внешних условий (как правило, параметров сушильного агента) на скорость-сушки материалов. При этом первое направление требует фундаментального изучения механизмов возникновения потоков влаги внутри материала. Их может быть несколько: 1) диффузия в сплошном гомогенном твердом теле; 2) капиллярный поток в зернистых и пористых твердых материалах; 3) поток, вызванный уменьшением объема и давления; 4) поток, вызванный силой тяжести; 5) поток из-за последовательной смены процессов испарения – конденсации.

В процессе сушки в каждый данный момент времени преобладает один из механизмов перемещения влаги, причем в разные периоды процесса механизм изменяется. Все эти процессы чрезвычайно сложны и еще недостаточно изучены, поэтому для решения технических проблем это направление, несмотря на его безусловную перспективность, используют редко.

Второе направление, основанное на учете влияния внешних воздействий на скорость сушки, используется чаще, так как его результатами можно с высокой степенью надежности воспользоваться при расчете и проектировании сушильного оборудования.

Подразумевая под сушкой процесс массообмена с твердой фазой, концентрация влаги в которой больше равновесной, можно констатировать, что испаряющаяся влага в соответствии с законами равновесия перемещается из твердой фазы в газовую. В начальный момент времени влагосодержание постоянно во всем объеме, а в дальнейшем, вследствие испарения, влагосодержание материала у поверхности понижается, т. е. в теле возникают градиенты влагосодержания. Под их действием влага перемещается от центра тела к поверхности, испаряется и в виде пара диффундирует в ядро газовой фазы.

А. В. Лыковым предложена теория, которая получила название *углубления зоны испарения*. Согласно этой теории в процессе сушки во влажном теле образуются зона испарения и влажная зона, которые изменяются во времени. Испарение происходит не только на поверхности, но и по всей толщине поверхностного слоя. Наибольшее количество жидкости испаряется на поверхности влажной зоны, а по мере приближения к поверхности тела испарение постоянно уменьшается. Причем в зоне испарения преобладает адсорбционная влага, а во влажной – капиллярная (испарение здесь происходит с поверхности менисков). Полагают, что на границе влажной зоны и зоны испарения газ полностью насыщен ($\varphi = 100\%$), а в зоне испарения влажный газ находится в равновесии с влагой материала; таким образом, можно связать влагосодержание материала и газа законом равновесия и выразить движущую силу сушки через газовую фазу.

В процессе сушки влагосодержание в каждой точке влажного тела стремится к равновесному (по отношению к окружающей

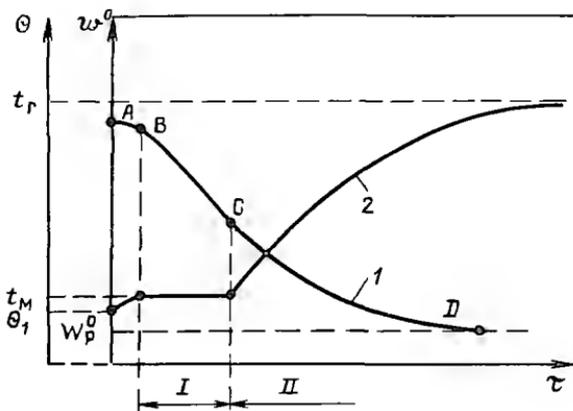


Рис. 21-9. Кривые сушки (1) и нагрева влажного материала (2) для периодов I, II газовой среде). При этом считают, что в начальный момент времени влагосодержание всех точек тела одинаково. Изменение во времени среднего по объему влагосодержания тела $w^0 = w^0(\tau)$ представляет собой кривую сушки.

Теоретически влагосодержание тела может достигнуть минимального значения w_p^0 за бесконечно большой промежуток времени. Причем скорость процесса при стремлении влагосодержания к равновесному значению уменьшается, а в момент равновесия становится равной нулю, т. е.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} (dw^0/d\tau) = 0.$$

Форма кривой сушки индивидуальна для каждого твердого вещества, но обычно изменение среднего влагосодержания тела во времени имеет вид кривой, представленной на рис. 21-9.

Как следует из рис. 21-9, кривая сушки $w^0(\tau)$ асимптотически стремится к горизонтальной прямой w_p^0 . Одновременно на рис. 21-9 показано изменение средней по объему температуры тела. Чаще всего в начальный момент температура всех точек тела одинакова и равна начальной температуре материала θ_1 . Если температура газовой фазы равна t_r , то именно к этому предельному значению стремится средняя температура θ .

На кривой кинетики сушки можно выделить три участка: период прогрева (AB); период постоянной скорости сушки (BC) — первый период; период падающей скорости (CD) — второй период.

В период прогрева подводимая к телу теплота расходуется на прогрев материала от начальной температуры θ_1 до температуры мокрого термометра t_M и на испарение части влаги. Период прогрева обычно незначителен по сравнению с другими периодами сушки. Скорость сушки обычно возрастает от нуля до некоторого значения N в первый период.

После периода прогрева наступает период постоянной скорости сушки (BC). При этом влажность материала интенсивно умень-

шается по линейному закону. В этом периоде вся теплота, подводимая к телу, затрачивается на интенсивное поверхностное испарение влаги, и температура материала остается постоянной, практически равной температуре испарения жидкости со свободной поверхности (t_m).

В период падающей скорости сушки уменьшение влагосодержания материала выражается некоторой кривой CD (которую в общем случае тоже можно разделить на два участка). В конце второго периода влагосодержание асимптотически стремится к равновесному, достижение которого означает полное прекращение дальнейшего испарения влаги из материала. В этом периоде испарение влаги с поверхности материала замедляется, его температура начинает повышаться и может достигнуть температуры газовой фазы (t_r).

Уменьшение скорости сушки обусловлено следующими причинами. С уменьшением влажности материала вклад внутридиффузионного сопротивления в общее сопротивление процессу увеличивается. Общее сопротивление диффузии возрастает, а скорость сушки падает. При этом влагосодержание материала у его поверхности, снижаясь по мере сушки, может приблизиться к гигроскопическому. Снижается также концентрация пара у поверхности испарения, приближаясь к концентрации пара в газовой фазе. Вследствие уменьшения разности концентраций скорость внешнего массопереноса (от поверхности тела в газовую фазу) снижается, и скорость сушки уменьшается.

Скорость сушки может быть определена в каждый конкретный момент времени по кривой $ABCD$ путем графического дифференцирования. Для этого к произвольной точке кривой необходимо провести касательную до пересечения с осью абсцисс. Тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс определяет скорость сушки в данный момент времени. Данные о скорости сушки изображаются в виде кривых, которые строят в координатах влагосодержание материала (w^0)—скорость сушки ($d w^0 / d \tau$) [рис. 21-10].

На рис. 21-10 отчетливо видны зоны прогрева (AB), период постоянной скорости сушки (BC) и период падающей скорости сушки (CD). Влагосодержание, соответствующее точке перехода от горизонтальной прямой линии к кривой на границе между периодами постоянной и падающей скоростей сушки, называется *критическим влагосодержанием* ($w_{кр}^0$). Следует отметить, что кривые ($1-4$), соответствующие падающей скорости сушки, могут быть различной конфигурации.

По характеру этих кривых можно в ряде случаев судить о форме связи влаги с материалом. Так, прямая линия 1 характерна для сушки тонких пористых материалов (бумага, тонкий картон). Линии типа 2 соответствуют сушке коллоидных тел, типа 3 —капиллярно-пористых материалов. Для этих линий характерно наличие только одной критической точки ($w_{кр}^0$). Однако для материалов более сложной структуры (например, кривая 4) может

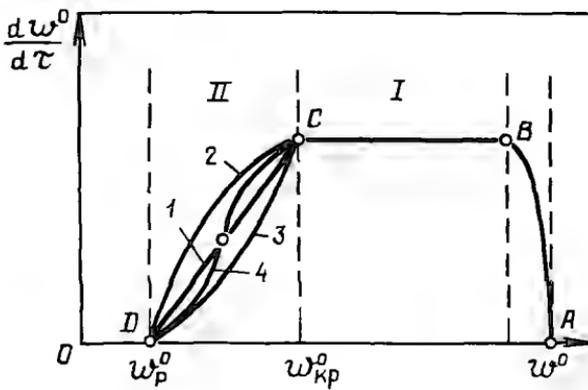


Рис. 21-10. Кривая скорости сушки для периодов I, II различных материалов (1-4)

появиться еще одна критическая точка (в данном случае точка перегиба). Наличие дополнительной критической точки связывают с изменением механизма перемещения влаги в материале. Для большинства материалов эта точка соответствует началу удаления адсорбционно связанной влаги.

Обычно кривые сушки и скорости сушки получают опытным путем, при постоянных параметрах (t , x) сушильного агента. Однако непосредственное применение этих кривых для расчета промышленного оборудования ограничено тем обстоятельством, что температура и влагосодержание газовой фазы изменяются по длине аппарата. Причем закон этого изменения определяется в общем случае взаимным направлением фаз, гидродинамическими, тепло- и массообменными параметрами процесса. Расчетные методы определения продолжительности сушки основаны на закономерностях тепло- и массопереноса в системе твердое тело-газ.

21.10. МАССОПЕРЕНОС ПРИ СУШКЕ

Отметим прежде всего, что между скоростью сушки и скоростью массопередачи существует взаимосвязь. Под скоростью массопередачи q при сушке понимают массу влаги, испаряемой с единицы поверхности в единицу времени $dW/S dt$:

$$q = dW/(S dt) = (G_c/S) dw^0/d\tau, \quad (21.65)$$

где G_c —масса абсолютно сухого материала; S —поверхность раздела фаз, или активная поверхность материала.

В самом деле, имея размерности: $dW^0/d\tau$ —килограммы испаряемой влаги на 1 кг сухого вещества в секунду, G_c —килограммы сухого вещества, S — m^2 ,—получим, что $dW/(S dt)$ имеет размерность килограммы испаряемой влаги на $1 m^2$ поверхности в секунду.

Скорость массопередачи с учетом существующего равновесия между твердой и газовой фазами можно выразить следующим образом:

$$q = dW / (S d\tau) = K_{тн}(w_p^0 - w^0) = K_p(\rho_{п.р} - \rho_n), \quad (21.66)$$

где $K_{тн}$ – коэффициент массопередачи в твердой фазе; w^0 – текущее значение среднего влагосодержания тела; w_p^0 – равновесное влагосодержание; K_p – коэффициент массопередачи, выраженный через газовую фазу; $\rho_{п.р}$ – плотность (концентрация) пара в газовой фазе, находящейся в равновесии с телом, влагосодержание которого w_p^0 ; ρ_n – текущее значение плотности (концентрации) пара в газовой фазе.

При этом движущую силу можно выражать как через твердую ($w_p^0 - w^0$), так и через газовую ($\rho_{п.р} - \rho_n$) фазы.

Здесь следует отметить одно важное обстоятельство. При сушке многих материалов, а особенно капиллярно-пористых, испарение влаги происходит не со всей геометрической поверхности тела, а только с поверхности менисков жидкости, находящейся в порах и капиллярах. В процессе сушки происходит углубление зоны испарения, причем поверхность и конфигурация менисков непрерывно изменяются. Таким образом, определить истинную поверхность испарения не представляется возможным, поэтому скорость массопередачи относят к геометрической поверхности тела, условно принимая ее за поверхность испарения.

В соответствии с уравнением (21.7) движущую силу в газовой фазе можно выразить через парциальное давление пара:

$$q = K_p(p_{п.р} - p_n), \quad (21.67)$$

где K_p – коэффициент массопередачи в газовой фазе, выраженный через парциальное давление паров.

А воспользовавшись выражением (21.11) и полагая, что

$$x = (M_n/M_{с.г})p_n/(P - p_n) \approx (M_n/M_{с.г})p_n/P$$

(в силу того, что $P \gg p_n$), уравнение массопередачи можно написать в следующем виде:

$$q = k_x(x_p - x), \quad (21.68)$$

где движущая сила в газовой фазе выражена через влагосодержание сушильного агента.

Как уже указывалось в гл. 19, основными стадиями массопереноса в системах с твердой фазой являются перенос во внешней фазе (газовой) и внутренний перенос (в твердой фазе).

Перенос пара в газовой фазе – от поверхности материала в ядро потока сушильного агента – осуществляется конвективной диффузией. Плотность потока пара, проходящего через пограничный диффузионный слой, определяется законом массоотдачи:

$$dW / (S d\tau) = \beta_p(\rho'_n - \rho) = \beta_p(\rho'_n - \rho_n) = \beta_x(x' - x). \quad (21.69)$$

В уравнении (21.69) под коэффициентами массоотдачи β_p , β_p , β_x подразумеваются их средние значения вдоль поверхности испарения.

Как уже отмечалось, в период постоянной скорости сушки испарение влаги из материала происходит при температуре мокрого термометра (t_m), т.е. так же, как и со свободной поверхности

жидкости; внутренний перенос (массопроводность) практически не влияет на процесс, скорость которого определяется диффузионным сопротивлением в газовой фазе. Поэтому коэффициенты массопередачи в газовой фазе можно заменить в этот период соответствующими коэффициентами массоотдачи. При этом за равновесные значения можно принять параметры, соответствующие состоянию насыщения пара у поверхности материала:

$$dW/(Sd\tau) = \beta_p(\rho_{n,n} - \rho_n) = \beta_p(p_{n,n} - p_n) = \beta_x(x_{нас} - x). \quad (21.70)$$

При конвективной сушке тепло на испарение влаги поступает к материалу от сушильного агента. При этом тепловой поток можно выразить по уравнению теплоотдачи:

$$dQ/(Sd\tau) = \alpha(t_r - \theta), \quad (21.71)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от газовой фазы к влажному материалу; t_r – температура газовой фазы; θ – температура материала.

В период постоянной скорости сушки все тепло, подводимое к высушиваемому материалу, идет на испарение жидкости, т. е.

$$\alpha(t_r - \theta) = [dW/(Sd\tau)]r_n, \quad (21.72)$$

где r_n – удельная теплота парообразования.

Уравнение (21.72) позволяет сделать важный вывод. В период постоянной скорости сушки интенсивность процесса определяется прежде всего подводом теплоты.

Коэффициенты тепло- и массоотдачи в случае массопереноса во внешней фазе находят, обрабатывая экспериментальные данные в безразмерной форме:

$$Nu = f(Re, Pr \dots), \quad (21.73) \quad Nu' = f_1(Re, Pr' \dots), \quad (21.74)$$

где Nu и Nu' – тепловой и диффузионный критерии Нуссельта; Re – число Рейнольдса; Pr и Pr' – тепловой и диффузионный критерии Прандтля.

Обычно коэффициенты теплопроводности и диффузии, входящие в тепловой и диффузионный критерии Нуссельта, определяются при среднеарифметической температуре между температурой поверхности влажного материала и температурой сушильного агента. При соблюдении подобия температурных и концентрационных полей вид функциональных зависимостей (21.73) и (21.74) тождествен.

В гл. 19 было показано, что при массообмене между сферической твердой частицей и жидкой или газообразной неподвижной средой минимальное значение критерия $Nu'_{min} = 2$ (в качестве определяющего линейного размера принят диаметр сферы). Аналогично обстоит дело и с тепловым критерием Нуссельта.

При движении газового потока относительно тела число Нуссельта становится больше Nu_{min} . Поэтому уравнения (21.73) и (21.74) часто записывают так:

$$Nu = 2 + f(Re, Pr \dots), \quad (21.75) \quad Nu' = 2 + f_1(Re, Pr' \dots). \quad (21.76)$$

В литературе приводится обобщенное уравнение для определе-

ния Nu' , полученное обработкой большого числа опытных данных:

$$Nu' = 2 + 0,51 Re^{0,52} (Pr')^{0,33} \quad (21.77)$$

Уравнение (21.77) удовлетворительно аппроксимирует опытные данные при изменении критерия Re от 0 до 70 000.

Иногда при описании внешнего тепло- и массообмена вводят критерий Гухмана Gu , который учитывает термодинамическое состояние влажного газа:

$$Gu = (T - T_m) / T, \quad (21.78)$$

где T, T_m — температуры сухого и мокрого термометров, К.

Таким образом, получены следующие корреляции:

$$Nu = 2 + A Re^n Pr^{0,33} Gu^{0,175}, \quad (21.79)$$

$$Nu' = 2 + A_1 Re^{n_1} (Pr')^{0,33} Gu^{0,135}. \quad (21.80)$$

Здесь A, A_1, n, n_1 — коэффициенты, значения которых приведены ниже:

| | | | |
|-------|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Re | $1-2 \cdot 10^2$ | $3,5 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^4$ | $2,2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ |
| A | 1,07 | 0,51 | 0,027 |
| n | 0,48 | 0,61 | 0,90 |
| A_1 | 0,83 | 0,49 | 0,0248 |
| n_1 | 0,57 | 0,61 | 0,90 |

Можно отметить, что критерий Gu значительно слабее влияет на тепло- и массообмен, чем критерии Re и Pr .

Если процесс сушки лимитируется внутренним массопереносом, то в общем случае нужно решать дифференциальное уравнение массопроводности [см. гл. 19, уравнения (19.28)–(19.30)]:

$$\partial w^0 / \partial \tau = \text{div} [k \vec{\text{grad}} (w^0)].$$

При этом поток влаги определяется в форме

$$\vec{q} = k \rho_c \vec{\text{grad}} w^0 \quad (21.81)$$

(где k — коэффициент массопроводности; ρ_c — плотность сухого вещества) или в скалярной форме

$$\partial w^0 / \partial \tau = (\partial / \partial x) (k \partial w^0 / \partial x) + (\partial / \partial y) (k \partial w^0 / \partial y) + (\partial / \partial z) (k \partial w^0 / \partial z), \quad (21.82)$$

$$q = k \rho_c \partial w^0 / \partial n = -k \rho_c [(\partial w^0 / \partial x) + (\partial w^0 / \partial y) + (\partial w^0 / \partial z)] = -k \rho_c \nabla w^0. \quad (21.83)$$

Коэффициент массопроводности при сушке является функцией влажности материала: $k = f(w^0)$, — поэтому его нельзя вынести за знаки операторов дифференцирования, но, в частности, когда $k = \text{const}$, можно записать

$$\partial w^0 / \partial \tau = k \nabla^2 w^0, \quad (21.84)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

Дифференциальное уравнение массопроводности аналогично по форме дифференциальному уравнению теплопроводности:

$$c_m \rho_c \partial t / \partial \tau = \text{div} (\lambda \vec{\text{grad}} \theta). \quad (21.85)$$

Однако уравнения массопроводности и теплопроводности тождественны только при $c_m \rho_c \approx 1$.

В общем случае поток q является функцией координат и времени: $q = f(x, y, z, \tau)$. Для точек поверхности тела понятия плотности потока массы и скорости массопередачи тождественны, т. е.

$$q_{\text{лок}} = dW / (dS d\tau), \quad (21.86)$$

где $q_{\text{лок}}$ — плотность потока массы в твердой фазе у поверхности тела, зависящая от положения рассматриваемой точки на поверхности тела, $q_{\text{лок}} = f(S)$.

Средняя скорость массопередачи, или интенсивность сушки, будет, очевидно, определяться по формуле

$$dW / (S d\tau) = (1/S) \int_0^S q_{\text{лок}}(S) dS. \quad (21.87)$$

Следует отметить, что уравнение массопроводности является одним из основных уравнений кинетики сушки. Применимость его экспериментально проверена в изотермических условиях. В неизо-термических условиях сушки возникают температурные градиенты по толщине материала, вызывающие дополнительные потоки влаги, обусловленные термодиффузией. Явление термодиффузии при сушке обнаружено А. В. Лыковым.

При этом определение поля влагосодержаний требует знания поля температур, поэтому уравнение массопроводности в форме (19.30) следует решать совместно с уравнением теплопроводности. Тогда суммарный поток влаги в материале записывается в виде

$$\vec{q} + \vec{q}_\tau = k \rho_c \vec{\text{grad}}(w^0) + k_\tau \rho_c \vec{\text{grad}}\theta = k \rho_c [\vec{\text{grad}}(w^0) + k'_\tau \vec{\text{grad}}\theta], \quad (21.88)$$

где q_τ — термодиффузионный поток, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k_τ — коэффициент термодиффузии, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{К})$; k'_τ — относительный коэффициент термодиффузии, К^{-1} .

Как было показано в гл. 19, уравнение массопроводности с учетом термодиффузии дополняется начальными и граничными условиями. При этом начальное влагосодержание материала обычно полагают равномерным по всему объему:

$$w^0(x, y, z, \tau = 0) = w_0^0 = \text{const}. \quad (21.89)$$

Из объема тела к его поверхности S за время $d\tau$ вследствие массопроводности подводится влага в количестве dW , и средняя по поверхности S плотность потока влаги определится как

$$dW / (S d\tau) = -k_S \rho_c \partial w^0 / \partial n, \quad (21.90)$$

где k_S — среднее по поверхности значение коэффициента массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; $\partial w^0 / \partial n$ — изменение влагосодержания в направлении, нормальном к поверхности тела.

От поверхности тела в окружающую газовую среду за время $d\tau$ отводится то же количество влаги dW , определяемое уравнением массоотдачи (21.63). Если считать, что влага у поверхности не накапливается, то с учетом уравнений (21.63) и (21.84) должно иметь место равенство

$$-k_S \rho_c \partial w^0 / \partial n = \beta_p (\rho'_n - \rho_n) = \beta_p (p'_n - p) = \beta_x (x' - x). \quad (21.91)$$

Как было показано в гл. 19, в критериальной форме безразмерный комплекс E может быть выражен следующей зависимостью:

$$E = f(Bi', Fo'),$$

где $Bi' = \beta_p l / [k \rho_c (\partial w^0 / \partial \rho_n)]$; $Fo' = k \tau / l^2$.

В критерий Био может входить любой из коэффициентов массоотдачи: β_p , β_p , β_x . При этом производная равновесной зависимости $w^0(\rho_n)$ [или $w^0(\rho_n)$; $w^0(x)$] должна соответствовать выбранному коэффициенту массоотдачи. В качестве линейного размера l в случае частиц в форме плоской пластины используют половину толщины пластины, а в случае цилиндра или шара — их радиус.

При постоянных значениях k , β и произвольной равновесной зависимости между параметрами фаз системы, а также при равновесной влажности получено следующее выражение:

$$E = (w^0 - w_p^0) / (w_0^0 - w_p^0) = \sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo'), \quad (21.92)$$

где B_n , μ_n — коэффициенты ряда, зависящие от формы тела и критерия Bi' . Значения этих коэффициентов приводятся в специальной литературе.

Подчеркнем еще раз, что рассматривая процесс сушки как массообменный, можно выделить следующие задачи:

1) *внутреннюю задачу*, когда диффузионное сопротивление переносу влаги внутри материала значительно превышает диффузионное сопротивление пограничного слоя при удалении влаги с поверхности материала в газовую фазу. Необходимость решения такой задачи связана с сушкой материалов до низкого остаточного влагосодержания;

2) *внешнюю задачу*, если сопротивление пограничного слоя со стороны газовой фазы намного больше внутридиффузионного сопротивления. Эта задача, как правило, возникает при удалении свободной и слабосвязанной влаги;

3) *смешанную задачу*, когда внутридиффузионное сопротивление и сопротивление пограничного слоя сравнимы по величине. В этом случае при расчете сушки необходимо учитывать влияние внешних и внутренних факторов.

Количественным фактором, позволяющим определить задачу переноса влаги и теплоты, является критерий Био. При сравнительно больших значениях числа Био ($Bi' \geq 20$) условия массообмена в большей мере определяются свойствами материала (внутренняя задача), а влияние внешних факторов на процесс незначительно, что представляет серьезные трудности для интенсификации сушки. Такая задача характерна для материалов, имеющих ультрамикропоры, влага в которых перемещается в результате твердофазной диффузии (гранулированные полиамиды, полиэфиры, полипропилен и др.).

Для числа $Bi' < 1$ скорость процесса не зависит от внутридиффузионного сопротивления материала, а практически полностью опре-

деляется внешними условиями массообмена, что позволяет существенно воздействовать на скорость процесса путем создания соответствующей гидродинамической обстановки в аппарате. Для внешней задачи характерно удаление влаги из сыпучих крупнопористых материалов со свободной или слабосвязанной влагой (блочные полистиролы, некоторые сополимеры стирола, минеральные соли).

При $1 < Bi' < 20$ внутридиффузионное сопротивление и сопротивление пограничного слоя сравнимы по величине (смешанная задача). Процесс можно интенсифицировать воздействием как на внешние, так и на внутренние параметры. При этом существует ряд способов преодоления диффузионного и теплового сопротивлений материалов (сушка токами высокой частоты, сушка со сбросом давления и др.). Смешанная задача – наиболее трудный для решения случай тепло- и массопереноса. Поэтому часто, если позволяют условия, задачу упрощают – сводят либо к внутренней, либо к внешней.

21.11. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СУШКИ

Продолжительность сушки, или необходимое время, за которое будет достигнуто требуемое конечное влагосодержание, определяется кинетикой сушки в конкретных условиях. При этом кинетическую кривую сушки описывают приближенными методами или усредняя по объему уравнения динамики (21.1) и (22.2) в конкретных формах, решение которых описывают поля влагосодержаний и температур во влажном теле.

Последний – теоретический – метод разработан для частиц, имеющих форму симметричной пластины, бесконечного цилиндра и сферы, что достаточно редко встречается на практике. Кроме того, входящие в конечные уравнения величины (например, коэффициент эффективной диффузии) трудноопределимы. Поэтому в практике чаще используют методы, основанные на аппроксимации кривой сушки.

Приближенные методы расчета основаны на анализе кинетики сушки. Пользуясь законами сохранения энергии и массы вещества, можно установить взаимосвязь средних интегральных значений влагосодержания w^0 и температуры тела θ с интенсивностями тепло- и массообмена, а следовательно, и со скоростью сушки – в виде уравнения баланса теплоты.

Теплота, подводимая к телу, затрачивается на испарение влаги и нагревание тела. Если общая поверхность влажного тела равна S , масса влаги W , масса сухого тела G_c , теплоемкости влаги и сухого тела соответственно c_w и c_c , то количество теплоты, необходимой для нагрева тела в единицу времени, будет равно

$$(c_c G_c + c_w W) \partial \theta / \partial \tau. \quad (21.93)$$

Количество теплоты, затраченное на испарение влаги, —

$$r dW/d\tau = r G_c d w^0/d\tau, \quad (21.94)$$

где r — удельная теплота парообразования.

Количество теплоты, идущей на нагревание тела и испарение влаги, равно количеству подведенной теплоты в единицу времени по всей поверхности тела S . Тогда средний удельный поток теплоты на единицу поверхности тела будет определяться по формуле

$$S(1/S) \int q dS = S\bar{q}. \quad (21.95)$$

Суммируя уравнения (21.93) и (21.94) и приравнивая все это к (21.95), будем иметь

$$[(c_c G_c + c_w W) d\theta/d\tau] + r G_c d w^0/d\tau = S\bar{q},$$

или

$$[(c_c + c_w W/G_c) G_c d\theta/d\tau] + r G_c d w^0/d\tau = S\bar{q}. \quad (21.96)$$

Разделив все члены уравнения (21.96) на объем абсолютно сухого тела V_c и замечая, что $W/G_c = w^0$ и $G_c/V_c = \rho_c$, получим

$$\bar{q} = [(c_c + c_w w^0) \rho_c (V_c/S) d\theta/d\tau] + \rho_c (V_c/S) r d w^0/d\tau. \quad (21.97)$$

Отношение V_c/S называют *приведенным радиусом тела* и обозначают R_V . Тогда

$$\bar{q} = [(c_c + c_w w^0) \rho_c R_V d\theta/d\tau] + \rho_c R_V r d w^0/d\tau. \quad (21.98)$$

Поскольку теплоемкость влажного тела $c = c_c + c_w w^0$, можно записать

$$q_n = [\rho_c R_V r d w^0/d\tau] [1 + (c/r) d\theta/d\tau], \quad (21.99)$$

или

$$q_n = (\rho_c R_V r d w^0/d\tau) (1 + R_b). \quad (21.100)$$

Второе слагаемое (в скобках) уравнения (21.100) представляет собой критерий Ребиндера.

Выражение (21.100) является основным уравнением кинетики сушки, но чтобы его использовать, необходимо знать зависимость влагосодержания от времени. Эту зависимость можно получить, решая систему дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса, что, как было показано выше, представляет собой очень трудную задачу, или использовать приближенные уравнения.

Так, А. В. Лыков предложил метод замены действительной (сплошной) кривой в период падающей скорости сушки прямой линией. В результате такой замены критическая точка смещается вправо или влево в зависимости от формы кривой (рис. 21-11), т. е. получается так называемая приведенная критическая точка $w_{кр.пр}^0$.

Тогда период падающей скорости сушки можно описать сле-

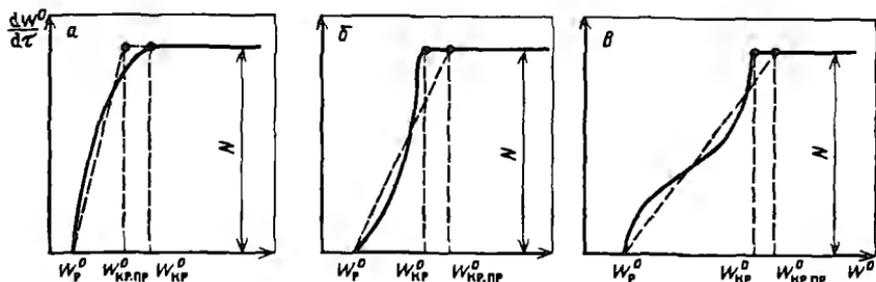


Рис. 21-11. Графический метод определения приведенного критического влагосодержания $w_{кр.пр}^0$ для различных материалов (а-в)

дующим уравнением:

$$-dw^0/d\tau = K(w^0 - w_p^0), \quad (21.101)$$

где K – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом сушки.

Многие исследователи выделяют в коэффициенте сушки часть, зависящую только от режима сушки, и поэтому представляют его так:

$$K = \kappa N, \quad (21.102)$$

где κ – относительный коэффициент сушки, зависящий от природы высушиваемого материала; N – скорость сушки (в период постоянной скорости), определяемая режимом сушки.

Как следует из рис. 21-11, K – это тангенс угла наклона прямой, определяемый следующим образом:

$$K = N/(w_{кр.пр}^0 - w_p^0) = \kappa N. \quad (21.103)$$

Интегрирование уравнения (21.101) дает

$$(w^0 - w_p^0)/(w_{кр.пр}^0 - w_p^0) = \exp(-\kappa N\tau). \quad (21.104)$$

Если прологарифмировать полученное выражение, то можно получить приближенное уравнение кривой сушки:

$$\lg(w^0 - w_p^0) = \lg(w_{кр.пр}^0 - w_p^0) - 1/2,3\kappa N\tau. \quad (21.105)$$

При известном коэффициенте сушки можно определить время, необходимое для периода падающей скорости сушки. При этом для определения относительного коэффициента сушки в практических расчетах применяется простая зависимость, по которой в первом приближении можно оценить κ :

$$\kappa = 1,8/w_n^0, \quad (21.106)$$

где w_n^0 – начальное влагосодержание тела.

21.12. РАСЧЕТ СУШИЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Расчет сушильных аппаратов выполняют в такой последовательности:

1) по требуемой производительности составляют материальный баланс и определяют количество испаряемой влаги;

2) составляют тепловой баланс и находят требуемое количество теплоты, расход топлива, пара, сушильного агента и т. д.;

3) определяют необходимую поверхность тепло- и массообмена, обеспечивающую данную производительность сушилки;

4) по величине поверхности тепло- и массообмена находят габариты сушильной камеры и определяют необходимое число сушильных аппаратов;

5) исходя из результатов расчета, обосновывают рациональный способ сушки и конструкцию аппарата.

21.12.1. Материальный баланс

Обычно задается годовая производительность сушилки по готовому продукту. Тогда часовая производительность сушилки будет G_2 (в кг/ч):

$$G_2 = G/(ab), \quad (21.106a)$$

где G —годовая производительность по готовому продукту, кг; a —число часов работы сушилки в сутки; b —число рабочих дней в году; величины a и b зависят от характера производства: обычно для непрерывнодействующих производств принимают $a = 22$ ч, $b = 330$ сут, иногда принимают 7000–8000 рабочих часов в году.

Если в процессе сушки происходят безвозвратные потери материала, часовую производительность рассчитывают с учетом этой поправки:

$$G'_2 = G_2/k, \quad (21.107)$$

где k —коэффициент, учитывающий выход продукта; он должен составлять 0,95–0,99.

Количество удаляемой влаги W (в кг/ч) определяют из уравнения материального баланса

$$W = G_2(w_1 - w_2)/(1 - w_1), \quad (21.108)$$

где w_1 и w_2 —начальная и конечная влажность материала, масс. доли.

Тогда производительность сушилки по исходному материалу составит (в кг/ч)

$$G_1 = G_2 + W. \quad (21.109)$$

В процессе сушки масса абсолютно сухого вещества (G_c) не изменяется, если нет уноса его частиц или других потерь, т. е. (в кг/ч):

$$G_c = G_1(1 - w_1) = G_2(1 - w_2),$$

откуда

$$G_1 = G_2(1 - w_2)/(1 - w_1). \quad (21.110)$$

При этом влагосодержания материала будут:
начальное

$$w_1^0 = w_1 / (1 - w_1); \quad (21.111)$$

конечное

$$w_2^0 = w_2 / (1 - w_2). \quad (21.111a)$$

Расход абсолютно сухого газа определяют по уравнению (21.42):

$$L = W / (x_2 - x_1).$$

21.12.2. Тепловой баланс

Для испарения влаги и проведения совместно с сушкой других термических процессов к материалу необходимо подвести тепло. Его можно подводить различными способами в зависимости от способа сушки. Если на основании опытных данных известен режим процесса, то из теплового баланса можно определить расход тепла на сушку и расход соответственно топлива, электроэнергии, пара.

Суммарный расход теплоты в сушилке

$$\Sigma Q = Q_{\text{исп}} + Q_m + Q_n + Q_r + Q_d + Q_t, \quad (21.112)$$

где $Q_{\text{исп}}$, Q_m – расход теплоты соответственно на испарение влаги и нагревание материала; Q_n и Q_r – потери теплоты соответственно в окружающую среду и с отходящими газами; Q_d – расход теплоты на дегидратацию, разрушение энергии связи с материалом и другие эндотермические процессы; Q_t – расход теплоты на нагревание дополнительно вводимых сред (пара, сжатого воздуха и транспортных средств).

Для непрерывнодействующих сушилок рассчитывают часовой расход теплоты, для сушилок периодического действия – расход теплоты на один цикл сушки. Расход теплоты (в кДж/ч) на испарение жидкости

$$Q_{\text{исп}} = W(H_n - H_m), \quad (21.113)$$

на испарение воды

$$Q_{\text{исп}} = 4,19W(595 + 0,49t_r - \theta_1), \quad (21.114)$$

где H_n – энтальпия перегретого пара жидкости при температуре отходящих газов; H_m – энтальпия жидкости при начальной температуре материала; t_r – температура отходящих газов, К; θ_1 – начальная температура материала, К.

Расход теплоты на нагревание высушенного материала (в кДж/ч):

$$Q_m = G_2 c_m (\theta_2 - \theta_1), \quad (21.115)$$

где θ_2 – температура материала, уходящего из сушильной камеры, К; c_m – теплоемкость высушенного материала, кДж/(кг · К).

Причем

$$c_m = c_c (1 - w_2) + w_2 c_2,$$

где c_c – теплоемкость абсолютно сухого материала, кДж/(кг · К); c_2 – теплоемкость испаряемой жидкости, кДж/(кг · К).

Потери теплоты сушилкой в окружающую среду (в кДж/ч):

$$Q_n = KF_{n,c}(\bar{t} - t_0), \quad (21.116)$$

где K — коэффициент теплопередачи через стенку сушилки; $F_{н.с}$ — наружная поверхность сушилки; t — средняя температура в сушилке, К; t_0 — температура окружающей среды, К.

Теплоизоляцию сушилки подбирают с учетом того, чтобы температура наружной стенки не превышала 40–50 °С (313–323 К). До определения максимальной поверхности сушилки можно приближенно принять удельные потери теплоты в окружающую среду $q_n = 125 \div 420$ кДж на 1 кг испаренной влаги в зависимости от влажности материала (меньшую величину принимают для высоковлажных материалов).

Потери теплоты с отходящими газами составят

$$Q_r = LH_2, \quad (21.117)$$

где H_2 — энтальпия отходящих газов при температуре t_2 и влагосодержании x_2 .

При расчете сушилок часто приходится учитывать дополнительное количество воздуха $L_{доп}$, который поступает в сушилку через загрузочное отверстие и другие неплотности. Обычно принимают

$$L_{доп} \cong 0,1L. \quad (21.118)$$

Расход теплоты на дегидратацию и другие эндотермические процессы (в кДж/ч)

$$Q_d = \bar{q}_d G_2, \quad (21.119)$$

где \bar{q}_d — средняя удельная теплота дегидратации, отнесенная к 1 кг готового (сухого) продукта.

Расход теплоты на нагревание дополнительно вводимых сред и устройств Q_r определяют по известным соотношениям [см., например, уравнение (21.46)] теплового баланса с учетом конкретных конструктивных особенностей сушилки.

21.12.3. Расчет количества теплоносителя

При конвективной сушке расход газообразного теплоносителя определяют из теплового баланса сушилки. Количество теплоты, поступающей в сушилку вместе с нагретым теплоносителем,

$$\Sigma Q = LH_1,$$

где H_1 — энтальпия газа, поступающего в сушилку.

С учетом уравнения (21.112) получим расход сушильного агента (в кг/ч):

$$L = (Q_{исп} + Q_m + Q_n + Q_d + Q_r) / (H_1 - H_2) = (\Sigma Q - Q_r) / (H_1 - H_2). \quad (21.120)$$

При этом влагосодержание воздуха после сушилки

$$x_2 = x_1 + W / (L + L_{доп}). \quad (21.121)$$

Средний объемный расход воздуха в сушилке (в м³/ч)

$$\bar{V} = (L + L_{доп})(1 + \bar{x}) / \bar{\rho}_r, \quad (21.122)$$

где \bar{x} и $\bar{\rho}_r$ — соответственно влагосодержание и плотность газа при средней температуре $t = 1/2(t_1 + t_2)$.

Если для нагревания воздуха используют паровой калорифер, то расход пара в нем составит (в кг/ч)

$$D = L(H_1 - H_0)/[\eta(H_{г.н} - H_к)], \quad (21.123)$$

где $H_{г.н}$, $H_к$ — соответственно энтальпия пара и конденсата; η — коэффициент полезного использования теплоты в калорифере.

При контактном подводе теплоты к высушиваемому материалу, например через тепловую рубашку аппарата от пара, расход последнего определяется из следующего соотношения (в кг/ч):

$$D = \Sigma Q/[\eta_p(H_{г.н} - H_к)], \quad (21.123a)$$

где η_p — коэффициент использования теплоты в рубашке сушильного аппарата.

21.12.4. Расчет поверхности тепло- и массообмена и габаритных размеров сушильной камеры

Для определения габаритных размеров сушилки необходимо рассчитать поверхность материала, через которую происходит перенос теплоты и испарение влаги, или соответственно длительность сушки материала.

Для любой сушилки справедливо следующее соотношение:

$$\tau = F/F_q \approx G_m/[0,5(G_1 + G_2)], \quad (21.124)$$

где τ — среднее интегральное время пребывания материала в зоне сушки, ч; F — поверхность материала, находящегося в зоне сушки, через которую происходит тепло- и массообмен, м²; F_q — поверхность материала, проходящего через зону сушки в единицу времени, м²/ч; G_m — количество материала, одновременно находящегося в зоне сушки (заполнение сушилки), кг.

Поверхность материала обусловлена его формой, методом сушки и транспортирования продукта через сушилку, способом подвода теплоты и т.д. Например, при кондуктивной сушке она равна рабочей поверхности обогреваемого вальца; при сушке инфракрасными лучами — поверхности облучения материала, при конвективном подводе теплоты — поверхности материала, омываемой сушильным агентом. Так, для материала в форме шарообразных частиц

$$F_q = 6G_1/(\rho_q d_{cp}), \quad (21.125)$$

где ρ_q — плотность частиц, кг/м³; d_{cp} — средний размер частиц полидисперсной системы, м.

А для листового материала с одной рабочей поверхностью

$$F_q = G_1/(h\rho_q), \quad (21.126)$$

где h — толщина листа, м.

Длительность сушки при заданных краевых условиях работы промышленной сушилки наиболее правильно определять путем решения системы дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса и динамики движения частиц (при сушке дисперсных материалов во взвешенном состоянии). Однако в большинстве случаев эти решения не могут быть получены из-за сложности уравнений. Поэтому в расчетах сушилок обычно исходят из установившихся

процессов сушки с большим количеством допущений и проводят их с использованием критериальных уравнений, полученных на промышленных или модельных установках.

Продолжительность сушки зависит от условий подвода теплоты к материалу и от миграции влаги и теплоты внутри тела. В одном случае доминирующим фактором является внешний тепло- и массообмен, в другом, наоборот, все зависит от интенсивности протекания процесса переноса теплоты и массы внутри тела, когда значительны градиенты температуры и влажности внутри материала. Для этих двух случаев следует рекомендовать различные методы инженерных расчетов сушильного аппарата.

Расчет для материалов с небольшим внутренним сопротивлением переносу теплоты и массы. Сушка таких материалов протекает при малых значениях критерия Био (практически $Bi' \leq 1$), когда градиентами температуры и влажности внутри тела в первом приближении можно пренебречь. Сюда можно отнести сушку тонких листовых материалов (ткань, бумага, кожа), волокнистых продуктов (вата, хлопок, пенька) и различных дисперсных материалов, высушиваемых в ленточных, барабанных, распылительных и других сушилках. Однако следует заметить, что в каждом конкретном случае необходимо учитывать влияние на условия процесса форм связи влаги с материалом и режима сушки.

Уравнения тепло- и массопереноса для рассматриваемого случая имеют вид

$$dQ = \alpha F(t_r - \theta) dt, \quad (21.127) \quad dM = \beta F(p_n - p_m) dt, \quad (21.128)$$

где α — средний коэффициент теплоотдачи от газа к поверхности материала; β — средний коэффициент массоотдачи в газовой фазе; t_r и θ — температуры соответственно собственно сушильного агента и поверхности материала; K ; p_n , p_m — парциальное давление паров влаги соответственно в сушильном агенте и на поверхности материала.

Из уравнений (21.127) и (21.128) можно получить соотношения для определения поверхности тепло- и массообмена:

$$F = (Q_{исп} + Q_m) / (\alpha \Delta t) \quad (21.129)$$

и

$$F = W / (\beta \Delta p), \quad (21.130)$$

где Δt , Δp — движущие силы переноса соответственно теплоты и массы; Q_m и $Q_{исп}$ — расход теплоты соответственно на нагрев материала и испарение влаги, определяемый из соотношений (21.113) и (21.115); W — количество испаряемой влаги.

Уравнение (21.129), строго говоря, справедливо при расчете первого периода сушки, а для второго периода сушки — только для случая высушивания непористых материалов.

Движущую силу процесса можно представить как произведение некоторого переменного коэффициента Π , характеризующего гидродинамический режим в сушильной камере, и потенциала (средней движущей силы) переноса теплоты Δt_{cp} и массы Δp_{cp} :

$$\Delta t = \Pi \Delta t_{cp}, \quad (21.131) \quad \Delta p = \Pi \Delta p_{cp}. \quad (21.132)$$

Для случая идеального вытеснения (МИВ), при котором движущая сила плавно изменяется по направлению потока от максимальной величины до минимальной, коэффициент $\Pi = 1$, а движущая сила в аппарате равна средней движущей силе:

$$\Delta t = \Delta t_{\text{ср}} \quad \text{и} \quad \Delta p = \Delta p_{\text{ср}}.$$

В режиме идеального смешения движущая сила во всем объеме аппарата одинакова и постоянна, т. е. $\Delta t_1 = \Delta t_2$ и $\Delta p_1 = \Delta p_2$ (индекс 1 относится к входным параметрам, индекс 2 — к выходным). Другими словами, движущая сила в аппарате равна потенциалам переноса теплоты и массы отработанного сушильного агента:

$$\Delta t = t_2 - \theta_{\text{ср}},$$

где $\theta_{\text{ср}}$ — средняя температура поверхности материала.

Естественно, реальные аппараты занимают промежуточное положение, а в ряде случаев гидродинамический режим в них близок к той или другой теоретической модели (например, в пневматической и аэрофонтанной сушилке режим близок к МИС). Для этих аппаратов $\Pi < 1$, а $\Delta t < \Delta t_{\text{ср}}$ и $\Delta p < \Delta p_{\text{ср}}$. В каждом конкретном случае коэффициенты Π можно определить, если известна структура потоков в аппаратах. Сушильные камеры работают по принципу прямотока, противотока и перекрестного тока материала и сушильного агента.

В большинстве случаев с достаточной для инженерных расчетов точностью среднюю движущую силу процесса можно определять как среднелогарифмическую. В случае прямоточного движения сушильного агента и материала

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{(t_1 - \theta_1) - (t_2 - \theta_2)}{\ln [(t_1 - \theta_1)/(t_2 - \theta_2)]}, \quad (21.133)$$

$$\Delta p_{\text{ср}} = \frac{(p'_m - p'_n) - (p''_m - p''_n)}{\ln [(p'_m - p'_n)/(p''_m - p''_n)]}, \quad (21.134)$$

где t_1, t_2 — температуры сушильного агента соответственно на входе в сушилку и на выходе из нее; θ_1, θ_2 — температуры поверхности материала соответственно до и после сушки; p'_n, p''_n — давления паров жидкости в газе соответственно на входе в сушилку и на выходе из нее; p'_m, p''_m — давления паров жидкости у поверхности материала соответственно на входе в зону и на выходе из зоны сушки.

В период постоянной скорости сушки, когда температура материала равна температуре мокрого термометра t_m , а давление паров у поверхности равно давлению насыщенных паров при данной температуре, средний потенциал определяется по уравнениям

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{t_1 - t_2}{\ln [(t_1 - t_m)/(t_2 - t_m)]} \quad (21.133a)$$

и

$$\Delta p_{\text{ср}} = \frac{p''_n - p'_n}{\ln [(p_{\text{н.н}} - p'_n)/(p_{\text{н.н}} - p''_n)]}, \quad (21.134a)$$

где $p_{\text{н.н}}$ — давление насыщенных паров жидкости при температуре t_m .

При конвективном подводе теплоты и однократном использовании сушильного агента температура мокрого термометра изменяется мало, поэтому давление насыщенных паров определяют по начальным параметрам газа.

При противотоке средние потенциалы будут:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{(t_1 - \theta_2) - (t_2 - \theta_1)}{\ln[(t_1 - \theta_2)/(t_2 - \theta_1)]}, \quad (21.135) \quad \Delta p_{\text{ср}} = \frac{\Delta p_6 - \Delta p_m}{\ln(\Delta p_6/\Delta p_m)}, \quad (21.136)$$

где Δp_6 — большая разность давлений пара между поверхностью и средой (на одном конце аппарата); Δp_m — меньшая разность давлений (на другом конце аппарата).

В случае перекрестного и смешанного тока средний потенциал рассчитывают в зависимости от схемы движения материала и сушильного агента. Для сложных систем с достаточной для расчета точностью $\Delta t_{\text{ср}}$ можно определить из соотношения (при условии, что $\Delta t_{\text{прям}} \geq 0,92\Delta t_{\text{прот}}$)

$$\Delta t_{\text{ср}} = (\Delta t_{\text{прям}} + \Delta t_{\text{прот}})/2, \quad (21.137)$$

где $\Delta t_{\text{прям}}$ и $\Delta t_{\text{прот}}$ — средние температурные напоры при прямотоке и противотоке.

Расчет среднего потенциала переноса теплоты и массы по приведенным выше уравнениям не вызывает затруднений, если известны законы изменения температуры и давления паров на поверхности испарения. Температуру и влагосодержание сушильного агента можно найти с помощью уравнения (21.53) на H - x -диаграмме.

Трудности возникают при определении давления паров жидкости у поверхности в период падающей скорости сушки, так как эта величина начинает зависеть не только от температуры, но и от влажности материала: $p_m = f(w, \theta)$. При небольшом изменении температуры материала давление паров может измениться значительно и стать соизмеримым с величиной давления паров в сушильном агенте.

Отметим одно важное обстоятельство. Абсолютное изменение температуры материала, как правило, невелико по сравнению с температурой сушильного агента и соответственно по отношению к среднему температурному напору. Поэтому расчет сушильных процессов по уравнениям теплообмена с соответствующими поправками будет более прост и точен по сравнению с расчетами по массообменным уравнениям.

Для сушильных установок, в которых реализуется прямоток, в приближенных инженерных расчетах можно допустить линейную зависимость температуры материала от его влагосодержания (рис. 21-12). При этом принимают, что при равновесном влагосодержании температура материала равна температуре газовой фазы, выходящей из сушилки, т. е.

$$\theta = t_m + [(t_2 - t_m)/(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)](w_{\text{кр}}^0 - w_2^0). \quad (21.138)$$

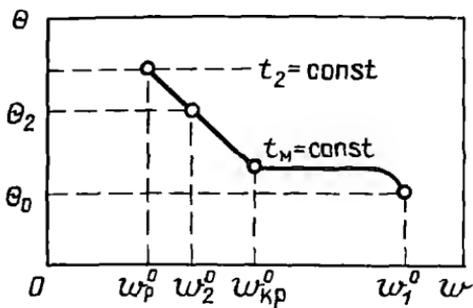
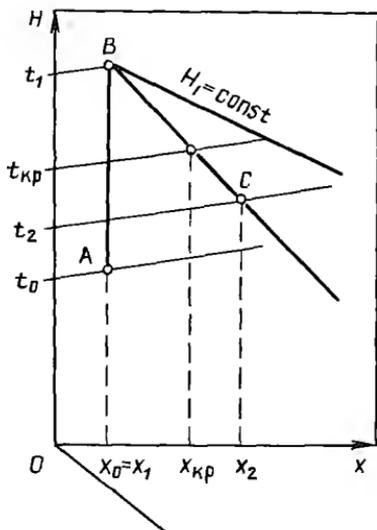


Рис. 21-12. Зависимость температуры материала θ от его влагосодержания w

Рис. 21-13. Определение по диаграмме $H-x$ температуры сушильного агента, соответствующей критическому влагосодержанию $x_{кр}$



Тогда в периоде постоянной скорости сушки ($w_1^0 - w_{кр}^0$) для расчета $\Delta t_{ср}$ используют уравнение (21.133), а в период падающей скорости ($w_{кр}^0 - w_p^0$) — соотношение (21.138).

При небольших значениях критерия Vi можно принимать $w_{кр}^0 = w_{г}^0$ (гигроскопическое влагосодержание материала). При этом коэффициенты тепло- и массообмена определяют из соответствующих критериальных уравнений (как правило, конкретных для каждого типа сушки), полученных опытным путем при исследовании процесса сушки на модельных или промышленных установках.

Таким образом, зная величины Π , $\Delta t_{ср}$, a и ΣQ , по уравнению $F = (Q_{исп} + Q_m) / (a \Delta t)$ рассчитывают поверхность испарения F .

Для сушилок с известной и легко регулируемой длительностью сушки (ленточные, туннельные, камерные) поверхность теплообмена материала следует определять раздельно для первого периода F^I и для второго F^{II} , т. е.

$$F = F^I + F^{II}.$$

В этом случае необходимо знать величину критического влагосодержания материала или гигроскопическую влажность. По величине $w_{кр}^0$ находят влагосодержание сушильного агента в начале второго периода:

$$x_{кр} = x_2 - (G_c/L)(w_{кр}^0 - w_2^0). \quad (21.138a)$$

Зная $x_{кр}$, из построения процесса сушки на $H-x$ -диаграмме определяют температуру сушильного агента $t_{кр}$ и давление паров p_r , как показано на рис. 21-13. Тогда при определении F^I по уравнению (21.131) величину $\Delta t_{ср}$ необходимо рассчитывать, принимая $\theta_2 = t_m$, $t_2 = t_{кр}$ (для прямотока) и $t_{кр} = t_1$ (для противотока). Для периода падающей скорости сушки принимают $\theta_1 = t_m$, $t_1 = t_{кр}$ (для прямотока) и $t_2 = t_{кр}$ (для противотока).

Если коэффициенты тепло- и массообмена определялись при переменных режимах реального процесса сушки (для первого и второго периодов) в установках непрерывного действия, то поверхность испарения можно рассчитывать по уравнениям (21.131) и (21.132). Но в этом случае усредненное значение потенциала переноса теплоты приближенно можно принять по соотношению

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_{cp}^I Q^I + \Delta t_{cp}^{II} Q^{II}) / (Q^I + Q^{II}), \quad (21.139)$$

где Q^I и Q^{II} — количества теплоты, переданной материалу в периодах соответственно постоянной и падающей скоростей сушки.

В принципе метод расчета необходимо выбирать в зависимости от способа обработки опытных данных. При сушке высоковлажных материалов можно принимать $Q = Q_{исп}$ (т.е. $Q_m \approx 0$), тогда количество подведенной к материалу теплоты определится по формуле

$$Q = Q_{исп} = r\beta_p(p_m - p_r)F. \quad (21.140)$$

Если общее давление в сушилке изменяется мало, то движущую силу можно выразить через влагосодержание газовой фазы:

$$M = \beta_x(x_m - x)F, \quad (21.141)$$

где x_m — влагосодержание у поверхности материала; x — то же, в ядре газовой фазы

В случае комбинированного подвода теплоты (конвекцией, излучением и теплопроводностью)

$$Q_{исп} = r\beta_x\Pi(x_m - x)F = \alpha_x(t - \theta)F + \alpha_m(t - \theta)F + (\lambda/\delta)(t_m - \theta)F,$$

где β_x — коэффициент массоотдачи в газовой фазе, отнесенный к разности влагосодержаний; α_x и α_m — коэффициенты теплоотдачи соответственно конвекцией и излучением; λ — коэффициент теплопроводности материала; δ — толщина слоя материала; t_m — температура греющей поверхности.

Из балансовых уравнений можно определить поверхность тепло- и массообмена при переменных режимах, которые встречаются в реальных сушилках. Эти уравнения были решены при допущениях (достаточно грубых), что градиенты влажности и температуры внутри тела равны нулю, а теплофизические свойства сушильного агента и тела постоянны.

Пусть имеется прямоточная сушилка (рис. 21-14), в которой высушиваемый материал (на тележках) и воздух движутся прямо-точно с известными начальными (x_1, t_1, w_1) и конечными (x_2, t_2, w_2) параметрами. Кроме того, заданы расход абсолютно сухого газа L , расход влажного G_1 и высушенного G_2 материала, температура мокрого термометра t_m и критическое влагосодержание материала $w_{кр}^0$. При этом количество сухого воздуха, проходящего через сушилку, не меняется ($L = const$).

Значение влагосодержания газа $x_{кр}$, соответствующее критическому влагосодержанию материала, определяется по уравнению

$$x_{кр} = x_1 + (G_c/L)(w_1^0 - w_{кр}^0). \quad (21.142)$$

Для периода постоянной скорости сушки можно записать

$$dM = \beta_x\Pi(x_m - x)dF^I. \quad (21.143)$$

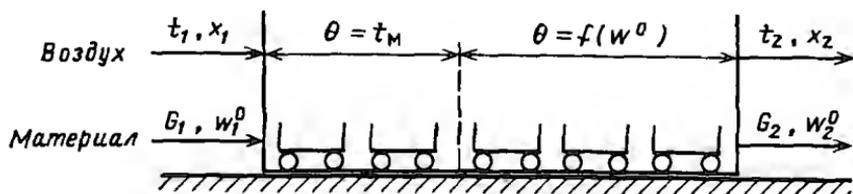


Рис. 21-14. Схема распределения параметров в прямоточной сушилке

С другой стороны, количество испаряемой влаги можно выразить через расход сушильного агента и изменение его влагосодержания:

$$dM = Ldx, \quad (21.144)$$

тогда соотношение (21.143) примет вид [с учетом (21.144)]

$$F^I = [L/(\Pi\beta_x)] \int_{x_1}^{x_{\text{кр}}} dx/(x_m - x). \quad (21.145)$$

Заменяя $x_{\text{кр}}$ по соотношению (21.142), после интегрирования получим (при выводе принималось $x_m = \text{const}$)

$$F^I = \frac{L}{\Pi\beta_x} \ln \frac{1}{1 - (G_c/L)[(w_1^0 - w_{\text{кр}}^0)(x_m - x_1)]}. \quad (21.146)$$

Для периода падающей скорости сушки принимают, что интенсивность процесса является линейной функцией влажности тела (см. разд. 21.9):

$$dW/(F_q dt) = - [m/(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)] \Delta w^0, \quad (21.147)$$

где F_q — поверхность материала, проходящего через сушилку в единицу времени (так называемая часовая поверхность материала), $\text{м}^2/\text{ч}$; m — интенсивность сушки в период постоянной скорости, причем $m = \Pi\beta_x(x_m - x)$; w_p^0 — равновесное влагосодержание материала.

Количество испаряющейся влаги $dW = Ldx \approx G_c \Delta w^0$, а элементарная поверхность $dF = F_q dt$.

Подставляя последние соотношения в уравнения (21.147), получим

$$Ldx/dF = - [m/(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)] \Delta w^0. \quad (21.148)$$

Член Δw^0 можно заменить так:

$$\Delta w^0 = w_2^0 + (L/G_c)(x - x_1).$$

Тогда после разделения переменных и интегрирования получим

$$F^{\text{II}} = \frac{L(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)}{\Pi\beta_x} \int_{x_{\text{кр}}}^{x_2} \frac{dx}{(x_m - x)[w_2^0 + (L/G_c)(x - x_1)]}.$$

Принимая $x_{\text{кр}}$ по уравнению (21.138a) и найдя из него $w_{\text{кр}}^0 = w_2^0 + L(x_2 - x_{\text{кр}})/G_c$, после интегрирования получим

$$F^{\text{II}} = \frac{L}{\text{П}\beta_x} \left[\frac{1}{\frac{w_2^0}{w_{\text{кр}}^0} - \frac{L x_{\text{м}} - x_1}{G_c}} \right] \ln \frac{w_2^0}{w_{\text{кр}}^0} \left[\frac{1 - \frac{G_c w_1^0 - w_{\text{кр}}^0}{L x_{\text{кр}} - x_1}}{1 - \frac{G_c w_1^0 - w_2^0}{L x_{\text{кр}} - x_1}} \right]. \quad (21.149)$$

Если процесс сушки рассчитывать через теплообмен, то для определения поверхности теплообмена при переменных условиях сушки в условиях прямотока будем иметь следующие соотношения: в периоде постоянной скорости сушки ($dw^0/dt = \text{const}$, $w_2^0 \geq w_{\text{кр}}^0$):

$$F^{\text{I}} = \frac{c_{c,r} L}{\text{Па}} \ln \frac{1}{1 - (G_c/L)(w_1^0 - w_2^0)/(t_1 - t_2)r/c_{c,r}}; \quad (21.150)$$

в периоде падающей скорости сушки ($w_2^0 < w_{\text{кр}}^0$):

$$F^{\text{II}} = \frac{c_{c,r} L}{\text{Па}} \left[\frac{1}{\frac{w_1^0}{w_{\text{кр}}^0} - \frac{L t_1 - t_2 c_{c,r}}{G_c}} \right] \ln \left[\frac{1 - \frac{G_c w_1^0 - w_{\text{кр}}^0 r}{L t_1 - t_2 c_{c,r}}}{1 - \frac{G_c w_1^0 - w_2^0 r}{L t_1 - t_2 c_{c,r}}} \right]. \quad (21.151)$$

Для противоточного движения материала и сушильного агента: в периоде постоянной скорости сушки ($dw^0/dt = \text{const}$):

$$F^{\text{I}} = \frac{c_{c,r} L}{\text{Па}} \ln \left[\frac{1 - \frac{G_c w_{\text{кр}}^0 - w_2^0 r}{L t_1 - t_{\text{м}} c_{c,r}}}{1 - \frac{G_c w_1^0 - w_2^0 r}{L t_1 - t_{\text{м}} c_{c,r}}} \right]; \quad (21.152)$$

в периоде падающей скорости сушки:

$$F^{\text{II}} = \frac{c_{c,r} L}{\text{Па}} \left[\frac{1}{\frac{w_2^0}{w_{\text{кр}}^0} + \frac{L t_1 - t_2 c_{c,r}}{G_c}} \right] \times \ln \frac{w_2^0}{w_{\text{кр}}^0} \left[\frac{1}{1 - \frac{G_c w_{\text{кр}}^0 - w_2^0 r}{L t_1 - t_2 c_{c,r}}} \right], \quad (21.153)$$

где G_c — массовый расход абсолютно сухого тела; r — теплота парообразования жидкости; $c_{c,r}$ — теплоемкость абсолютно сухого газа.

Если материал высушивается в течение двух периодов, принимают суммарную поверхность $F^{\text{I}} + F^{\text{II}}$.

Расчет для материалов с большим внутренним сопротивлением переносу теплоты и массы. В процессе сушки грубодисперсных материалов с большим внутренним сопротивлением переносу теплоты и массы (малые коэффициенты температуропроводности и диффузии) и с высокой интенсивностью внешнего тепло- и массообмена (большие значения критерия Био) наиболее рационально рассчитывать сушильные установки, определяя продолжительность сушки по соответствующим соотношениям (см. методы расчета, основанные на кинетике сушки). В этом случае процесс, как правило, протекает в периоде падающей скорости сушки (первый период рассчитывают по методике, описанной выше).

По методике А. В. Лыкова принимают линейную зависимость скорости сушки (dw^0/dt) от влагосодержания w^0 , т. е. кривая сушки представляет собой экспоненту.

Если кривую сушки построить в полулогарифмических координатах $\ln(w^0 - w_p) - \tau$, получим прямую линию. Тогда зависимость между скоростью сушки и влагосодержанием будет иметь вид

$$d[\ln(w^0 - w_p^0)]/d\tau = -k = \text{const}, \quad (21.154)$$

где k — коэффициент сушки, численно равный тангенсу угла наклона прямой:

$$k = [\ln(w_1^0 - w_p^0) - \ln(w_2^0 - w_p^0)]/(\tau_2 - \tau_1),$$

где w_1^0 и w_2^0 — влагосодержания тела соответственно для времени τ_1 и τ_2 .

Экспериментально установлено, что коэффициент сушки k прямо пропорционален скорости сушки в первом периоде [см. уравнение (21.101)]. Тогда из соотношения (21.154) имеем

$$-dw^0/d\tau = \kappa N (w^0 - w_p^0),$$

т. е. скорость сушки прямо пропорциональна количеству удаляемой из тела влаги $(w^0 - w_p^0)$. При этом в первом приближении можно принимать (доказано экспериментально): $\kappa = 1,8/w_1^0$.

Длительность сушки в период падающей скорости сушки

$$\tau^{\text{II}} = -\kappa N \int_0^{w_2^0} dw/(w^0 - w_p^0). \quad (21.155)$$

После интегрирования получим

$$\tau^{\text{II}} = [1/(\kappa N)] \ln[(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)/(w_2^0 - w_p^0)]. \quad (21.156)$$

Если сушка протекает в периодах постоянной и падающей скоростей, то общая длительность процесса

$$\tau = \tau^{\text{I}} + \tau^{\text{II}} = [(w_1^0 - w_{\text{кр}}^0)/N^{\text{I}}] + [1/(\kappa N^{\text{II}})] \ln[(w_{\text{кр}}^0 - w_p^0)/(w_2^0 - w_p^0)], \quad (21.157)$$

где N^{I} и N^{II} — постоянная скорость сушки для первого и второго периодов.

Для прямого тока материала и сушильного агента имеем

$$N^{\text{I}} = \frac{\text{Па} \frac{t_1 - t_{\text{кр}}}{\ln[(t_1 - t_{\text{м}})/(t_{\text{кр}} - t_{\text{м}})]}}{r \rho_c R_V}, \quad N^{\text{II}} = \frac{\text{Па} \frac{t_{\text{кр}} - t_2}{\ln[(t_{\text{кр}} - t_{\text{м}})/(t_2 - t_{\text{м}})]}}{r \rho_c R_V},$$

где $t_{\text{кр}}$ — температура сушильного агента, соответствующая критическому влагосодержанию газа и определяемая с помощью H - x -диаграммы (см. рис. 21-13); ρ_c — плотность абсолютно сухого тела; R_V — отношение объема тела к его поверхности.

Если коэффициенты сушки определялись из опытов на промышленных установках с переменным режимом сушки, то можно принять $N^{\text{I}} \approx N^{\text{II}}$ и найти эту величину по средним температурам:

$$N \approx N^{\text{I}} = N^{\text{II}} = \text{Па} \Delta t_{\text{ср}} / (r \rho_c R_V),$$

где $\Delta t_{\text{ср}}$ определяют по уравнению (21.133а).

Тогда общая длительность сушки

$$\tau = \frac{1}{N} [w_1^0 - w_2^0 + A \int_0^{w_{\text{кр}}^0} \frac{dw}{(w_2^0 - w_p^0)^n} + B(w_{\text{кр}}^0 - w_2^0)], \quad (21.158)$$

где A , B , n — константы, определяемые экспериментально для данного материала и метода сушки.

Зная длительность сушки

$$\tau = F/F_{\text{ч}} \approx G_{\text{м}}/[0,5(G_1 + G_2)],$$

из уравнения (21.124) определяют поверхность тепло- и массообмена F и заполнение сушилки $G_{\text{м}}$, а затем – габариты сушильной камеры.

21.13. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ СУШИЛОК

Конструкции сушилок разнообразны и классифицируются по ряду признаков:

по способу организации процесса (периодические и непрерывные);

по направлению движения теплоносителя относительно материала (прямоточные, противоточные, с перекрестным током);

по величине давления в рабочем пространстве (атмосферные, вакуумные, под избыточным давлением);

по виду используемого теплоносителя (воздушные, на дымовых или инертных газах, на насыщенном или перегретом паре, на жидких теплоносителях);

по способу подвода теплоты (конвективные, контактные, радиационные, с нагревом токами высокой частоты, с акустическим или ультразвуковым нагреванием);

по виду высушиваемого материала и т. д.

Наличие большого числа признаков затрудняет общую классификацию сушилок. Поэтому ограничимся рассмотрением групп сушилок, которые находят применение в химической технологии. Ниже будут рассмотрены конструкции сушилок, которые объединены по способу подвода теплоты и состоянию слоя высушиваемого материала.

21.13.1. Конвективные сушилки

Сушилки с неподвижным или движущимся плотным слоем материала. Камерные сушилки (рис. 21-15) представляют собой герметичные камеры, внутри которых высушиваемый материал в зависимости от его вида располагается на сетках, противнях, шестах, зажимах и других приспособлениях.

Камеры изготовляют из дерева, кирпича, бетона, металла и иных материалов, выбор которых обусловлен их размерами, температурным режимом процесса, а в ряде случаев также свойствами высушиваемого материала. Объем и размеры камеры определяются продолжительностью сушки и производительностью аппарата. Для ускорения загрузки и выгрузки материала противни или сетки для его укладки размещают часто на вагонетках.

Свежий воздух с помощью вентилятора 3 через калорифер 2 подают в пространство камеры, внутри которой находятся полки 1 с высушиваемым материалом. Заслонки 5, 6 служат для регулирования расходов рециркулирующего и отработанного воздуха

К достоинствам камерных сушилок относится прежде всего простота их устройства, но они обладают рядом существенных

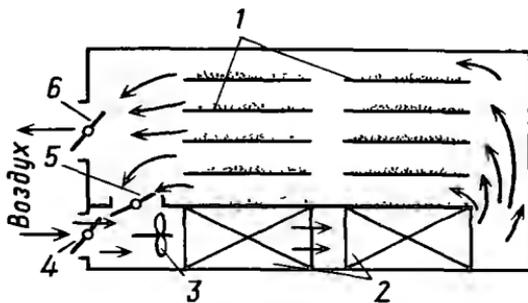


Рис. 21-15. Камерная сушилка:

1 – полки для загрузки высушиваемого материала; 2 – калорифер; 3 – вентилятор; 4 – заслонка для регулирования расхода свежего воздуха; 5, 6 – заслонки (шиберы) для регулирования расходов рециркулирующего и отработанного воздуха

недостатков: периодичность действия, большая затрата ручного труда на загрузку и выгрузку материала, низкая производительность и неравномерность высушивания из-за наличия неподвижного толстого слоя материала и т. д. Как правило, их применяют для сушки сравнительно небольших количеств материала и при достаточно большой продолжительности процесса.

Туннельные сушилки (рис. 21-16) – аппараты непрерывного действия, представляющие собой длинные камеры.

Внутри камеры по рельсам медленно перемещается ряд вагонеток 1, загруженных высушиваемым материалом. Поток нагретого воздуха, нагнетаемый вентилятором 2 через калорифер 3, проходит вдоль камеры, омывая высушиваемый материал (в данном случае противотоком) и испаряя влагу. Торцы камеры закрываются плотно прилегающими дверями-шлюзами 4, периодически открываемыми для удаления с одного конца вагонетки с высушенным материалом и загрузки с другого конца вагонетки с влажным материалом.

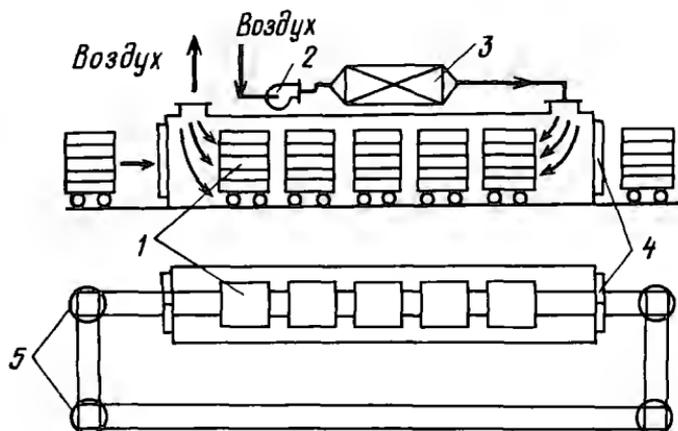


Рис. 21-16. Туннельная сушилка:

1 – вагонетки; 2 – вентилятор; 3 – калорифер; 4 – герметичные двери; 5 – поворотные круги

Туннельные сушилки обычно используют для сушки большого числа штучных материалов, например керамических изделий. По интенсивности процесса они мало отличаются от камерных и им присущи основные недостатки последних (длительная и неравномерная сушка, ручное обслуживание).

Ручная укладка высушиваемого материала на полки вагонеток и выгрузка из них высушенного материала требуют большой затраты ручного труда. Для ликвидации этого недостатка при сушке сыпучих материалов вагонетки можно заменять пластинчатыми, ленточными или ковшовыми транспортерами, допускающими непрерывную подачу влажного и удаление высушенного материала с помощью механических питателей. В этом случае выгоднее, однако, заменить туннель короткой камерой, в которой друг над другом (с небольшим смещением по длине) расположено несколько ленточных, пластинчатых или ковшовых транспортеров. Высушиваемый материал непрерывно поступает на верхнюю ленту, пройдя которую, он ссыпается на вторую ленту, и так далее до выхода из аппарата. Нагретый поток воздуха омывает высушиваемый материал в прямоотке или противотке.

Общий недостаток камерных и туннельных сушилок состоит в плохом перемешивании высушиваемых материалов, обуславливающей неравномерность их сушки.

Ленточные сушилки (рис. 21-17) предназначены для сушки сыпучих (зернистых, гранулированных, крупнодисперсных) и волокнистых материалов, а также готовых изделий и полуфабрикатов. Для тонкодисперсных пылящих материалов ленточные сушилки не используются, так как пыль трудно удерживается на ленте и оседает на калориферах, при этом пыль органических веществ может обугливаться и даже возгораться. Ленточные сушилки особенно целесообразны для сушки формованных изделий и гранулированных катализаторов, когда не допускается расслоение или повреждение формы.

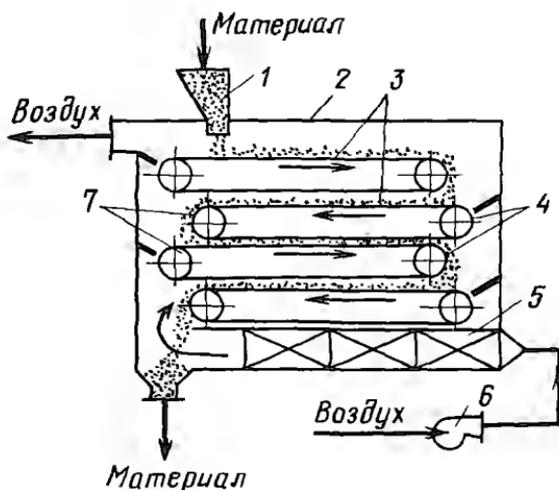


Рис. 21-17. Многоярусная ленточная сушилка:

1 — питатель; 2 — сушильная камера; 3 — ленточные транспортеры; 4 — ведущие барабаны; 5 — калорифер; 6 — вентилятор; 7 — ведомые барабаны

В этих сушилках сушка производится непрерывно при атмосферном давлении. В камере 2 многокорпусной сушилки слой высушиваемого материала движется на бесконечных лентах (транспортерах) 3, натянутых между ведущими 4 и ведомыми 7 барабанами. При пересыпании материала с ленты на ленту увеличивается поверхность его соприкосновения с сушильным агентом, что способствует возрастанию скорости сушки. Ленточные сушилки работают непрерывно с рециркуляцией газа и без нее; в некоторых конструкциях предусмотрен внутренний многократный подогрев газообразного теплоносителя, в качестве которого используют топочные газы, воздух, а иногда — перегретый пар.

Наряду с сушкой в сушилках этого типа можно проводить прокаливание и охлаждение материалов, причем такие установки отличаются от обычных только числом ярусов транспортера. Конструкция ленточного транспортера обусловлена свойствами высушиваемого материала. Транспортёры могут выполняться в виде металлической плетеной сетки, перфорированной штампованной или пластинчатой ленты, отдельных прямоугольных лотков с укрепленной в них сеткой. Все сушилки этого типа работают с продувкой слоя движущегося материала потоком теплоносителя.

В ленточных сушилках легко осуществляются проток, противоток и смешанная схема движения теплоносителя и продукта. Сушилки с одним транспортером обычно делают многозонными в направлении движения материала. Для более равномерной сушки газообразный теплоноситель сначала подают под ленту и пропускают через слой материала, а затем пропускают над слоем. Зоны сушки могут различаться не только направлением газового потока, но и температурой, влажностью, скоростью прохождения газа через слой. В зоне влажного материала применяют большие скорости газового потока, чем в зоне сухого продукта.

В многоленточных сушилках газовый поток используют многократно, пропуская его снизу вверх последовательно через несколько транспортеров с материалом. Перед каждым слоем его подогревают в калориферах, установленных между лентами. В некоторых случаях под каждую ленту подают добавочный свежий теплоноситель. С целью более равномерной сушки в некоторых конструкциях ленточных сушилок для перемешивания и выравнивания слоя материала над лентой помещают специальные ворошители.

Основными недостатками сушилок этого типа являются громоздкость, сложность обслуживания, небольшая удельная производительность (с 1 м^2 поверхности ленты).

Петлевые сушилки (рис. 21-18) непрерывного действия предназначены, например, для сушки пастообразных материалов при атмосферном давлении.

В петлевой сушилке питатель 1 подает материал на бесконечную гибкую сетчатую ленту 3, которая проходит между обогреваемыми паром вальцами 2, вдавливающими пасту внутрь ячеек ленты. Лента с впрессованным материалом поступает в сушильную камеру, где образует петли. Это достигается с помощью шарнирно соединенных звеньев ленты и расположенных на ней через определенные промежутки поперечных планок, опирающихся на цепной конвейер 4. При помощи направляющего ролика лента отводится к автоматическому ударному устройству 5, посредством которого высушенный материал сбрасывается в бункер 6, снабженный разгрузочным шнеком. Сушильный агент движется поперек ленты.

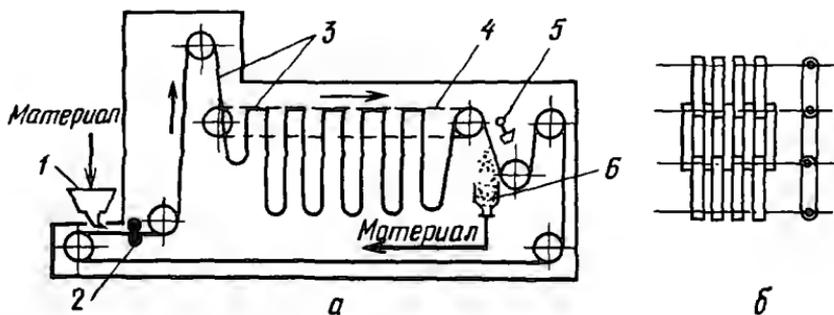


Рис. 21-18. Петлевая сушилка (а) и элемент сетчатой ленты (б):

1—питатель влажного материала; 2—обогреваемые валки для вдавливания материала в сетку; 3—бесконечная сетчатая лента; 4—цепной конвейер для передвижения петель сетчатой ленты; 5—ударный механизм; 6—бункер со шнеком

В петлевых сушилках сушка производится в слое небольшой толщины (равной толщине звеньев ленты, составляющей 5–20 мм) при двустороннем омывании ленты горячим воздухом и прогреве запрессованного материала металлическим каркасом (сеткой), нагретым вальцами. Это обеспечивает бóльшую скорость сушки по сравнению с камерными сушилками. Следует отметить, что петлевые сушилки отличаются сложностью конструкции и требуют значительных эксплуатационных расходов.

Конвективные сушилки с перемешиванием слоя материала. Барабанные сушилки (рис. 21-19) широко применяют для непрерывной сушки, как правило при атмосферном давлении, кусковых, зернистых и сыпучих материалов (минеральных солей, фосфоритов и др.).

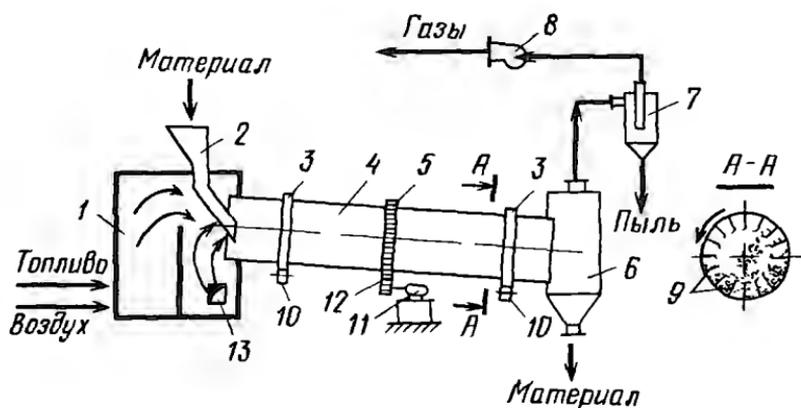


Рис. 21-19. Барабанная сушилка.

1—топка, 2—питатель, 3—бадажи; 4—барабан; 5—зубчатый венец, 6—разгрузочная камера, 7—циклон; 8—вентилятор; 9—подъемно-попастная насадка, 10—опорные ролики; 11—электродвигатель, 12—шестеренчатая передача, 13—окно для подачи вторичного воздуха

Барабанная сушилка имеет цилиндрический сварной барабан 4, установленный с небольшим наклоном к горизонту ($2-7^\circ$) и опирающийся с помощью бандажей 3 на ролики 10. Барабан приводится во вращение электродвигателем 11 через зубчатую передачу с помощью венца 5. Частота вращения барабана обычно не превышает $5-8 \text{ мин}^{-1}$. Материал подается в барабан питателем 2 и поступает на внутреннюю насадку 9, расположенную вдоль почти всей длины барабана. Насадка, тип которой определяется свойствами высушиваемого материала, обеспечивает равномерное распределение и хорошее перемешивание материала по сечению барабана, а также его тесный контакт с сушильным агентом при пересыпании.

Газовая фаза и материал часто движутся прямоютоком, что помогает избежать перегрева материала, так как в этом случае наиболее горячие газы соприкасаются с материалом, имеющим наибольшую влажность.

Чтобы избежать усиленного уноса пыли с сушильным агентом, последний просасывается через барабан вентилятором 8 со средней скоростью, не превышающей $2-3 \text{ м/с}$. Перед выбросом в атмосферу отработанные газы очищаются от образовавшейся пыли в циклоне 7. На концах барабана устанавливаются уплотнительные устройства, затрудняющие утечку сушильного агента.

У разгрузочного конца барабана имеется подпорное устройство в виде сплошного кольца. Назначение этого кольца — поддерживать определенную степень заполнения барабана материалом; как правило, степень заполнения не превышает 20%. Время пребывания обычно регулируется скоростью вращения барабана и реже — изменением угла его наклона. Высушенный материал удаляется через разгрузочную камеру 6. Следует отметить, что эта камера соответствующим образом герметизируется для предотвращения поступления в барабан воздуха извне. Подсосы воздуха привели бы к бесполезному увеличению производительности и энергии, потребляемой вентилятором.

Устройством внутренней насадки барабана (рис. 21-20) зависит от размера кусков и свойств высушиваемого материала. Подъемно-лопастная насадка (а) используется для сушки крупнокусковых и склонных к налипанию материалов, секторная (б) — для малосыпучих и крупнокусковых материалов с большой плотностью. Для мелкокусковых сильно сыпучих материалов широко применяются распределительные насадки (в, г). Сушка тонкоизмельченных, пылящих материалов производится в барабанных сушилках, имеющих перевалочную насадку (д) с закрытыми ячейками. Иногда используют комбинацию насадок, например подъемно-лопастную (в передней части аппарата) и распределительную.

Барабанные сушилки имеют диаметр от 1 до 3,5 м, причем барабаны диаметром до 2,8 м могут быть различной длины (отношение длины к диаметру барабана колеблется от 4 до 8), а барабаны диаметром 2,8, 3,0 и 3,5 м выпускаются только одной длины — соответственно 14, 20 и 27 м.

Применяют также барабанные вакуумные сушилки, которые работают, как правило, периодически. Их используют для сушки термочувствительных материалов от воды и органических растворителей, а также для сушки токсичных материалов. В зависимости от свойств материала и требований к готовой продукции приме-

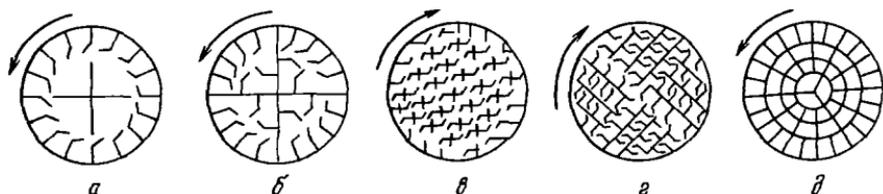


Рис. 21-20. Типы насадок барабанных сушилок:

а — подъемно-лопастная; б — секторная, в, г — распределительные; д — перевалочная

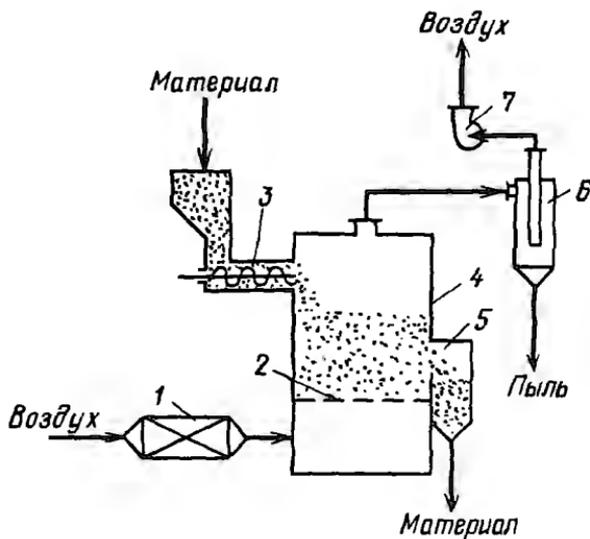


Рис. 21-21. Сушилка с одноступенчатым аппаратом кипящего слоя:

1 – калорифер; 2 – распределительная решетка; 3 – шнековый питатель; 4 – корпус сушилки; 5 – разгрузочное устройство; 6 – циклон; 7 – вентилятор

няют сушилки среднего (остаточное давление 3–13 кПа) или глубокого (остаточное давление до 133 Па) вакуума. Вакуумные барабанные сушилки применяют в основном в производстве ядохимикатов, гербицидов, некоторых полимерных материалов, а также в медицинской, пищевой и фармацевтической промышленности.

Конвективные сушилки со взвешенным слоем материала. Сушилки с псевдооживленным (кипящим) слоем (рис. 21-21) получили широкое распространение благодаря следующим специфическим особенностям: во-первых, этим методом можно высушивать зернистые, сыпучие, пастообразные и жидкие материалы; во-вторых, процесс протекает очень интенсивно в силу значительного увеличения поверхности контакта между частицами материала и сушильным агентом. Объемный коэффициент теплообмена, отнесенный к слою материала, равен примерно $5-10 \text{ кВт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, в то время как для барабанных сушилок он составляет на весь объем не более $0,5 \text{ кВт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$.

В установках с псевдооживленным слоем можно одновременно проводить несколько процессов: сушку и обжиг, сушку и классификацию частиц по размерам, сушку и гранулирование и т. д. Однако эти сушилки имеют и недостатки: повышенный расход электроэнергии (а в некоторых случаях и топлива), невысокая интенсивность процесса при сушке тонкодисперсных продуктов, значительное истирание частиц материала и, как следствие, образование большого количества пыли и др.

Сушильные установки с псевдооживленным слоем чрезвычайно разнообразны как по конструкции, так и по гидродинамическим

и тепловым режимам работы, однако их можно классифицировать следующим образом:

по числу зон — однокамерные и многокамерные;

по характеру движения материала — с направленным и ненаправленным движением от места загрузки материала к месту его выгрузки;

по использованию теплоносителя — однократное и многократное;

по конфигурации сушильной камеры — круглые, прямоугольные и т. д.

Сушилки с псевдооживленным слоем в настоящее время успешно применяют в химической технологии для сушки минеральных и органических солей, материалов, подверженных комкованию, например сульфата аммония, поливинилхлорида, полиэтилена и некоторых других полимеров, а также пастообразных материалов (пигментов, анилиновых красителей), растворов, расплавов и суспензий. Наиболее распространены однокамерные сушилки непрерывного действия (рис. 21-21).

Высушиваемый материал поступает из шнекового питателя 3 в слой материала, «кипящего» на газораспределительной решетке 2 в камере сушилки 4. Сушильный агент — воздух, подогреваемый в калорифере 1, проходит с заданной скоростью через отверстия распределительной решетки 2 и поддерживает на ней материал во взвешенном состоянии. Высушенный материал удаляют через разгрузочное устройство 5. Отработанные газы очищают от образующейся пыли в циклоне 6.

В сушилках этого типа с цилиндрическим корпусом наблюдается значительная неравномерность сушки, обусловленная тем, что при интенсивном перемешивании в свое время пребывания отдельных частиц существенно отличается от его среднего значения. Поэтому применяют сушилки с расширяющимся кверху сечением, например конические. Скорость газа в нижней части камеры должна превышать скорость осаждения самых крупных частиц, а кверху — быть меньше скорости осаждения самых мелких частиц. При такой форме камеры достигается более организованная циркуляция твердых частиц, которые поднимаются в центре и опускаются (в виде менее разреженной фазы) у периферии аппарата. Благодаря снижению скорости газов по мере их подъема улучшается распределение частиц по крупности и уменьшается унос пыли. Это, в свою очередь, повышает равномерность нагрева (более мелкие частицы, поднимающиеся выше, находятся в области более низких температур) и позволяет уменьшить высоту камеры.

Многокамерные сушилки состоят из двух и более камер, через которые последовательно движется высушиваемый материал. Камеры располагаются либо рядом, либо одна над другой. Сушилки этого типа более сложны по конструкции (и соответственно в эксплуатации), чем однокамерные, требуют больших удельных расходов сушильного агента и электроэнергии. Кроме того, процесс в них труднее поддается автоматизации. Применение многокамерных сушилок целесообразно лишь для материалов со значительным сопротивлением внутренней диффузии влаги, требующих длительной сушки, а также для материалов, нуждающихся в регулировании температурного режима (во избежание перегрева). В них удобно совмещать процессы сушки и охлаждения материала.

Для материалов, малочувствительных к нагреву, применяют двух- и трехсекционные ступенчато-противоточные сушилки с псевдооживленным слоем (рис. 21-22). За счет противотока материала

Рис. 21-22. Многоступенчатая противоточная сушилка с дополнительным подводом теплоты:

1 — распределительная решетка; 2 — корпус; 3 — переточная труба; 4 — затворы; 5 — змеевики

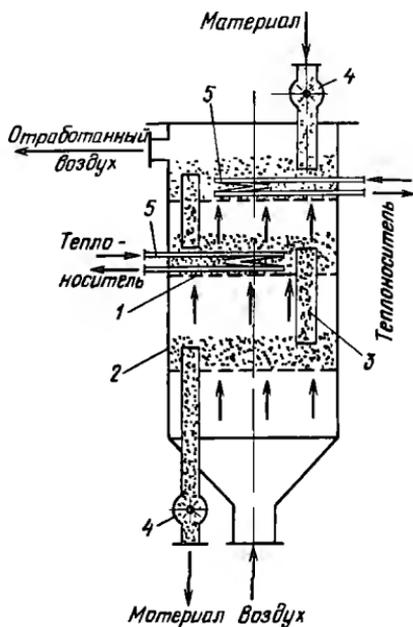
и сушильного агента достигается более высокая степень насыщения газа влагой, но высушенный материал соприкасается с наиболее горячим теплоносителем. Для регулирования температуры нагрева в слой материала в секциях иногда помещают змеевики 5. В таких сушилках выгрузка высушенного материала (и переход с одной ступени на другую) производится над слоем через специальные переточные трубы 3.

Чтобы избежать чрезмерного увеличения гидравлического сопротивления, высоту псевдооживленного слоя в сушилках непрерывного действия поддерживают в пределах 400–700 мм (в зависимости от свойств высушиваемого материала).

Для сушки небольших количеств различных продуктов применяют периодически действующие сушилки с псевдооживленным слоем. В этих аппаратах эффективно используют подачу сушильного агента импульсами, вызывающими кратковременное псевдооживление материала. Таким способом удастся достичь равномерной сушки материалов, имеющих тенденцию к слипанию, и кристаллических материалов без значительного истирания их частиц.

С помощью сушилок с псевдооживленным слоем при рациональном аппаратном оформлении процесса достигается экономичная сушка. Поэтому при сушке некоторых продуктов (например, солей) сушилки с псевдооживленным слоем вытесняют барабанные и менее эффективные сушилки других типов.

Распылительные сушилки (рис. 21-23) используют для сушки жидких и пастообразных материалов. В них материал диспергируют специальными устройствами и высушивают в потоке газообразного теплоносителя. Время пребывания материала в зоне сушки весьма мало, а высокая степень диспергирования и, как следствие, большая интенсивность испарения влаги обеспечивают быстрое высушивание. Поэтому в распылительных сушилках можно использовать теплоноситель с высокой температурой. Высушенный продукт получается равномерного дисперсного состава, сыпучим и мелкодисперсным. Возможно совместное распыление и од-



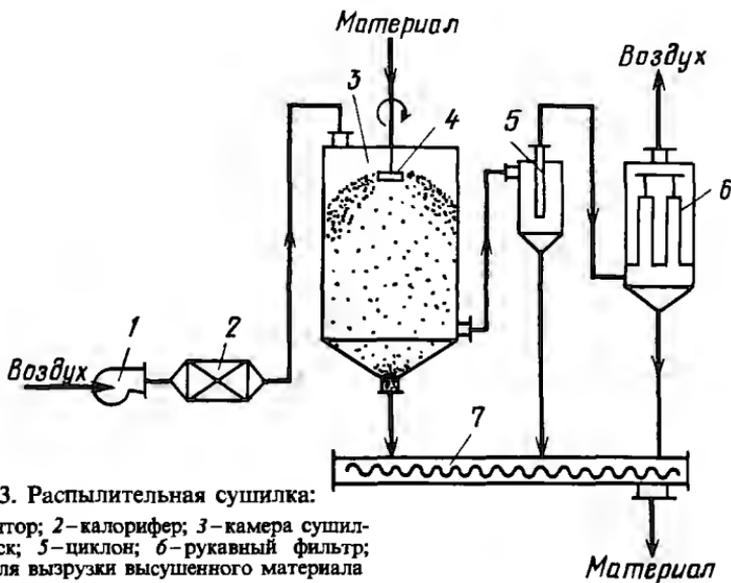


Рис. 21-23. Распылительная сушилка:

1—вентилятор; 2—калорифер; 3—камера сушилки; 4—диск; 5—циклон; 6—рукавный фильтр; 7—шнек для выгрузки высушенного материала

новременное смешение двух и более компонентов. Недостатками распылительных сушилок являются большие габаритные размеры и повышенный расход энергии.

Распыление материала обеспечивается механическими и пневматическими форсунками, а также с помощью центробежных дисков, частота вращения которых составляет $4000-20\,000\text{ мин}^{-1}$; при этом окружная скорость на периферии диска находится в интервале $100-160\text{ м/с}$.

В распылительной сушилке материал подается в камеру 3 с помощью диска 4 (или через форсунку). Сушильный агент движется параллельным током с материалом. Мелкие твердые частицы высушенного материала (размером до нескольких микрон) осаждаются на дно камеры и отводятся шнеком 7. Отработанный сушильный агент после очистки от пыли в циклоне 5 и рукавном фильтре 6 выбрасывается в атмосферу.

Распыление центробежными дисками (без давления) пригодно для диспергирования суспензий и вязких жидкостей, но требует значительно большего расхода энергии, чем механическое. Распыление механическими форсунками, в которые жидкость подают насосом под давлением $3,0-20,0\text{ МПа}$, более экономично, но применяется только для жидкостей, не содержащих твердых взвесей, вследствие чувствительности этих форсунок к засорению. Распыление пневматическими форсунками, работающими с помощью сжатого воздуха под давлением около $0,6\text{ МПа}$, хотя и пригодно для загрязненных жидкостей, но наиболее дорого из-за большого расхода энергии; кроме того, его недостатком является неоднородность распыления.

Следует отметить, что распылительные сушилки работают также по принципам противотока и смешанного тока. Однако наиболее распространен проток, так как он позволяет производить сушку при высоких температурах без перегрева материала, причем скорость осаждения частиц в этом случае определяется скоростью их витания и скоростью сушильного агента. При противотоке скорость осаждения меньше на скорость сушильного агента и, соответствен-

Рис. 21-24. Пневматическая сушилка:

1—вентилятор; 2—калорифер; 3—шнековый питатель; 4—труба-сушилка; 5—гравитационная камера для предварительного отделения высушиваемого материала от отработанного воздуха; 6—циклон

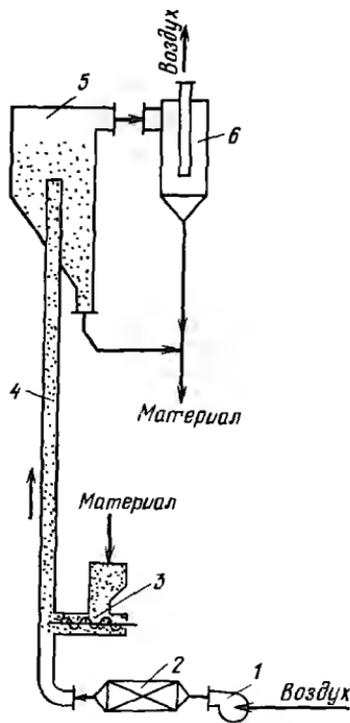
но, больше время пребывания частиц в зоне сушки. Это позволяет получать высушенный материал с низким содержанием влаги.

Для осаждения мелких частиц (средний размер капель обычно составляет 20–60 мкм) и уменьшения уноса скорости газов в камере (считая на ее полное сечение) обычно не превышает 0,3–0,5 м/с. Но даже при таких скоростях унос значителен, и требуется хорошая очистка от пыли отработанных газов. Для более равномерного распределения сушильного агента по сечению камеры используют ввод газа через штуцер, расположенный касательно к корпусу камеры, или через ряд щелей по ее окружности.

Конвективные сушилки с пневмотранспортом материала. В пневматических сушилках (рис. 21-24) материалы сушат в процессе их транспортирования газообразным теплоносителем. Сушилки этого типа используют для сушки дисперсных материалов. Чаще всего сушилка представляет собой вертикально расположенную трубу, где в режиме, близком к режиму идеального вытеснения, газовзвесь перемещается обычно снизу вверх. Время пребывания материала в зоне сушки составляет несколько секунд. Скорость газа в трубе-сушилке выбирают в несколько раз выше скорости витания частиц наиболее крупных фракций высушиваемого материала. Длина трубы в зоне сушки достигает 20 м, а скорость потока нагретого воздуха (или топочных газов) составляет 10–30 м/с.

В пневматической сушилке материал шнековым питателем 3 подают в трубу-сушилку 4, где он увлекается потоком воздуха, который нагнетается вентилятором 1 и нагревается в калорифере 2. Воздух выносит высушенный материал в гравитационную камеру 5 (для предварительного отделения материала от отработанного воздуха) и затем попадает в циклон 6, где отделяется от частиц материала и выбрасывается в атмосферу.

Расход энергии в пневматических сушилках значителен, причем он снижается с уменьшением размера частиц высушиваемого материала. Для сушки материалов с крупными частицами, а также для удаления из материала связанной влаги пневматические сушилки комбинируют с сушилками других типов. Таким образом, несмотря на компактность и простоту устройства, область применения пневматических сушилок ограничена.



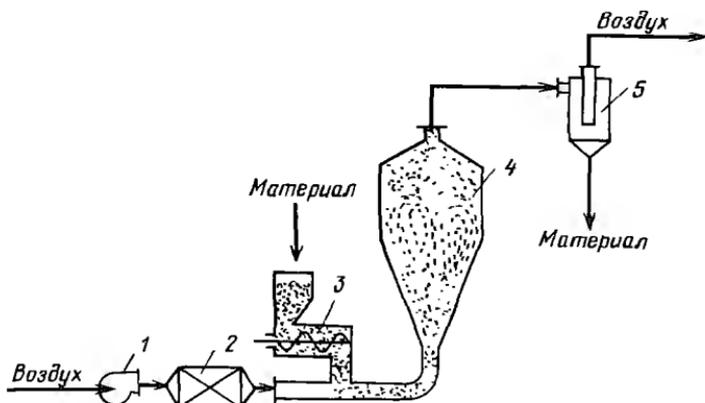


Рис. 21-25. Аэрофонтанная сушилка:

1 – вентилятор; 2 – калорифер; 3 – шнековый питатель; 4 – камера (рюмка); 5 – циклон

Аэрофонтанные сушилки (рис. 21-25) являются разновидностью пневматических сушилок. В этих сушилках высушиваемый материал витает в сушильной камере 4 в потоке сушильного агента. Вследствие конической формы камеры в верхней ее части происходит резкое снижение скорости газа и более тяжелые частицы материала при этом оседают, создавая циркулирующую твердой фазы. Частицы с низкой скоростью витания (высохшие) непрерывно уносятся из камеры и отделяются от газа в циклоне.

Аэрофонтанные сушилки обладают высокой эффективностью, время контакта частичек материала с сушильным агентом малó, что позволяет для сушки нетермостойких материалов использовать высокотемпературные топочные газы.

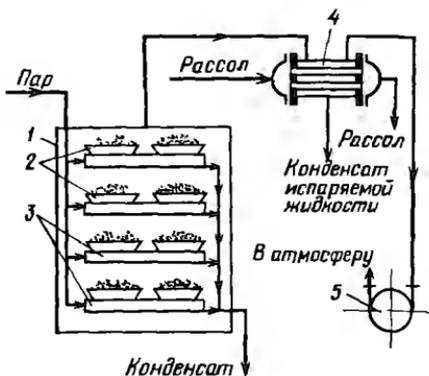
21.13.2. Контактные сушилки

При кондуктивной сушке теплота передается материалу в основном теплопроводностью от нагретой поверхности. В качестве источника теплоты в большинстве случаев используют водяной пар, высококипящие органические теплоносители, воду с температурой выше 100°C (373 K) при соответствующем давлении, а также расплавы солей или металлов. При этом теплота к материалу передается через стенку с хорошей теплопроводностью. Коэффициенты теплоотдачи от теплоносителя к стенке достаточно велики. Поэтому нагретые газы редко применяются в качестве источника теплоты (вследствие малых коэффициентов теплоотдачи). Можно также нагревать непосредственно металлическую стенку, на которой расположен материал, токами повышенной частоты с небольшими перепадами напряжения.

Вакуум-сушильные шкафы (рис. 21-26) являются простейшими контактными сушилками периодического действия. В настоящее

Рис. 21-26. Установка с вакуум-сушильным шкафом:

1—корпус (камера), 2—противни с высушиваемым материалом; 3—обогреваемые паром полки; 4—конденсатор; 5—вакуумный насос



время их используют для сушки малотоннажных продуктов в производствах с разнообразным ассортиментом продукции, где применение высокопроизводительных механизированных сушилок непрерывного действия экономически неоправданно.

Вакуум-сушильный шкаф представляет собой цилиндрическую (реже—прямоугольную) камеру 1, в которой размещены полые плиты (полки) 3, обогреваемые изнутри паром или горячей водой. Высушиваемый материал находится в лотках 2 (противнях), установленных на плитах. Во время работы камера герметично закрыта и соединена с установкой для создания вакуума, например с поверхностным конденсатором и вакуум-насосом. Загрузка и выгрузка материала производится вручную.

Вакуум-сушильные шкафы пригодны для сушки легкоокисляющихся, взрывоопасных и выделяющих вредные или ценные пары веществ. Однако они малопродуктивны и малоэффективны, поскольку сушка в них происходит в неподвижном слое при наличии плохо проводящих тепло зазоров между противнями и греющими плитами.

Вальцовые сушилки (рис. 21-27) — одно- и двухвальцовые — предназначены для сушки, например, пастообразных и жидких материалов при атмосферном давлении или в вакууме.

Основной частью двухвальцовых сушилок (см. рис. 21-27, б), наиболее часто применяемых в химических производствах, являются пустотелые, медленно вращающиеся навстречу друг другу вальцы 1. Сверху между вальцами непрерывно поступает высушиваемый материал. Греющий пар подают через полую цапфу (см. рис. 21-27, в) внутрь каждого из вальцов, а паровой конденсат отводят через

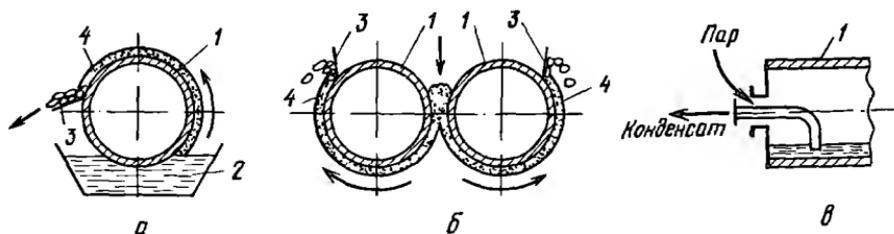


Рис. 21-27. Вальцовые сушилки:

а—одновальцовая; б—двухвальцовая, в—схема обогрева вальцов; 1—вальцы, 2—корыто; 3—ножи; 4—слой материала

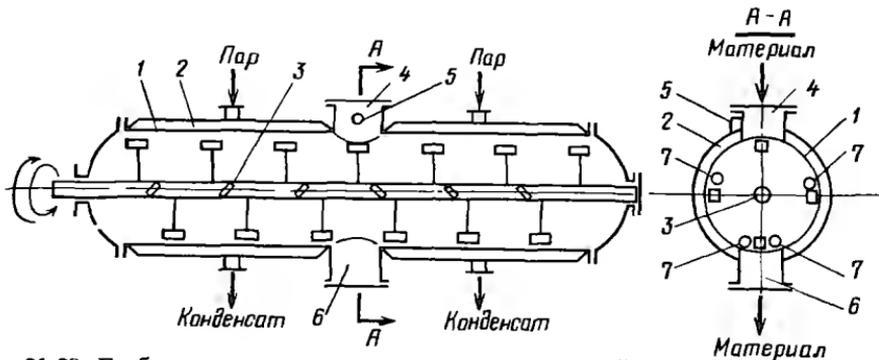


Рис. 21-28. Гребковая вакуум-сушилка периодического действия:

1—корпус; 2—паровая рубашка; 3—мешалка с гребками; 4—загрузочный люк; 5—штуцер для отсоса воздуха и паров влаги; 6—разгрузочный люк; 7—переваливающиеся вальцы

специальную сифонную трубку. Вальцы можно также обогревать горячей водой или высокотемпературными органическими теплоносителями.

Материал покрывает вальцы тонкой пленкой, толщина которой определяется величиной зазора между вальцами. Обычно ширина зазора не превышает 0,5–1 мм и регулируется путем перемещения ведомого вальца. Высушивание материала происходит интенсивно в тонком слое в течение одного неполного оборота вальцов. Пленка подсушенного материала 4 снимается ножами 3, расположенными вдоль образующей каждого вальца. Чем тоньше слой материала на вальцах, тем быстрее и равномернее он сушится. Однако вследствие малой продолжительности сушки часто требуется дополнительная сушка, осуществляемая в горизонтальных лотках с паровым обогревом (досушителях), в которых вращаются валы с гребками.

В *одновальцовых сушилках* (см. рис. 21-27, а) в корыте 2 вращается один полый, обогреваемый изнутри барабан (вальец) 1. Под ним имеется питающее устройство с мешалкой (на рисунке не показана). Материал тщательно перемешивается в ванне питающего устройства и наносится тонким слоем (1–2 мм) на валец. В остальном работа одновальцовой сушилки не отличается от работы двухвальцовой.

Вакуумные вальцовые сушилки работают по тому же принципу, что и описанные выше—атмосферные, но в них все рабочие части находятся внутри герметичного кожуха, соединенного с источником вакуума.

В вальцовых сушилках возможна эффективная сушка в тонком слое (пленке) материалов, не выдерживающих длительного воздействия высоких температур, например, красителей. Продолжительность сушки регулируется частотой вращения вальцов.

Гребковые вакуум-сушилки (рис. 21-28). В этих контактных сушилках периодического действия скорость сушки несколько увеличивается в результате перемешивания материала медленно вращающейся горизонтальной мешалкой с гребками; вместе с тем они не требуют ручной загрузки и выгрузки материала подобно вакуум-сушильным шкафам.

Гребковая сушилка заключена в цилиндрический корпус 1 с паровой рубашкой 2. Гребки мешалки 3 жестко закреплены на валу взаимно перпендикулярно; на одной половине длины барабана гребки изогнуты в одну сторону, на другой половине—в противоположную. Кроме того, мешалка имеет реверсивный привод, автоматически меняющий каждые 5–8 мин направление ее вращения. Поэтому при работе мешалки материал, загруженный через люк 4, периодически перемещается от периферии

к середине барабана и в обратном направлении. Вал мешалки может быть полым и через него можно также производить нагрев высушиваемого материала. Свободно перекачивающиеся между гребками вальки 7 способствуют разрушению комков и дополнительно перемешивают материал. Разгрузка высушенного материала производится через люк 6. Камера сушки соединена с поверхностным или барометрическим конденсатором и вакуум-насосом.

Производительность сушки зависит от температуры греющего пара, величины разрежения и влажности материала. Сушки этого типа часто применяют в анилинокрасочной промышленности.

Следует отметить, что применение вакуумных сушилок в химической промышленности, несмотря на их более высокую стоимость и сложность изготовления, диктуется технологическими соображениями: они пригодны для сушки чувствительных к высоким температурам, а также токсичных и взрывоопасных веществ, для удаления паров неводных растворителей из твердого материала.

21.13.3. Сушка топочными газами

По этому способу сушки в качестве сушильного агента используют либо газы, полученные сжиганием в топках топлива (твердого, жидкого или газообразного), либо отработанные газы котельных или промышленных печей. Все эти газы не должны содержать золы и сажи, которые могут загрязнять высушиваемый материал при проведении процесса сушки в конвективных сушилках. Поскольку температура топочных газов обычно существенно превышает предельно допустимую для высушиваемого материала, то для снижения их температуры топочные газы разбавляют воздухом. По своим свойствам (плотность, теплоемкость, вязкость и др.) топочные газы близки к воздуху, отличаясь большими значениями влагосодержания. Поэтому при расчетах сушилок, в которых в качестве сушильного агента применяют дымовые газы, можно использовать рассмотренную выше диаграмму $H-x$.

Обычно сушку топочными газами проводят по основной схеме, реже — с циркуляцией отработанных газов. К достоинствам сушки топочными газами следует отнести большую по сравнению с воздухом влагопоглощающую способность (так как температура сушильного агента высокая), меньший расход топлива, простоту схемы установки (отсутствует специальный подогреватель).

21.13.4. Специальные виды сушки

К специальным видам сушки, как указывалось ранее, относятся радиационная, диэлектрическая и сублимационная.

Радиационная сушка (рис. 21-29). Основное достоинство такой сушки (инфракрасными лучами) по сравнению с конвективной и контактной — это возможность получения больших тепловых потоков. Например, при температуре излучения 600°C (873 K) тепловой поток составляет $\approx 22,5\text{ кВт/м}^2$, в то время как при температуре газов 600°C и скорости $\approx 2\text{ м/с}$ плотность теплового потока не превышает $8,0\text{ кВт/м}^2$. Однако большой тепловой поток вызывает

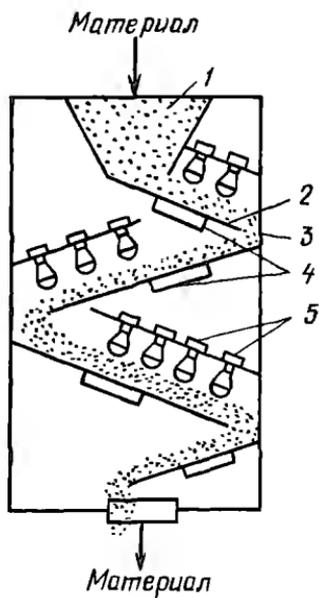


Рис. 21-29. Ламповая радиационная сушилка:

1—бункер; 2—наклонный вибротранспортер; 3—корпус; 4—вибраторы; 5—лампы

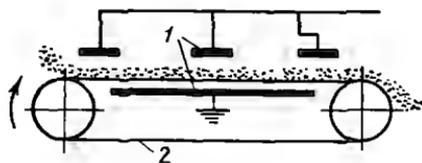


Рис. 21-30. Высокочастотная диэлектрическая сушилка
1—пластины конденсаторов; 2—транспортёр

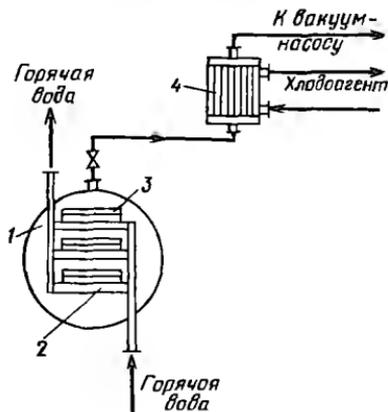


Рис. 21-31. Сублимационная сушилка:

1—сушильная камера (сублиматор), 2—пустотелая плита; 3—противень с высушиваемым материалом; 4—конденсатор-вымораживатель

возникновение больших температурных градиентов в материале, что не всегда допустимо. Радиационную сушку используют в основном для тонких материалов, покрытий, пленок и т. д.

Диэлектрическая (высокочастотная) сушка (рис. 21-30). Ее применяют для высушивания толстослойных материалов, когда необходимо регулировать температуру и влажность не только на поверхности, но и в глубине материала. Таким способом можно, в частности, сушить пластические массы и другие материалы, обладающие диэлектрическими свойствами.

Под действием электрического поля высокой частоты ионы и электроны в материале (в котором обычно имеется некоторое количество электролита, например раствора солей) меняют направление движения синхронно с изменением знака заряда пластин конденсаторов; дипольные молекулы приобретают вращательное движение, а неполярные молекулы поляризуются в результате смещения их зарядов. Эти процессы, сопровождаемые трением, приводят к выделению теплоты и нагреванию высушиваемого материала.

Сублимационная (молекулярная) сушка. Это сушка материалов в замороженном состоянии, при которой находящаяся в них в виде

льда влага переходит в пар, минуя жидкое состояние. Обычно ее проводят в глубоком вакууме (остаточное давление 136–13,6 Па) и соответственно при низких температурах (рис. 21-31). Применение этого дорогостоящего способа сушки целесообразно лишь в тех случаях, когда к высушенному продукту предъявляют высокие требования в отношении неизменности его свойств при длительном хранении. В настоящее время путем сублимации сушат главным образом ценные продукты (пенициллин, плазму крови, высококачественные пищевые продукты).

21.13.5. Возможности интенсификации процессов сушки

В связи с ростом производства различных химических продуктов, повышением требований к их качеству, совершенствованием технологии производства появляется необходимость в разработке новых способов сушки, обеспечивающих высокое качество продукта, максимальную автоматизацию, механизацию и значительную интенсификацию процесса.

Условная удельная интенсивность процесса (например, съем влаги с 1 м³ лубокого аппарата) зависит от концентрации материала, точнее – от активной поверхности тепло- и массообмена материала в единице объема, от максимально допустимых потенциалов переноса теплоты и массы и от гидродинамической (аэродинамической) обстановки.

Например, при двух различных способах сушки удельная интенсивность испарения может быть одинаковой, если в первом случае поддерживается более высокая концентрация материала, а во втором – более высокие температуры газовой фазы. Анализируя с этой точки зрения каждый сушильный аппарат, можно выявить возможность максимальной интенсификации процесса в нем и соответственно его перспективность для использования в промышленности.

Для интенсификации процессов сушки и повышения экономической эффективности работы аппаратов могут быть выбраны следующие пути:

использование более высоких начальных температур теплоносителя в условиях автоматизированного контроля и регулирования температуры. С повышением температуры теплоносителя резко сокращается длительность сушки, в результате материал сохраняет свои качественные показатели. При этом уменьшаются удельные расходы топлива и электроэнергии;

использование больших локальных скоростей (сопловая сушка), пульсирующих газовых потоков и вибрации частиц материала, закрученных высокоскоростных потоков (вихревая сушка) и т. д.;

применение электрических и магнитных полей;

применение перегретых паров испаряемой из материала жидкости в качестве теплоносителя (водяные пары, пары органических растворителей – тетрахлорид углерода, хлорбензол и т. д.);

применение комбинированных способов сушки и совмещение различных процессов в одном аппарате;

использование вторичных энергетических и тепловых ресурсов производства (тепло отходящих газов, а также котельных, сушилок и других термических установок).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем состоит сущность конвективной, контактной, радиационной, сублимационной и диэлектрической сушки? В каких случаях целесообразно применять тот или иной вид сушки?
2. В чем состоит различие между абсолютной и относительной влажностью воздуха? Поясните понятие о влагосодержании и энтальпии влажного воздуха.
3. Перечислите и охарактеризуйте виды связи влаги с материалом.
4. Раскройте принципы построения диаграммы $H-x$ состояния влажного воздуха. Как определяются параметры влажного воздуха с помощью этой диаграммы?
5. В чем особенности материального баланса конвективной сушки? Как определяют расход воздуха (общий и удельный) на сушку?
6. Дайте схему расчета тепловых балансов конвективной и контактной сушки. На чем основано определение удельного расхода теплоты и расхода греющего пара на конвективную сушку?
7. Как строится процесс теоретической и реальной сушки на диаграмме $H-x$?
8. Поясните принципы построения кривых и их использования для расчета скорости и времени сушки.
9. Покажите способы выражения движущей силы процесса сушки.
10. На чем основано определение коэффициентов массоотдачи для условий внешней и внутренней диффузии?
11. Как определяются области, лимитирующие общий процесс массопереноса при сушке?
12. На чем основано определение поверхности тепло- и массообмена для первого и второго периодов сушки?
13. На чем основано определение размеров сушилок с псевдооживленным слоем?
14. В чем особенности расчета сушилок с лимитирующим сопротивлением процессу внутренней фазы?
15. Перечислите виды классификаций сушилок.
16. Опишите устройство, раскройте принцип действия камерных и туннельных сушилок. Дайте их сравнительную характеристику.
17. Опишите устройство, раскройте принцип действия барабанных сушилок. Перечислите области их применения. Опишите устройство различных внутренних насадок барабанных сушилок.
18. Опишите устройство, раскройте принцип действия ленточных и петлевых сушилок. Дайте их сравнительную характеристику.
19. Опишите устройство, раскройте принцип действия сушилок

с псевдооживленным слоем, распылительных и пневматических сушилок. Дайте их сравнительную характеристику.

20. Опишите устройство контактных сушилок.

21. Охарактеризуйте специальные виды сушки – радиационную, диэлектрическую, сублимационную. Перечислите области их применения.

22. Назовите методы интенсификации процессов сушки.

ГЛАВА 22

РАСТВОРЕНИЕ И ЭКСТРАГИРОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ

Под *растворением* понимают переход вещества в раствор с поверхности частиц. Обычно этот процесс проводят с целью разделения системы, состоящей из растворимых и инертных частиц. При этом предполагается, что растворимые частицы отделены от инертных, а последние не оказывают существенного влияния ни на кинетику растворения, ни на конечные результаты процесса. При обычном *физическом* растворении исходное твердое вещество может быть вновь получено кристаллизацией из раствора.

Химическое растворение представляет собой гетерогенную химическую реакцию, продукты которой растворяются в жидком объеме. Возврат к исходному твердому веществу путем кристаллизации здесь невозможен. В условиях химического растворения могут образовываться твердые или газообразные продукты реакции, значительно осложняющие кинетику растворения. Экранизация поверхности растворения твердыми продуктами реакции существенно замедляет процесс, а выделение газообразной фазы ускоряет растворение до определенных пределов, за которыми становится заметным экранирующее действие газовой фазы. Процессы растворения протекают обычно достаточно быстро. Этому способствует непосредственный контакт движущейся (перемешиваемой) жидкости с поверхностью растворяющихся частиц.

Экстрагированием называется процесс извлечения одного или нескольких компонентов из твердого материала путем избирательного растворения в жидкостях (экстрагентах). Извлекаемые компоненты содержатся в порах твердого тела в виде растворенного вещества или в виде твердой фазы. В первом случае говорят об экстрагировании *растворенного* вещества, во втором – об экстрагировании *твердого* вещества.

Процесс экстрагирования растворенного вещества состоит в следующем. Растворенное вещество, содержащееся в пористой структуре твердого тела, диффундирует в основную массу жидкости; концентрация целевого компонента в порах неуклонно снижа-

ется, а в жидкости (экстрагенте) увеличивается. Организация процесса по принципу противотока позволяет достигать высоких степеней извлечения.

Механизм экстрагирования твердого вещества отличается большей сложностью и включает в себя три стадии: 1) проникание экстрагента в пористую структуру твердого тела; 2) растворение целевого компонента в экстрагенте; 3) диффузия растворенного компонента в основную массу жидкости. Конкретные обстоятельства приводят к тому, что каждая из этих стадий может определять скорость всего процесса. Однако чаще всего скорость процесса в целом лимитируется третьей стадией, как наиболее медленной.

Экстрагирование твердого вещества кинетически неравноценно его растворению. В условиях растворения вещество непосредственно контактирует с движущейся жидкостью, благодаря чему сопротивление массопереносу невелико. В условиях экстрагирования твердого вещества область, содержащая целевой компонент, первоначально занимает весь объем частицы, а с ходом экстрагирования систематически сокращается.

Извлекаемый компонент только в первый момент экстрагирования находится в контакте с движущейся жидкостью, а впоследствии теряет контакт с нею. Перенос вещества к границам пористого тела происходит с помощью механизма молекулярной диффузии в неподвижной жидкости, заполняющей пористый объем. По этой причине экстрагирование – менее интенсивный процесс по сравнению с растворением.

Казалось бы, простым средством интенсификации всех упомянутых здесь процессов является уменьшение размеров частиц, поступающих на растворение или экстрагирование. Такой метод, однако, сильно осложняет сопутствующие операции измельчения (перед экстрагированием) и отделения раствора от твердой фазы (после экстрагирования). Действительно, с уменьшением размера частиц возрастает мощность, расходуемая на работу измельчителей или помольных мельниц, возрастают трудности при реализации фильтрования или отстаивания.

22.1. РАСТВОРЕНИЕ

В большинстве случаев растворимость твердых веществ в жидкостях ограничена. При определенной концентрации раствора, называемой *концентрацией насыщения* (растворимостью), между твердым телом и раствором устанавливается равновесие. Концентрация насыщения – важнейший физико-химический и технологический параметр, с определения которого начинается анализ и расчет любого процесса растворения, поскольку эта величина указывает на емкость растворителя, его способность воспринимать растворяющееся вещество. Кроме того, она является фактором, сильно влияющим на скорость растворения.

Из химической термодинамики известно, что равновесие дости-

гается тогда, когда химический потенциал вещества в растворе станет равным химическому потенциалу этого вещества в твердом состоянии. Из этого соотношения может быть определена концентрация насыщения. Однако практически концентрации насыщения, зависящие от температуры, для многих систем определены экспериментально и приведены в справочной литературе.

Перейдем к рассмотрению кинетики растворения. В 1886 г. А. Н. Шукарев сформулировал основной закон кинетики растворения: плотность потока вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора:

$$q = dM/d\tau = \beta_c F (c^* - c), \quad (22.1)$$

где M — масса растворяющегося вещества к моменту времени τ ; F — поверхность растворения; β_c — коэффициент массоотдачи; c^* — концентрация насыщения; c — концентрация раствора.

Отметим, что уравнение (22.1) является аналогом уравнения массоотдачи (19.1) для общего случая массопереноса в системах с твердой фазой.

При растворении частиц, взвешенных в потоке жидкости, ориентация их поверхностей произвольно меняется, при этом частицы, уменьшаясь в размере, обычно не меняют своей формы. Математическим выражением этой закономерности являются соотношения

$$M = n a_V \rho_r l^3, \quad F = n a_F l^2, \quad (22.2)$$

где n — число частиц; a_V , a_F — коэффициенты пропорциональности, зависящие от формы частиц; ρ_r — плотность материала частиц; l — текущий размер частицы.

Подстановка в (22.1) приводит к следующему уравнению:

$$- dl/d\tau = \alpha \beta_c (c^* - c) / \rho_r, \quad (22.3)$$

где $\alpha = a_F / (3a_V)$.

Из уравнения (22.3) следует, что скорость уменьшения размера при растворении твердых частиц пропорциональна движущей силе $(c^* - c)$.

При постоянной движущей силе и коэффициенте массоотдачи для конкретного процесса уравнение (22.3) интегрируется непосредственно:

$$l = l_0 - \alpha [(c^* - c) / \rho_r] \beta_c \tau, \quad (22.4)$$

где l_0 — размер частицы до растворения.

Время полного растворения τ определяется из (22.4) при $l = 0$:

$$\tau = l_0 \rho_r / [\alpha (c^* - c) \beta_c]. \quad (22.5)$$

При периодических или непрерывных процессах растворения концентрация раствора c непрерывно меняется в соответствии с балансовыми соотношениями. Так, для периодического растворения в замкнутом аппарате

$$M_0 - M = V(c - c_n), \quad (22.6)$$

где M_0 — начальная масса растворяющегося вещества; V — объем растворителя; c_n — начальная концентрация раствора.

Для непрерывного проточного процесса уравнение (22.6) сохраняет свою силу, только величины M_0 , M , V представляют собой массовые и объемные расходы, имеющие размерность кг/с или м³/с. Для противоточного процесса

$$M_0 - M = V(c_x - c), \quad (22.7)$$

где c_x — конечная концентрация раствора (на выходе из аппарата).

Совместное решение уравнения (22.3) и уравнений (22.6) и (22.7) приводят к окончательным результатам, справедливым для растворения монодисперсных частиц, и позволяет получить функции Φ_1 и Φ_2 (а затем на их основе определить время полного растворения частиц) для следующих случаев:

для периодического растворения в замкнутом аппарате и прямотока

$$\Phi_1(1/a) - \Phi_1(\varphi/a) = (a^2\eta/\rho_r)\alpha\beta_c\tau/l_0, \quad (22.8)$$

где $\varphi = l/l_0$; $a = [(c^* - c_x)/\eta - 1]^{1/3}$; $\eta = M_0/V$;

$$\Phi_1(x) = 1/6 \ln[(1+x)^2/(1-x+x^2)] + (1/3^{1/2}) \operatorname{arctg}[x \cdot 3^{1/2}/(2-x)]; \quad (22.8a)$$

для противотока

$$\Phi_2(1/b) - \Phi_2(\varphi/b) = (b^2\eta/\rho_r)\alpha\beta_c\tau/l_0, \quad (22.9)$$

где $b = [(c^* - c_x)/\eta + 1]^{1/3}$;

$$\Phi_2(x) = -1/6 \ln[(1-x)^2/(1+x+x^2)] + (1/3^{0,5}) \operatorname{arctg}[x \cdot 3^{1/2}/(2+x)]. \quad (22.9a)$$

На рис. 22-1 представлены графики функций Φ_1 и Φ_2 . Из уравнений (22.8) и (22.9) сравнительно легко определяется время полного растворения, для чего следует положить $\varphi = 0$.

Для периодического растворения и прямотока

$$\alpha[(c^* - c_x)/\rho_r]\beta_c\tau/l_0 = \Phi_1[\alpha_c/(1 - \alpha_c)]^{1/3}/[\alpha_c^{1/3}(1 - \alpha_c)^{2/3}],$$

где $\alpha_c = (c_x - c_x)/(c^* - c_x)$;

для противотока

$$\alpha[(c^* - c_x)/\rho_r]\beta_c\tau/l_0 = \Phi_2\alpha_c^{-1/3}/\alpha_c^{1/3},$$

где $\alpha_c = c_x/c^*$.

Подробный вывод полученных уравнений приведен в специальной литературе*.

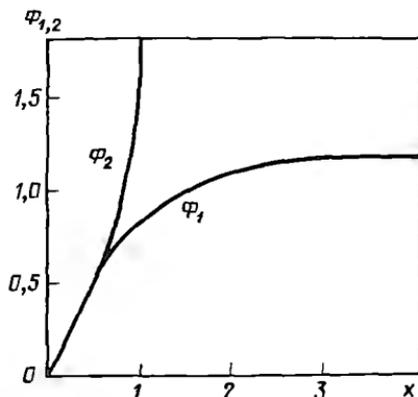


Рис. 22-1. Графики функций Φ_1 и Φ_2

* См., например: Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 264 с.

Подсчет времени полного растворения по полученным формулам показывает, что время противоточного растворения тем меньше времени прямоточного растворения, чем ближе параметр α_c к единице. При $\alpha_c = 0,9$ это отношение равно 0,10.

С помощью уравнения (22.1), балансовых уравнений (22.6) и (22.7) можно получить математическое описание массопереноса при растворении полидисперсной смеси твердых частиц многокомпонентных солевых систем (для противотока):

$$-dl_i/d\tau = \alpha_i \beta_{ci} (c_i^* - c_i) / \beta_{\pi i} \quad \text{при } i = 1, 2, \dots, n$$

и

$$\eta_i (1 - l_i^3 / l_{0i}^3) = c_{\pi i} - c_i,$$

где $c_i^* = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$.

Последнее уравнение определяет концентрацию насыщения i -го компонента в растворе данного состава.

Во все уравнения кинетики растворения входит коэффициент массоотдачи β_c , для определения которого используются уравнения в обобщенных переменных:

для естественной конвекции –

$$Nu' = 0,6 (Pr'Gr)^{1/4} \quad \text{при } 10^6 < Pr'Gr < 10^{10},$$

$$Nu' = 0,135 (Pr'Gr)^{1/3} \quad \text{при } Pr'Gr > 10^{10};$$

при обтекании частицы жидкостным потоком –

$$Nu' = A (Pr')^{1/3} Re^{1/2} \quad \text{при } 10^2 < Re < 10^4 \quad (A = 0,8 \div 0,95),$$

$$Nu' = (Pr')^{1/3} (0,51 Re^{0,5} + 0,0224 Re^{0,78}) \quad \text{при } 2 \cdot 10^2 < Re < 2 \cdot 10^5;$$

в условиях псевдооживленного состояния частиц –

$$Nu' = 0,3 (Pr'Ar)^{1/3};$$

для условий интенсивного перемешивания в аппаратах с мешалкой –

$$Nu' = 0,267 (Pr')^{0,25} (N^{1/3} l^{1/3} / \nu)^{0,75},$$

где $Nu' = \beta_c l / D$ – диффузионный критерий Нуссельта; $Re = wl / \nu$ – критерий Рейнольдса; $Pr' = \nu / D$ – диффузионный критерий Прандтля; $Gr = [(\rho_n - \rho_c) / \rho_c] g l^3 / \nu^2$ – критерий Грасгофа; $Ar = [(\rho_r - \rho_c) / \rho_c] / g l^3 / \nu^2$ – критерий Архимеда; D – коэффициент диффузии; w – скорость обтекания растворяющейся частицы жидкостью; ρ_n – плотность насыщенного раствора; ρ_c – плотность раствора в основной массе жидкости; g – ускорение свободного падения; ρ_r – плотность вещества твердых частиц; ν – кинематическая вязкость; N – расход энергии на перемешивание 1 кг суспензии.

22.2. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Твердое тело содержит в своем пористом объеме раствор целевого компонента. При взаимодействии с экстрагентом целевой компонент диффундирует сквозь пористую структуру твердого тела в основную массу жидкости. Диаметр пор, составляющих пористый объем, настолько мал, что жидкость, заключенная в порах, практически неподвижна. Из этого следует, что механизмом переноса растворенного вещества является молекулярная диффузия.

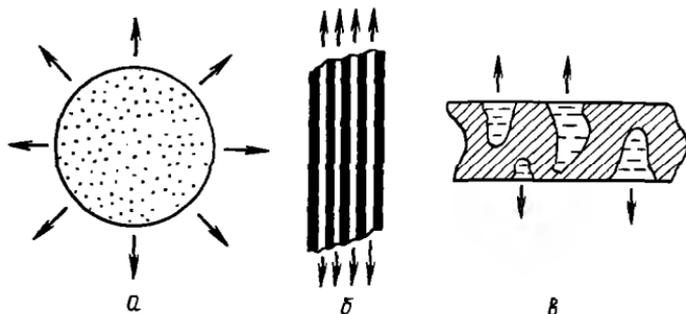


Рис. 22-2. Варианты строения пористых тел:

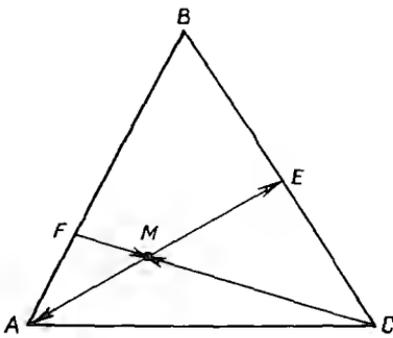
a — изотропное пористое тело; *b* — анизотропное пористое тело с регулярной структурой; *в* — анизотропное пористое тело с нерегулярной структурой

Пористые структуры твердых частиц обладают большим разнообразием. Среди них следует выделить класс изотропных структур, обладающих тем свойством, что диффузионная проводимость в объеме частицы одинакова во всех направлениях (рис. 22-2, *a*). Анизотропные пористые тела могут обладать регулярной структурой (см. рис. 22-2, *b*). Примером таких тел являются растительные объекты, обладающие системой капилляров, в направлении которых наблюдается наибольшая диффузионная проводимость. Пористые анизотропные тела с нерегулярной структурой (рис. 22-2, *в*) характеризуются сложной зависимостью диффузионной проводимости в пространстве статистического распределения пор, в которых находится раствор, по размерам. Молекулярный перенос вещества завершается по достижении целевым компонентом внешних границ пористого тела, после чего реализуется конвективный перенос вещества в жидкой среде, окружающей пористое тело.

В непрерывном процессе экстракции растворенного вещества участвуют два потока, содержащие как минимум три компонента: 1-й поток — нерастворимое вещество *A*, в порах которого находится экстрагируемое вещество *B* и экстрагент *C*, и 2-й поток — раствор экстрагируемого вещества *B* в экстрагенте *C*. Первый поток обычно называют *нижним*, а второй — *верхним*.

Для трехкомпонентной системы связь между ее составом, так же как и для жидкостной экстракции, удобно представить в треугольной системе координат (рис. 22-3). Вершины треугольника *A*, *B*, *C* характеризуют соответствующие компоненты, а стороны *AB*, *BC* и *AC* — бинарные смеси этих компонентов — *A + B*, *B + C*, *A + C*. Точки внутри треугольника отражают состав тройных смесей *A + B + C*. При условии, что точка *E* соответствует насыщенному состоянию экстракта (*B + C*) при данной температуре, область *AEC* диаграммы отвечает ненасыщенному состоянию раствора компонентов *B* и *C*, при наличии которых возможен переход компонента *B* из твердой фазы в жидкую. Составы и количества образующихся смесей, а также отношения между количествами и составами полу-

Рис. 22-3. Треугольная диаграмма (система твердая фаза – жидкость)



чаемых экстракта ($B + C$) и рафината – нерастворимого компонента A , в порах которого удерживается некоторое количество раствора компонента B в экстрагенте C , определяются по рассмотренному ранее правилу рычага (см. гл. 18).

Например, если состав раствора (см. рис. 22-3) соответствует точке E , то состав нижнего потока (точка M) может быть найден делением отрезка AE в отношении $AM/ME = G_p/G_A$ (где G_p и G_A – количество раствора и нерастворимого вещества A соответственно). Дальнейшее построение процесса на треугольной фазовой диаграмме, включая определение теоретических ступеней, аналогично рассмотренному ранее (см. гл. 18).

Изложение кинетики экстрагирования растворенного вещества начнем с рассмотрения изотропного пористого тела сферической формы, в пористом объеме которого содержится раствор целевого компонента с первоначальной концентрацией $c_{т.н}$. С ходом экстрагирования концентрация примет значение c , различное в каждой точке объема частицы и в разное время экстрагирования. Поле концентраций внутри пористого объема может быть описано дифференциальным уравнением диффузии в сферических координатах:

$$\partial c_t / \partial \tau = k(\partial^2 c_t / \partial r^2) + (2/r)(\partial c_t / \partial r), \quad (22.10)$$

где c_t – концентрация в твердой фазе, кг экстрагируемого вещества/м³ пор; τ – время; k – коэффициент массопроводности; r – текущий радиус $0 \leq r \leq R$ (R – радиус пористого тела).

К этому уравнению следует присоединить краевые условия

$$c_t = c_{т.н} \quad \text{при} \quad \tau = 0, \quad \partial c_t / \partial r = 0 \quad \text{при} \quad r = 0 \quad (22.11)$$

(этим соблюдается условие симметричности концентрационного профиля):

$$-k r_c (\partial c_t / \partial r)_{r=R} = \beta_c (c_n - c), \quad (22.12)$$

где β_c – коэффициент массоотдачи; c_n – концентрация на поверхности при $r = R$.

Последнее уравнение является математическим описанием процесса массоотдачи от поверхности сферического тела в основную массу жидкости. Сколько вещества в единицу времени подводится к межфазовой границе молекулярной диффузии, столько же отводится по механизму массоотдачи.

Последнее уравнение является математическим описанием процесса массоотдачи от поверхности сферического тела в основную массу жидкости. Сколько вещества в единицу времени подводится

к межфазовой границе молекулярной диффузии, столько же отводится по механизму массоотдачи.

Введя безразмерные параметры

$$\varphi = r/R; \quad \text{Bi}' = \beta_c R / (k_{p,c}); \quad \text{Fo}' = k_{p,c} \tau / R^2,$$

преобразуем уравнения (22.10) и (22.12) к виду

$$\partial c_r / \partial \text{Fo}' = (\partial^2 c_r / \partial \varphi^2) + (2/\varphi) \partial c_r / \partial \varphi. \quad (22.10a)$$

Отсюда

$$-(\partial c_r / \partial \varphi)_{\varphi=1} = \text{Bi}' (c_n - c). \quad (22.12a)$$

При $\text{Bi}' \rightarrow \infty$ (а практически уже при $\text{Bi}' \geq 20$) $c_n \rightarrow c$, т.е. концентрация на поверхности равна концентрации в основной массе жидкости. Такой режим экстрагирования именуется *внутридиффузионным* (см. гл. 19). В условиях внутридиффузионного режима процесс экстрагирования протекает наиболее интенсивно, так как все внешнедиффузионное сопротивление снято.

При $\text{Bi}' \ll 1$ $\partial c_r / \partial r \rightarrow 0$; $c = \text{const}$. Такой режим называют *внешнедиффузионным*. Он характеризуется равномерным распределением концентрации в пористом объеме частицы в каждый момент времени экстрагирования. Путем увеличения коэффициента массоотдачи (этого можно достичь, увеличивая скорость обтекания частиц жидкостью) можно перевести процесс экстрагирования во внутридиффузионный режим, обеспечивая максимально возможную интенсификацию процесса.

Для решения системы (22.10)–(22.12) следует присоединить к ней уравнение материального баланса, устанавливающее зависимость между концентрациями X и c и замыкающее систему (для прямого тока):

$$V_n (c_{r,n} - \bar{c}_r) = V(c - c_n), \quad (22.13)$$

где V_n – объем растворосодержащих пор всех частиц, поступающих в единицу времени в аппарат; $c_{r,n}$ – начальная концентрация в порах твердых частиц; \bar{c}_r – осредненная концентрация в пористом объеме частиц к данному моменту времени; V – объем жидкого экстрагента, поступающего в единицу времени в аппарат; c_n – начальная концентрация экстрагента.

Отсюда

$$\bar{c}_r = [1 / ({}^4/3 \pi R^3)] \int_0^R 4\pi r^2 dr. \quad (22.14)$$

Для условий противотока получим

$$V_n (c_{r,n} - \bar{c}_r) = V(c_x - c), \quad (22.15)$$

где c_x – конечная концентрация экстрагента.

Рассматриваемая система имеет следующее аналитическое решение:

$$\frac{c_{r,n} - \bar{c}_r}{c_{r,n} - c_0} = \frac{1}{1 + \eta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}')}{(3\eta - \mu_n^2 / \text{Bi}')^2 + \mu_n^2 (1 - 1/\text{Bi}') + 9\eta}, \quad (22.16)$$

в котором $Fo' = D\tau/R^2$; $\eta = V_n/V$; τ – время пребывания твердых частиц в аппарате, $\tau = L/W_T$ (где W_T – скорость движения твердой фазы).

Уравнение (22.16) справедливо для прямотока и для противотока; только для прямотока $\eta > 0$, $c_0 = c_n$, а для противотока $\eta < 0$, $c_0 = c_k$; μ_n – корни характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu_n = (1/\mu_n) + [1/(3\eta/\mu_n) - (\mu_n/Bi')].$$

Сходимость рядов, которыми представляются функции (22.16), такова, что уже при $Fo' > 0,1$ можно ограничиться первым членом ряда.

Таким образом, с помощью кинетического уравнения (22.16) можно проследить за уменьшением концентрации \bar{c}_T в порах твердого тела по длине прямоточного или противоточного аппарата при неизменных параметрах η и Bi' , а также определить длину аппарата, обеспечивающую снижение осредненной концентрации \bar{c}_T до заданной величины.

22.3. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Твердые пористые частицы содержат целевой компонент в твердом виде. Возможны различные варианты распределения целевого компонента по объему частицы. Во многих случаях реализуется равномерное распределение извлекаемого вещества по объему пористого тела. В процессе экстрагирования область, заключающая в себе извлекаемое вещество, систематически уменьшается в объеме (рис. 22-4). Область, освобожденная от твердого извлекаемого вещества, содержит это вещество в растворенном виде. С течением времени объем этой области возрастает.

Рассмотрим кинетику экстрагирования твердого вещества. На рис. 22-5 представлено перераспределение концентраций в про-

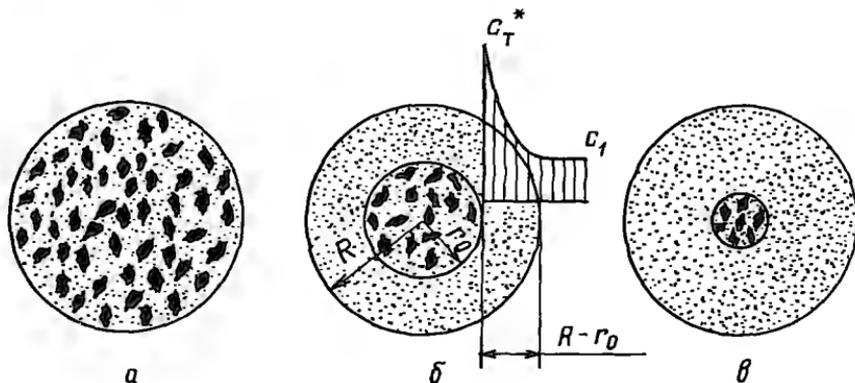


Рис. 22-4. Изменения структуры (а–в) в пористой частице в процессе экстрагирования твердого вещества

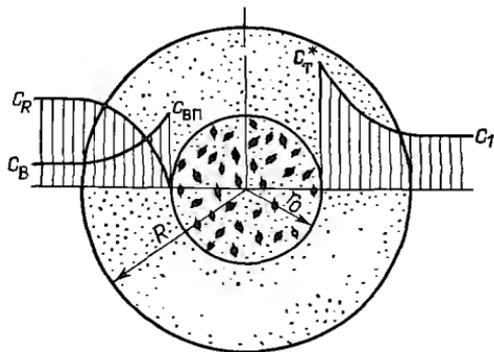


Рис. 22-5. Изменение концентрационных полей в процессе экстрагирования твердого вещества

цессе экстрагирования твердого вещества. В правой части рис. 22-5 изображено распределение концентрации при простом физическом растворении вещества в экстрагенте, в левой его части — распределение концентраций реагента и продуктов реакции (c_R и c_B) при химическом растворении. Перейдем к математическому описанию массообмена при экстрагировании твердого вещества, физически растворимого в экстрагенте. Концентрационное поле в области $r_0 \leq r \leq R$ описывается дифференциальным уравнением диффузии (22.10)

$$\partial c_r / \partial \tau = k p_{\text{ч}} [(\partial^2 c_r / \partial r^2) + (2/r)(\partial c_r / \partial r)]$$

и краевыми условиями

$$c_{r, r=r_0} = c_T^*, \quad c_{r, r=R} = c_1. \quad (22.17)$$

Если допустить, что все извлекаемое вещество сосредоточено в сфере радиуса r_0 , а плотность его распределения (масса извлекаемого вещества в единице объема частицы) $\eta_p = \rho_r \epsilon$, то изменение массосодержания происходит вследствие диффузии вещества с поверхности сферы радиусом R в основную массу жидкости:

$$d({}^4/_{3\pi r_0^3} \eta_p) / d\tau = k p_{\text{ч}} 4\pi R^2 (\partial c_r / \partial r)_{r=R}. \quad (22.18)$$

Это уравнение определяет границы области $r = r_0$, заключающей в себе вещество в твердом состоянии, в каждый момент времени τ . Имеется возможность еще более упростить рассматриваемую систему уравнений (22.10), (22.17), (22.18). Для этого следует обратить внимание на то, что экстрагирование твердого вещества — процесс медленный, и поэтому в каждый момент времени в области $r_0 \leq r \leq R$ «успевает» установиться стационарное распределение концентраций, удовлетворяющее уравнению

$$\partial^2 c_r / \partial r^2 + (2/r)(\partial c_r / \partial r) = 0.$$

Решение этого уравнения в граничных условиях (22.17) имеет вид

$$(c_T^* - c_r) / (c_T^* - c_1) = (1 - r_0/r) / (1 - r_0/R). \quad (22.19)$$

Подстановка (22.19) в (22.18) и решение полученного при этом

дифференциального уравнения приводит к окончательному результату:

$$(\frac{1}{6}) - (\varphi_0^2/2) + (\varphi_0^3/3) = [(c_\tau^* - c_\tau)/\eta_p](k\rho_\tau R^2), \quad (22.20)$$

где $\varphi_0 = r_0/R$.

Время τ полного экстрагирования твердого вещества определится из (22.20) при $\varphi_0 = 0$:

$$\tau = (\frac{1}{6})[\eta_p/(c_\tau^* - c_\tau)][R^2/(k\rho_\tau)]. \quad (22.20a)$$

В заключение укажем на возможность решения более общей задачи прямоточного и противоточного экстрагирования. Для этого вместо допущения $c_\tau = \text{const}$ следует использовать уравнения материального баланса, как это сделано при рассмотрении предыдущих тем.

Теоретическое описание кинетики растворения или экстрагирования в сочетании с экспериментом может служить основой для инженерного расчета. Другим способом расчета является определение числа теоретических ступеней равновесия, как это делается при расчете жидкостной экстракции. Введение коэффициента полезного действия, учитывающего степень приближения к равновесию, позволяет определить число необходимых ступеней равновесия. Ясно, что этот коэффициент полезного действия также определяется временем контакта фаз, т. е. той же кинетикой растворения или экстрагирования.

22.4. СПОСОБЫ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ

В химической технологии применяются следующие основные способы экстрагирования и растворения: 1) периодический процесс; 2) прямоточный и противоточный процессы; 3) процесс в неподвижном слое.

Периодический процесс проводят в аппаратах с механическим или пневматическим перемешиванием. Пневматическое перемешивание позволяет в случае необходимости использовать перемешивающий агент (воздух) в качестве окислителя. При достаточно интенсивном перемешивании твердые частицы быстро движутся с изменяющейся по направлению и величине скоростью, то отставая от потока омывающей их жидкости, то опережая его. В этих условиях возникает переменная во времени скорость обтекания, обусловленная инерцией твердых частиц. При таком *инерционном* режиме создаются благоприятные условия для ускорения процессов растворения и экстрагирования, несмотря на то что движущая сила процесса снижается по мере приближения системы к состоянию равновесия.

При слабом перемешивании твердые частицы находятся в жидкости во взвешенном состоянии, т. е. в течение довольно длительно времени движутся поочередно в восходящем и нисходящем потоках жидкости. При этом вся их поверхность омывается жид-

костью, но скорость обтекания в данном случае определяется силой тяжести частиц и уступает по величине соответствующим скоростям при инерционном режиме.

Прямоточный и противоточный процессы, проводимые в аппаратах непрерывного действия, широко распространены. В принципе, экстрагирование и растворение можно проводить непрерывно в аппарате с мешалкой путем непрерывного подвода в аппарат твердой и жидкой фаз и отвода их из него. Однако осуществление непрерывного процесса таким способом неизбежно приведет к падению его интенсивности из-за того, что поступающий в обработку твердый материал будет взаимодействовать с раствором, концентрация которого в аппарате вследствие интенсивного перемешивания близка к концентрации насыщения. Это вызовет значительное снижение движущей силы процесса и, соответственно, скорости экстракции по сравнению со средней скоростью (за одну операцию) в периодическом процессе, где аналогичные условия создаются только на конечной его стадии. Кроме того, в одиночном аппарате возможен проскок некоторой части твердых частиц, в результате чего время пребывания может оказаться недостаточным для достижения высокой степени извлечения экстрагируемого вещества.

В связи с этим экстрагирование и растворение проводят в каскаде последовательно соединенных аппаратов с мешалками, через которые пульпа движется самотеком (рис. 22-6). При работе по такой прямоточной схеме движущая сила процесса постепенно снижается от ступени к ступени, но не в такой степени, как в одном аппарате с мешалкой, где со свежим растворителем смешивается конечный концентрированный раствор. При числе ступеней, обычно не превышающем 3-6, в таких установках достигается достаточно высокая степень извлечения.

Более эффективным является проведение непрерывных процессов по принципу противотока. При движении твердых частиц

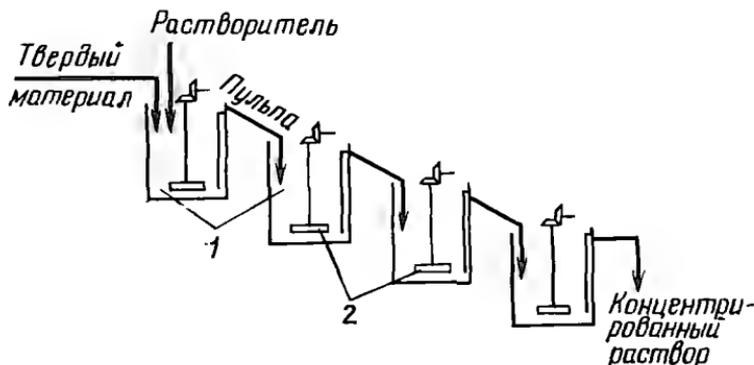


Рис. 22-6. Каскад последовательно соединенных аппаратов (1) с мешалками (2) при прямотоке

навстречу потоку жидкости в батарее аппаратов на конце установки, где вводится свежий растворитель, последний взаимодействует с проэкстрагированным в значительной степени материалом, и на другом ее конце исходный твердый материал обрабатывается концентрированным раствором. При этом достигается более равномерная работа аппаратов: на том конце установки, где вводят растворитель, удается повысить степень извлечения из глубины пор твердого материала, а на противоположном конце — эффективно использовать концентрированный раствор для экстракции с поверхности кусков (зерен) твердого материала. В итоге повышается концентрация раствора, уменьшается расход растворителя и увеличивается производительность аппаратуры.

В противоточных аппаратах мелкие частицы увлекаются жидкостью в направлении, противоположном движению твердой фазы. В связи с этим два проточных аппарата могут быть соединены так, чтобы установка в целом работала по принципу противотока.

В процессах экстракции конечный раствор должен быть отделен от твердого нерастворимого остатка (шлама), который для этой цели подвергают промывке. Промывку проводят на фильтрах, центрифугах и отстойниках. В непрерывных процессах экстракции обычно применяют противоточные схемы промывки, например на непрерывнодействующих барабанных вакуум-фильтрах.

22.5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАКТОРОВ И АППАРАТОВ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ

На рис. 22-7 представлена схема смесительно-отстойной системы аппаратов, состоящей из трех модулей, каждый из которых включает в себя аппарат с мешалкой 1, отстойник 2 со шнековым 3 или иным транспортирующим устройством, сборник 4 и насос 5. Твердая фаза транспортируется в направлении, противоположном движению раствора, обеспечивая ступенчатый противоток.

На рис. 22-8 изображена схема непрерывнодействующего двухколонного аппарата, реализующего принцип непрерывного противотока. Он заключен в корпус 1 прямоугольного сечения, внутри которого движется ролик цепи 3. К последним прикреплены прямоугольные рамки 2, обтянутые сеткой, на которой располагается твердый материал. В некоторых конструкциях рамки заменены перфорированными ковшами. Сравнивая противоточные аппараты (см. рис. 22-7 и 22-8), заметим, что в смесительно-отстойном аппарате (см. рис. 22-7) благодаря интенсивному перемешиванию скорость растворения (экстрагирования) выше, чем в аппарате, изображенном на рис. 22-8.

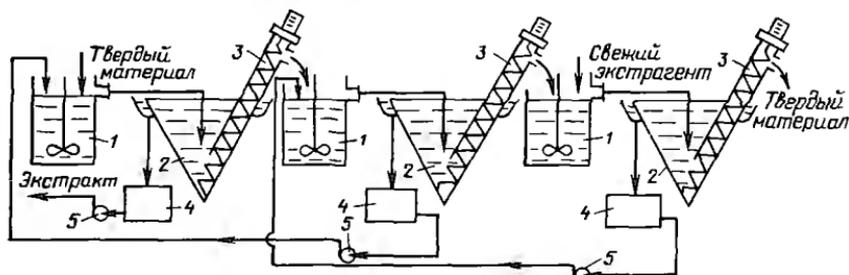


Рис. 22-7. Смесительно-отстойная противоточная экстракционная система аппаратов: 1 — аппараты с мешалкой; 2 — отстойники; 3 — шнеки; 4 — сборники; 5 — насосы

Рис. 22-8. Противоточный аппарат для экстрагирования:

1 — корпус; 2 — рамки; 3 — роликовая цепь; 4 — ведущий барабан

К числу непрерывнодействующих противоточных аппаратов относится карусельный экстрактор (рис. 22-9), вращающийся ротор 1 которого разбит на секции 3 радиальными перегородками 2. Каждая секция заполняется исходным дисперсным материалом, совершает полный оборот за время, необходимое для заданной степени экстрагирования, и автоматически разгружается. Скорость вращения ротора можно регулировать в широких пределах; тем самым регулируется время экстрагирования. Экстрагент подается в каждую секцию; там он фильтруется сквозь слой материала, стекает в промежуточную емкость и вновь поступает на орошение противотоком на другую секцию.

К числу перспективных относится аппарат слоевого типа (рис. 22-10). В цилиндрическую колонну 1 через нижний штуцер непрерывно поступает жидкость, которая фильтруется сквозь слой движущегося сверху вниз материала. Раствор высокой концентрации, поступающий в расширенную часть 2 колонны, которая играет роль сепаратора, через боковой штуцер покидает аппарат для дальнейшей переработки. Исходный твердый дисперсный материал непрерывно подают через загрузочную трубу и выводят снизу.

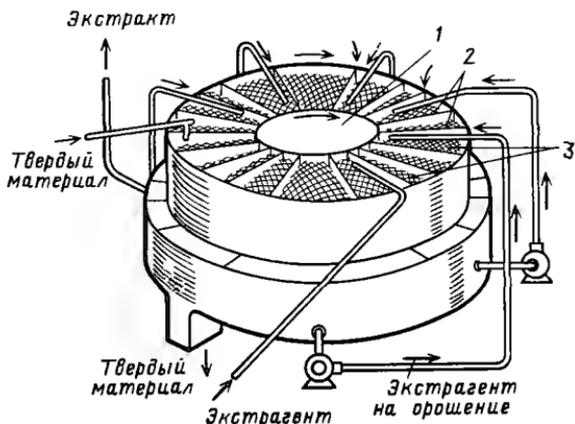
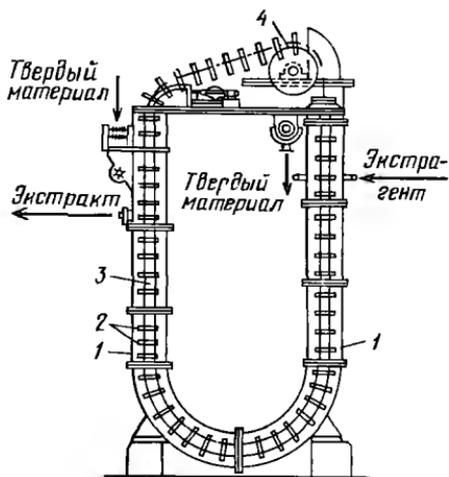
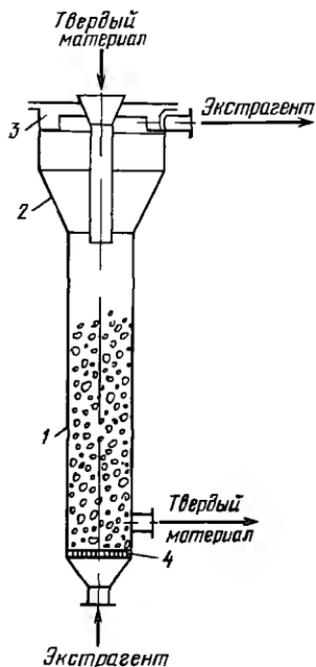


Рис. 22-9. Карусельный экстрактор:

1 — ротор; 2 — перегородки; 3 — секции

Рис. 22-10. Аппарат слоевого типа:

1 — колонна; 2 — сепаратор; 3 — кольцевой желоб; 4 — рас-
пределительная решетка



Аппарат может работать как в режиме плотного движущегося слоя, так и в режиме псевдооживленного слоя. Отличительными его особенностями являются высокая объемная производительность, а также простота устройства.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. *Что понимается под процессами растворения и экстрагирования в системе твердое тело – жидкость?*
2. *Запишите уравнения материального баланса для периодического и непрерывного процессов растворения.*
3. *Запишите уравнение кинетики растворения. Как определяют величины, входящие в это уравнение?*
4. *Как определяют время полного растворения в замкнутом аппарате при прямотоке и противотоке?*
5. *Запишите уравнения материального баланса процесса экстрагирования растворенного вещества из твердого тела для прямоточного и противоточного движения фаз.*
6. *Как определяют длину экстракционного аппарата для обеспечения заданной концентрации экстрагируемого вещества в твердом теле?*
7. *Покажите распределение концентраций в твердом теле при экстрагировании вещества из этого тела.*
8. *Как определяют полное экстрагирование твердого вещества?*
9. *Охарактеризуйте способы экстрагирования и растворения.*
10. *Опишите устройство, раскройте принцип действия аппаратов для растворения и экстрагирования из твердых тел.*

ГЛАВА 23

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизацией называют процесс образования твердой фазы в виде кристаллов из раствора и расплавов, а также из газов и паров. Кристаллизация широко применяется в химической, нефтехимической, металлургической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности для решения следующих задач: выделения кристаллической фазы из растворов и расплавов, разделения смесей при однократной или многократной частичной кристаллизации, глубокой очистки веществ от примесей, выращивания монокристаллов. Получение большого количества кристаллов в промышленном масштабе называют *массовой кристаллизацией*. В результате проведения массовой кристаллизации получают сыпучий продукт – кристаллы различного размера.

Для каждого вещества геометрическая форма кристаллов специфична. Всего известно 32 вида симметрии кристаллов, которые сгруппированы в 7 кристаллографических форм (сингоний) – кубич-

ческую, тригональную, тетрагональную, гексагональную, ромбическую, моноклинную, триклинную.

Процесс кристаллизации происходит только в том случае, когда исходная фаза находится в состоянии *пересыщения* или *переохлаждения*. Пересыщенными называют такие растворы, в которых концентрация растворенного вещества выше его растворимости. Поскольку пересыщенные растворы неустойчивы, то из них выделяется избыточное количество растворенного вещества, т.е. происходит процесс кристаллизации. После прекращения выделения кристаллов раствор становится насыщенным. Такой раствор называют *маточным*, или *маточником*, для отделения которого от твердой фазы используют отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др.

Кристаллизация состоит из двух основных стадий — *образования зародышей кристаллов* и *роста кристаллов*, причем обе эти стадии обычно протекают одновременно. Если скорость образования зародышей кристаллов больше скорости их роста, то получается большое количество мелких кристаллов. Если же скорость появления зародышей кристаллов меньше скорости их роста, то образуются кристаллы больших размеров, но в меньшем количестве.

Начало образования зародышей кристаллов происходит не во всем объеме раствора или расплава, а в так называемых *центрах кристаллизации*, которыми могут быть, например, различные механические примеси; они могут возникать под влиянием шероховатостей стенок аппарата и других случайных факторов. Для ускорения и равномерного образования зародышей во всем объеме раствора или расплава в аппарат подают *затравку* — мелкие частицы кристаллизующегося вещества, которые и являются зародышами кристаллов. Если нужно получить кристаллы крупных размеров, то число затравочных кристаллов должно быть невелико.

Наибольшее распространение в технике и лабораторной практике получила кристаллизация из растворов и расплавов. Кристаллизация из растворов применяется в основном для очистки и разделения неорганических веществ. При этом процесс протекает при значительно более низких температурах, чем при кристаллизации расплавов тех же веществ. Кристаллизация из растворов является процессом, обратным растворению. Поэтому тепловой эффект кристаллизации равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту растворения. Это означает, что вещества, растворяющиеся с поглощением теплоты, кристаллизуются с выделением теплоты, и наоборот. Иногда эти эффекты из-за побочных явлений (образования кристаллогидратов и др.) не равны.

В промышленности используют два основных метода кристаллизации: *изотермический*, в котором перенасыщение раствора достигается удалением части растворителя путем выпаривания при постоянной концентрации (температура постоянна), и *изогидрический*, при котором пересыщение раствора достигается охлаждением раствора при сохранении массы растворителя, на что указывает название этого метода.

Изотермическая кристаллизация используется для растворов, у которых растворимость либо слабо увеличивается с ростом температуры, либо уменьшается. В этом случае охлаждение не позволяет достичь нужной степени перенасыщения.

Изогидрический метод используется в случае сильного роста растворимости при увеличении температуры. В промышленности также используется комбинация этих методов – *кристаллизация под вакуумом*, при которой одновременно происходят отгонка растворителя и понижение температуры.

Кроме рассмотренных основных методов кристаллизации в промышленности применяют также *высаливание*, при котором в раствор вводят добавки (соли, кислоты и др.), снижающие растворимость кристаллизующегося вещества.

Рассмотренные выше примеры кристаллизации включают лишь физические процессы образования кристаллической фазы. Кристаллизацию с химической реакцией называют *аддуктивной*. При этом в раствор добавляют реагент, образующий с выделяемым веществом комплексное соединение – *аддукт*. Полученное комплексное кристаллическое соединение отделяют от раствора, например фильтрованием, и затем подвергают термическому разложению, при котором целевой продукт отделяется от комплексобразователя.

Кристаллизацию можно проводить периодически или непрерывно. Периодическую кристаллизацию используют обычно в установках малой производительности. В крупнотоннажных производствах, как правило, применяют непрерывную кристаллизацию.

Процесс кристаллизации в промышленных условиях включает в себя обычно несколько последовательных стадий: подготовку раствора (доведение раствора до состояния пересыщения), собственно кристаллизацию, отделение кристаллов от маточника, промывку кристаллов и их сушку.

23.1. РАВНОВЕСИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Растворимость веществ в жидких растворителях существенно зависит от их химической природы, свойств растворителя, температуры и давления. В качестве растворителей в промышленности наиболее часто используют воду, а также ряд органических соединений – спирты, углеводороды и др.

Как правило, растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается. При понижении температуры такие растворы становятся пересыщенными и переходят в состояние неустойчивого равновесия, продолжительность которого определяется степенью отклонения от равновесия, свойствами растворенного вещества и растворителя. Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается выпадением кристаллов, т.е. возникновением процесса кристаллизации. На величину предельного (максимального) пересыщения оказывают влияние свойства

растворенного вещества и растворителя, температура раствора, скорость охлаждения, наличие примесей, механические воздействия и т. д. Поэтому обычно величину предельного пересыщения определяют экспериментально или по приближенным эмпирическим уравнениям*.

Зависимость между давлением и температурой при фазовом переходе в условиях кристаллизации выражается уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$dP/dT = q/[T(V_1 - V_2)],$$

где q – теплота кристаллизации (из жидкого или газообразного состояния); V_1 – удельный объем вещества в жидком состоянии (при переходе жидкость – твердое тело) или в газообразном состоянии (при переходе газ – твердое тело); V_2 – удельный объем вещества в твердом состоянии.

Обычно $V_1 > V_2$, поскольку удельный объем большинства веществ при переходе в твердое состояние уменьшается вследствие увеличения плотности. Очевидно, при этом $dP/dT > 0$, т. е. давление P , при котором совершается фазовый переход, растет с увеличением температуры.

На рис. 23-1 представлена диаграмма состояний газ – жидкость – твердое тело. Точка A является тройной: в ней в равновесии одновременно находятся газ, жидкость и твердое тело, что соответствует правилу фаз Гиббса. Действительно, для однокомпонентной системы $K = 1$, $\Phi = 3$ (для точки A), и число степеней свободы

$$C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0,$$

т. е. при изменении любого параметра (температуры или давления) произойдет исчезновение одной или двух фаз (T , J , Π).

Линия OA является *кривой сублимации*, она отражает условия перехода твердой фазы в паровую, минуя жидкое состояние, или наоборот (процесс *десублимации*). Выше давления P_T тройной точки A , но ниже давления $P_{кр}$ переход из газообразного в твердое состояние может быть осуществлен только через жидкую фазу.

Линия AK является кривой перехода жидкости в газообразное состояние. Точка K характеризует критическое состояние системы. При температуре выше критической $t_{кр}$ исчезает различие между газом и жидкостью.

Линия AB отражает условия перехода жидкости в твердую фазу и не имеет конца, а продолжается безгранично вверх. Объясняется это тем, что жидкая фаза в отличие от кристаллической не имеет строго определенной структуры.

Анализ условий равновесия в бинарных и многокомпонентных системах удобно проводить с помощью фазовых диаграмм в координатах концентрация – температура. Для чистых веществ такие зависимости приводятся в справочной литературе.

* См., например: Пономаренко В. Г., Ткаченко К. П., Курлянд Ю. А. Кристаллизация в псевдоожигенном слое. Киев: Техніка, 1972. 132 с.

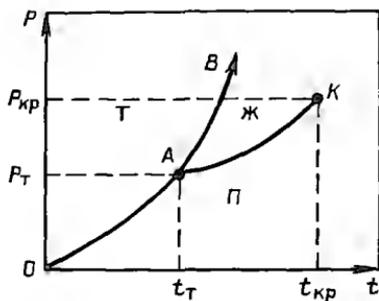


Рис. 23-1. Диаграмма состояний газ (пар)–жидкость–твердое тело (П, Ж, Т)

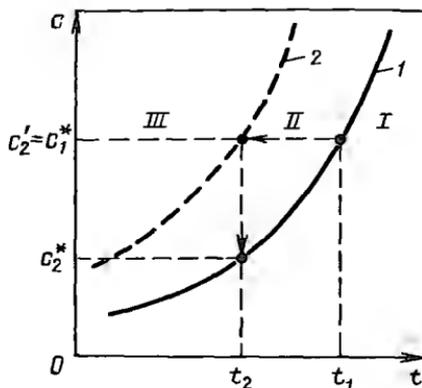


Рис. 23-2. Зависимость равновесной концентрации (1) и пересыщения (2) от температуры:

I–III–области соответственно ненасыщенного раствора, метастабильная и лабильная

На рис. 23-2 показана зависимость концентрации, соответствующей условиям растворимости (кривая 1) и пересыщения (кривая 2) данного вещества, от температуры. На этом рисунке можно выделить три области. Область I соответствует состоянию раствора до насыщения (ниже линии насыщения $\bar{1}$); кристаллизации в этой области не происходит. Пунктирная линия 2 делит область пересыщенных растворов на две части – на относительно устойчивую, или *метастабильную*, область II и неустойчивую, или *лабильную*, область III, в которой происходит массовая кристаллизация.

Пересыщенные растворы с концентрациями, соответствующими области III, кристаллизуются очень быстро, почти мгновенно. В метастабильной области II пересыщенные растворы какое-то время остаются без существенных изменений, происходит только рост кристаллов, уже имеющихся в растворе. Следует отметить, что граница между областями II и III условна и зависит от ряда факторов, отмеченных выше. У растворов с резко возрастающей кривой растворимости при относительно небольшом снижении температуры насыщенного раствора от t_1 до t_2 (см. рис. 23-2) состояние раствора изменяется по линии $c_1^*c_2^*$ с выделением кристаллов по достижении концентрации c_2^* , вследствие чего концентрация раствора снижается по линии $c_2^*c_1^*$. Кристаллизацию подобных растворов целесообразно проводить их охлаждением, т.е. изогидрическим методом, что позволит быстро перевести состояние таких растворов от насыщения в благоприятную для кристаллизации метастабильную, а затем – в лабильную области.

Если растворимость кристаллизующего вещества очень мало зависит от температуры, то проводить процесс кристаллизации такого раствора изогидрическим методом нецелесообразно. В этом случае более рационально осуществлять кристаллизацию путем удаления части растворителя, например выпариванием, т.е. изотермическим методом.

В промежуточном случае, когда растворимость веществ с увеличением температуры растет, но вяло, можно использовать как изогидрический, так и изотермический метод или их сочетание. Наиболее рациональный выбор метода кристаллизации таких растворов может быть сделан только в результате технико-экономического расчета.

23.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Масса кристаллической фазы (G_T) определяется из материального баланса кристаллизации по сумме массы растворенного вещества и растворителя [уравнение (23.1)] и по массе растворенного вещества [уравнение (23.2)]:

$$G_n = G_T + G_x + W, \quad (23.1) \quad G_n y_n = G'_T + G_x y_x, \quad (23.2)$$

где G_n , G_x – расход соответственно начального и конечного (маточного) растворов, кг/с; G'_T , G_T – расход соответственно кристаллической фазы, включающей растворитель (кристаллосольвата или кристаллогидрата, если растворитель – вода), и кристаллической фазы в пересчете на растворенное вещество, кг/с; W – расход удаляемого растворителя, кг/с; y_n , y_x – концентрация соответственно начального и конечного (маточного) растворов, мас. доли.

Ввиду того что число молей в кристаллической фазе в форме кристаллосольвата и без растворителя одно и то же, расход безводной кристаллической фазы G'_T может быть выражен через расход кристаллосольвата:

$$G'_T = G_T M / M_{кр}, \quad (23.3)$$

где M , $M_{кр}$ – молекулярная масса соответственно кристаллов без растворителя и кристаллосольвата.

Из уравнений (23.1)–(23.3) получают расход кристаллической фазы:

$$G_T = [G_n (v_x - y_n) - W y_x] / (v_x - M / M_{кр}). \quad (23.4)$$

Если кристаллическая фаза не включает растворитель (т. е. $M / M_{кр} = 1$), уравнение (23.4) приобретает вид

$$G_T = [G_n (v_x - y_n) - W y_x] / (v_x - 1). \quad (23.5)$$

В случае изогидрической кристаллизации ($W = 0$) уравнение (23.3) принимает вид

$$G_T = G_n (v_n - y_x) / [(M / M_{кр}) - y_x]. \quad (23.6)$$

При $M / M_{кр} = 1$ получим

$$G_T = G_n (v_n - y_x) / (1 - y_x). \quad (23.7)$$

Уравнение теплового баланса кристаллизации имеет различные составляющие в случаях изотермической и изогидрической кристаллизации. При изотермической кристаллизации его составляют аналогично уравнению баланса теплоты при выпаривании:

$$G_n c_n t_n + G_T q + Q = G_x c_x t_x + (G_n + G_T - W) c_x t_x + W H_n + Q_n, \quad (23.8)$$

где c_n, c_k, c_r — теплоемкость соответственно начального раствора, маточного раствора и кристаллов; t_n, t_k — температуры соответственно начального и маточного растворов; q — теплота кристаллизации, Дж/кг; Q — приход теплоты с теплоносителем, Вт; Q_n — потери теплоты, Вт; H_n — энтальпия вторичных паров, Дж/кг.

Если в качестве нагревающего агента используется насыщенный водяной пар, то с помощью уравнения (23.8) можно определить его расход D [с учетом того, что $Q = D(H - c_{\text{кон}}t_{\text{кон}}) = Dr$]:

$$D = [G_n(c_n t_k - c_n t_n) + G_r(c_r t_k - q - c_r t_r) + W(H_n - c_k t_k) + Q_n]/r. \quad (23.8a)$$

Здесь H_n и r — соответственно энтальпия и теплота конденсации водяного пара; $c_{\text{кон}}$ и $t_{\text{кон}}$ — соответственно теплоемкость и температура конденсата.

В случае изогидрической кристаллизации ($W = 0$) тепловой баланс имеет следующий вид:

$$G_n c_n t_n + G_r q + G_{\text{ок}} c_{\text{ок}} t_{\text{ок н}} = G_r c_r t_k + (G_n - G_r) c_k t_k + G_{\text{ок}} c_{\text{ок}} t_{\text{ок к}} + Q_n, \quad (23.9)$$

где $G_{\text{ок}}$ и $c_{\text{ок}}$ — соответственно расход и теплоемкость охлаждающей жидкости, $t_{\text{ок н}}$ и $t_{\text{ок к}}$ — соответственно начальная и конечная температуры охлаждающей жидкости.

Тогда расход охлаждающей жидкости будет определяться по формуле

$$G_{\text{ок}} = [G_n(c_n t_n - c_k t_k) + c_k t_k - c_r t_r - Q_n]/[c_{\text{ок}}(t_{\text{ок к}} - t_{\text{ок н}})]. \quad (23.10)$$

23.3. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кристаллизация идет с достаточной скоростью лишь в пересыщенных растворах. В пересыщенном растворе в первый — *инкубационный* — период образуются зародыши кристаллов. Начало и скорость образования зародышей в растворе зависит от степени пересыщения, природы растворенного вещества и растворителя, наличия нерастворимой твердой фазы, действия электрического поля и других факторов.

Причиной возникновения зародышей кристаллов в растворах является флуктуация концентраций, в результате чего образуются «дозародыши» кристаллов, представляющие собой скопления молекул или ионов растворенного вещества. «Дозародыши» могут быстро образовываться под действием теплового движения молекул раствора. В случае столкновения друг с другом такие скопления либо распадаются, либо укрупняются. Когда при укрупнении размер «дозародышей» достигает некоторой критической величины, образуются зародыши кристаллов. Начиная с некоторого критического размера $r_{\text{кр}}$, составляющего 0,5–5 нм, начинается быстрый рост зародышей и образование большого числа кристаллов различного размера. Чем меньше критический размер кристалла $r_{\text{кр}}$, тем больше должна быть степень пересыщения раствора. Эта закономерность выражается следующим уравнением:

$$\ln(c/c^*) = 2\sigma M/(r_{\text{кр}}\rho_r RT), \quad (23.11)$$

где c — концентрация раствора в момент начала кристаллизации, кг/м³; c^* — равновесная растворимость, кг/м³; σ — поверхностное натяжение, Н/м; M — молекулярная масса кристаллов; ρ_r — плотность кристаллов.

Величина c/c^* называется *степенью пересыщения*. На стадии роста кристаллов происходит образование крупных кристаллов за счет массообмена с жидкой фазой. Стадии образования зародышей и роста кристаллов могут проходить быстрее при увеличении степени пересыщения, при более высокой температуре, при интенсивном перемешивании и добавке нерастворимых твердых частиц («затравки»).

Скорость увеличения массы каждого из кристаллов при их росте зависит от интенсивности внешнего массообмена и скорости включения молекул растворенного вещества в кристаллическую решетку. Скорость подвода вещества к поверхности кристалла описывается уравнением массоотдачи

$$dM/Fdt = \beta_c(c - c_n), \quad (23.12)$$

где M – масса кристаллической фазы, кг; β_c – коэффициент массоотдачи в жидкой (сплошной) фазе; c – концентрация вещества в объеме раствора, кг/м³; c_n – концентрация вещества у поверхности кристалла, кг/м³.

Если скорость прироста массы кристаллов велика, то общую скорость процесса кристаллизации можно определять по уравнению (23.12), так как в этом случае *основное сопротивление процессу* (т. е. лимитирующая стадия процесса) будет сосредоточена в фазе раствора.

Скорость прироста массы кристалла (или встраивания молекул в кристалл) может быть описана следующим выражением:

$$dM/dtF = \beta_r(c_n - c^*), \quad (23.13)$$

где β_r – коэффициент массоотдачи в твердой (дисперсной) фазе; c^* – концентрация насыщения.

По уравнению (23.13) можно определять общую скорость процесса кристаллизации, если скорость подвода вещества к поверхности кристалла велика, т. е. в этом случае лимитирующей стадией процесса является скорость прироста массы кристалла.

В случае соизмеримых скоростей процессов в сплошной и дисперсной (твердой) фазах общая скорость процесса может быть определена по уравнению массопередачи [при сопоставлении выражений (23.12) и (23.13)]:

$$dM = [(c - c^*)/(\beta_c^{-1} + \beta_r^{-1})] Fdt = K_c(c - c^*) Fdt, \quad (23.14)$$

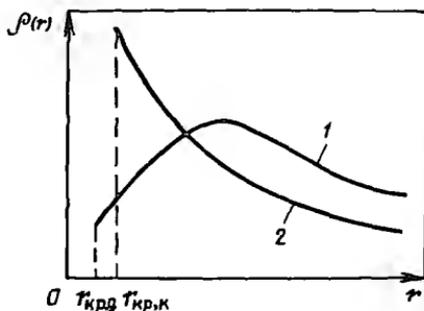
где $K = (1/\beta_c + 1/\beta_r)^{-1}$ – коэффициент массопередачи.

Использование уравнения (23.14) для расчета скорости процесса кристаллизации затруднено тем, что отсутствуют обобщенные зависимости для определения значений K_c . Кроме того, часто зависимость скорости процесса прироста массы кристалла [уравнение (23.13)] от движущей силы $(c_n - c^*)$ оказывается нелинейной.

В диффузионной области, когда общая скорость процесса описывается уравнением массоотдачи (23.12) при $c_n = c^*$ кристаллизация существенно ускоряется при возрастании значений параметров, уменьшающих толщину диффузионного пограничного слоя: скорости потока, частоты вращения мешалки, коэффициента молеку-

Рис. 23-3. Плотность распределения кристаллов по размерам:

1 – в диффузионной области ($Nu' \approx 2$); 2 – в кинетической области при постоянной скорости роста кристаллов



лярной диффузии и снижения вязкости среды, иначе говоря – при увеличении значений критерия Рейнольдса и диффузионного критерия Прандтля.

Возрастание температуры также увеличивает скорость образования кристаллов под влиянием снижения вязкости среды и минимального критического размера кристалла [уравнение (23.11)], после достижения которого начинается массовая кристаллизация.

Соотношение скорости образования зародышей и их роста определяет конечный размер кристаллов. Увеличение температуры кристаллизации, скорости перемешивания и степени пересыщения уменьшает средний размер образующихся кристаллов, поскольку скорость образования зародышей в этих случаях увеличивается быстрее, чем скорость наращивания массы кристаллов.

Быстрое охлаждение раствора и малая молекулярная масса растворенного вещества также способствуют получению более мелких кристаллов. Чем меньше получаемые кристаллы, тем меньше они содержат примесей. Недостатком мелкокристаллического продукта является трудность его отделения от раствора.

Распределение кристаллов по размерам может быть весьма разнообразным. Кроме упомянутых выше факторов, влияющих на средний размер кристаллов, распределение частиц по размерам зависит от структуры потоков в аппарате (т.е. от распределения частиц по времени пребывания в аппарате), и от того, какая стадия массопереноса определяет скорость процесса кристаллизации.

В качестве примера на рис. 23-3 представлены дифференциальные функции распределения кристаллов по размерам [$\rho(r)$] в аппарате полного смешения в диффузионной области (кривая 1), когда скорость определяется внешним массообменом (при $Nu' \approx 2$), и в кинетической области (кривая 2), когда скорость роста кристалла лимитируется скоростью включения молекул в кристаллическую решетку и не зависит от размера кристалла.

Помимо рассмотренной – диффузионной – модели процесса кристаллизации известны и другие модели, например *поверхностного натяжения*, *адсорбционная*, *дислокационная*, сущность которых описывается в специальной литературе*.

* См., например: Гельперин Н. И., Носов Г. А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 306 с.

23.4. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Кристаллизация может осуществляться как в целях получения кристаллической фазы из растворов и расплавов, так и в целях разделения смесей. Разделение смесей методом кристаллизации основано на обогащении или обеднении жидкой и кристаллической фаз по целевым компонентам при проведении однократной или многократной частичной кристаллизации. Рассмотрим кристаллизационное разделение растворов на примере системы, состоящей из растворителя и двух растворенных разделяемых веществ.

По физическому смыслу методы разделения смесей при их частичной кристаллизации аналогичны методам перегонки, когда система пар–жидкость и процессы частичной конденсации и испарения аналогичны системе жидкость–кристаллы и процессам частичной кристаллизации и растворения. По аналогии с перегонкой отношение концентраций в равновесных кристаллической и жидкой фазах (α) называют *коэффициентом разделения*:

$$\alpha = x(1 - y)/[(1 - x)y]. \quad (23.15)$$

В отличие от перегонки целевой компонент чаще концентрируется в фазе x (твердой фазе), поэтому коэффициент разделения при кристаллизации является обратной величиной по отношению к коэффициенту разделения (относительной летучести) при перегонке.

Коэффициент разделения показывает, насколько целевой компонент сконцентрирован в кристаллической фазе по отношению к жидкой. В случае глубокой очистки, когда $x \ll 1$ и $y \ll 1$ являются концентрациями примеси в твердой и жидкой фазах, выражение для коэффициента разделения упрощается, и $\alpha = x/y$. При $\alpha > 1$ примесь будет концентрироваться в выпадающих кристаллах, при $\alpha < 1$ содержание примеси будет увеличиваться в маточном растворе.

Будем в первом приближении считать процесс кристаллизации равновесным с постоянным во времени коэффициентом разделения α . Принимая исходное количество раствора G_n , конечное количество образовавшихся кристаллов $G_{т.к}$ и количество маточного раствора G_k , получим

$$G_n = G_{т.к} + G_k, \quad (23.16) \quad G_n y_n = G_{т.к} \bar{x} + G_k y_k, \quad (23.17)$$

где \bar{x} —средняя концентрация примеси в кристаллах.

Полученная система уравнений содержит три неизвестных: $G_{т.к}$, G_k и \bar{x} или y_k . Для замыкания рассматриваемой системы уравнений составим материальный баланс для бесконечно малого промежутка времени процесса кристаллизации. Обозначим G_T и G как количество кристаллической и жидкой фаз в текущий момент времени, а y и x —в качестве текущих жидкой и твердой фаз.

За бесконечно малое время изменение количества примеси в жидкой фазе будет равно $-d(yG)$. За этот промежуток времени в кристаллическую фазу уйдет $x dG_T$ примеси. Приравняв изменение количества примеси в фазах, получим

$$-d(yG) = x dG_T,$$

Поскольку $-dG = dG_T$, получим

$$(\alpha - 1)dG/G = dy/y. \quad (23.18)$$

Решая дифференциальное уравнение (23.18) при $G = G_n$, $y = y_n$, $G = G_n - G_{T,x}$, $y = y_x$, получим

$$y_x = y_n(1 + G_T/G_n)^{\alpha-1}. \quad (23.19)$$

Для любого текущего момента времени последнее выражение запишется так:

$$y = y_n(1 - G_T/G_n)^{\alpha-1}. \quad (23.20)$$

Решение системы уравнений (23.16), (23.17) и (23.19) позволяет определить количество жидкой и твердой фаз G_x и $G_{T,x}$ и их концентрации y_x или \bar{x} . В частности, среднее содержание примеси в кристаллах определяется таким образом:

$$\bar{x} = (y_n G_n/G_{T,x}) [1 - (1 - G_T/G_n)^\alpha]. \quad (23.21)$$

С учетом этого выражения получим среднее значение коэффициента разделения

$$\bar{\alpha} = \bar{x}/y_x = [(1 - G_{T,x}/G_n)^{-\alpha} - 1] / [(G_n/G_{T,x}) - 1]. \quad (23.22)$$

Следует подчеркнуть, что данная методика расчета применима лишь к равновесной кристаллизации при бесконечно большой скорости переноса вещества к поверхности раздела фаз. Поскольку скорость реального процесса кристаллизации конечна, то в этом случае коэффициент разделения связывает составы неравновесных фаз и таким образом становится функцией кинетических параметров массообмена.

Соотношение между коэффициентом разделения (коэффициентом распределения), связывающим равновесные составы фаз ($\pm \alpha$), и коэффициентом разделения в неравновесном процессе ($\pm \alpha_n$) может быть найдено из материального баланса массопереноса в диффузионном пограничном слое у поверхности кристаллической фазы (рис. 23-4).

На рис. 23-4 i_x — плотность потока массы кристаллизующегося вещества; y_n — концентрация примеси на поверхности раздела фаз; y_1 — концентрация примеси в ядре жидкой фазы; y — концентрация примеси в произвольном сечении диффузионного слоя; ρ_y — плотность потока массы примеси к поверхности

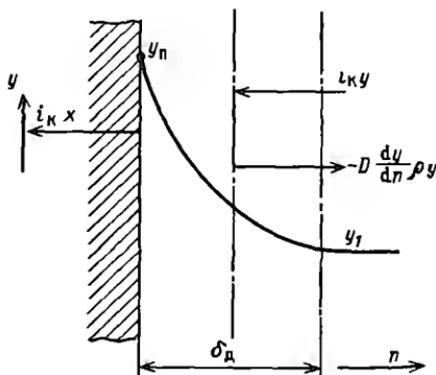


Рис. 23-4. Схема переноса вещества в пограничном слое

раздела фаз $\pm i_{\kappa} y$ делится на два потока: массу вещества примеси, переходящего в кристаллы $i_{\kappa} x$, и массу вещества, уходящего за счет диффузии в область более низкой концентрации $-D(dy/dn)\rho_y$ (принято, что избыток массы примеси и, соответственно, ее более высокая концентрация у поверхности кристаллической фазы создаются при условии низких значений коэффициента разделения, т. е. при $\alpha < 1$).

Исходя из принятых допущений, получим

$$i_{\kappa} y = i_{\kappa} x - (Ddy/dn)\rho_y$$

или

$$dy/(x - y) = i_{\kappa} dn/(D\rho_y)$$

с граничными условиями

$$n = 0, \quad y = y_n \quad \text{и} \quad n = \delta_n, \quad y = y_1.$$

После интегрирования будем иметь

$$i_{\kappa}/\beta_c = -\ln[(x - y_1)/(x - y_n)], \quad (23.23)$$

где $\beta_c = D\rho_y/\delta_n$ — коэффициент внешней массоотдачи, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Поскольку $x/y_1 = \alpha_n$ (неравновесный коэффициент разделения), а $x/y_n = \alpha$ (равновесный коэффициент разделения), уравнение (23.23) может быть записано в форме, связывающей эти два коэффициента:

$$\ln(1 - 1/\alpha) = \ln(1 - 1/\alpha_n) + i_{\kappa}/\beta_c. \quad (23.24)$$

Из уравнений (23.23) и (23.24) видно, что при малых концентрациях примеси (при $y \ll 1$) i_{κ} и β_c практически не зависят от y , а α_n также не зависит от концентрации примеси в жидкости, если $\alpha = \text{const}$. Это позволяет использовать уравнения (23.16)–(23.22) для расчета количеств образующегося маточного раствора и кристаллов, а также концентраций фаз при условии замены α на α_n .

Кристаллизационное разделение смесей обычно проводят *многократной перекристаллизацией*, поскольку степень разделения при однократной кристаллизации невелика в результате увеличения содержания маточного раствора в трещинах кристаллов, адсорбционного поглощения примеси поверхностью кристаллов и других причин. Перекристаллизация, повторенная многократно, позволяет достичь высокой степени разделения. При многократной перекристаллизации используют *методы последовательного фракционирования, противоточную кристаллизацию* и ряд других.

Последовательное фракционирование осуществляется методом *фракционной (дробной) кристаллизации*, в котором каждая образующаяся фракция в свою очередь делится на две последующие фракции. Исходный раствор дает на первой ступени две фракции: кристаллическую фазу и маточный раствор; каждая из полученных фракций на второй ступени, в свою очередь, образует две фракции, и т. д. (рис. 23-5).

Число ступеней разделения выбирают в соответствии с требуемой степенью очистки. Для каждой ступени разделения можно

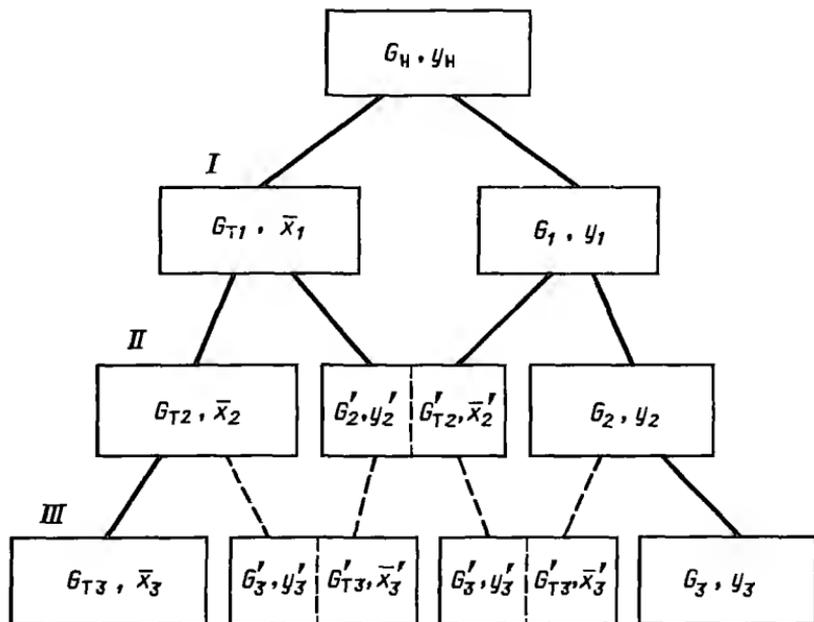


Рис. 23-5. Схема фракционной кристаллизации (I–III–ступени)

записать систему уравнений материального баланса (23.16), (23.17), (23.19) и (23.22). Наиболее рациональный вариант проведения фракционной кристаллизации требует равенства соотношения количеств твердой и жидкой фаз, образующихся на каждой ступени:

$$G_{T,i}/G_i = \theta = \text{const.}$$

С учетом этого из системы уравнений материального баланса, записанных для каждой ступени, можно получить выражение для концентрации примеси в кристаллах после n -й ступени при условии постоянства коэффициента разделения:

$$x_n = y_n [\bar{\alpha} (1 + \theta) / (1 + \bar{\alpha}\theta)]^n. \quad (23.25)$$

В случае, если $\alpha < 1$, получают очищенную кристаллическую фазу (x_n – мало), в противоположном случае, т. е. при $\alpha > 1$, получают очищенный маточный раствор (x_n – велико).

Метод фракционной кристаллизации обеспечивает высокую степень очистки, но отличается малой производительностью и высокой трудоемкостью ввиду сложности технологического осуществления его многочисленных стадий: кристаллизации, сепарации кристаллов, перемешивания кристаллов с растворителем, перемешивания промежуточных фракций, выпаривания маточных растворов.

Менее трудоемким и более производительным процессом является *противоточная многоступенчатая кристаллизация*. Связь достигаемых концентраций в кристаллической и жидкой фазах при

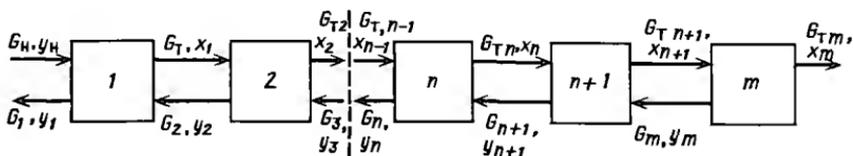


Рис. 23-6. Схема материальных потоков противоточной многоступенчатой кристаллизации

противоточной многоступенчатой кристаллизации с числом ступеней m может быть получена из материального баланса (рис. 23-6)

$$G_{n+1}y_{n+1} + G_n y_n = G_1 y_1 + G_{Tn} x_n.$$

Примем расходы фаз и коэффициент разделения постоянными в каждой ступени:

$$G_m = G_{n+1} = G_n = G_1 = G, \quad G_{Tm} = G_{Tn+1} = G_{Tn} = G_{T1} = G_T,$$

$$x_m/y_m = x_{n+1}/y_{n+1} = x_n/y_n = x_1/y_1 = \alpha.$$

Примем также, что фазы, покидающие ступени кристаллизации, находятся в равновесии (в этом случае ступень является теоретической ступенью изменения концентрации).

С учетом сделанных допущений уравнение материального баланса будет выглядеть так:

$$y_{n+1} - (G_T/G)\alpha y_n + (G_n/G)y_n - y_1 = 0. \quad (23.26)$$

Общее решение полученного уравнения в конечных разностях имеет вид

$$y = BA^n + (y_1 - Cy_n)/(1 - A), \quad (23.27)$$

где B — константа; $A = (G_T/G)\alpha = [(G_n - G)/G]\alpha = (C - 1)\alpha$; $C = G_n/G$.

Константа B может быть найдена из граничного условия $n = 0$, $y_n = y_n$:

$$B = [y_n(1 - A + C) - y_1]/(1 - A).$$

Концентрация жидкости, выходящей из последней ступени, будет определяться следующим образом:

$$y_m = BA^m - (y_1 - Cy_n)/(1 - A). \quad (23.28)$$

Концентрация примеси в жидкости, выходящей из последней ступени установки, будет вычисляться по формуле

$$x_m = \alpha BA^m - \alpha(y_1 - Cy_n)/(1 - A). \quad (23.29)$$

Из уравнения (23.29) найдем число теоретических ступеней изменения концентраций:

$$m = \lg \{ (x_m/\alpha B) - (y_1 - Cy_n)/[B(1 - A)] \} / \lg A. \quad (23.30)$$

Число действительных ступеней изменения концентраций m_n находят с учетом коэффициента полезного действия ступени E_n

определяемого экспериментально:

$$m_n = m/E.$$

(23 31)

23.5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

По условию образования и роста кристаллов кристаллизаторы подразделяют на следующие основные типы: 1) поверхностные, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности; 2) объемные, в которых образование и рост кристаллов происходят во всем объеме аппарата; 3) смешанного типа, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности и в объеме аппарата.

Объемные кристаллизаторы, в свою очередь, разделяют на прямоточные (в этих аппаратах раствор и кристаллы движутся прямотоком), емкостные (в этих аппаратах с помощью мешалок происходит полное перемешивание кристаллизующейся системы) и циркуляционные (по гидродинамическому режиму они занимают промежуточное положение между прямоточными и емкостными). Циркуляционные кристаллизаторы вследствие достаточно большой их удельной производительности и высокого качества получаемых в них кристаллов находят широкое распространение в технике.

По типу создания условий пересыщения кристаллизаторы можно подразделить на три группы: 1) изогидрические; 2) вакуумные и 3) испарительные.

Поверхностные кристаллизаторы. На рис. 23-7 представлена схема устройства изогидрического поверхностного вальцового кристаллизатора, который обычно используется для кристаллизации солей с существенно снижающейся растворимостью при понижении температуры.

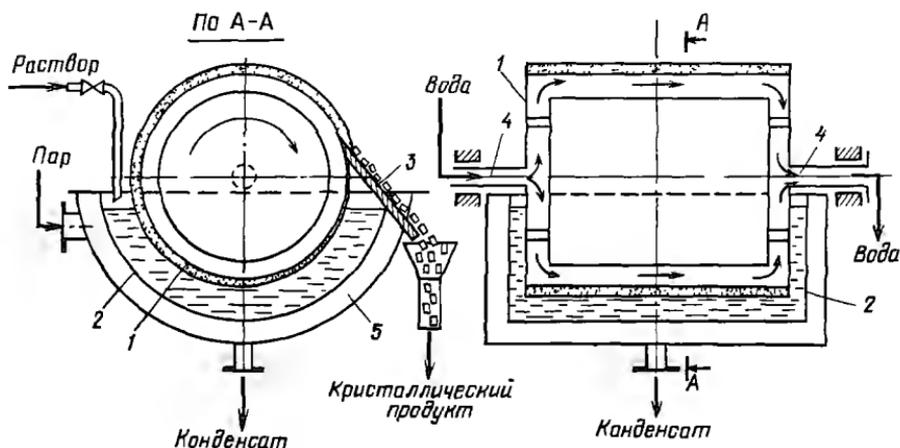


Рис. 23-7. Схема устройства вальцового кристаллизатора

1 — барабан; 2 — корыто; 3 — нож для съема кристаллов; 4 — полые валы; 5 — паровая рубашка

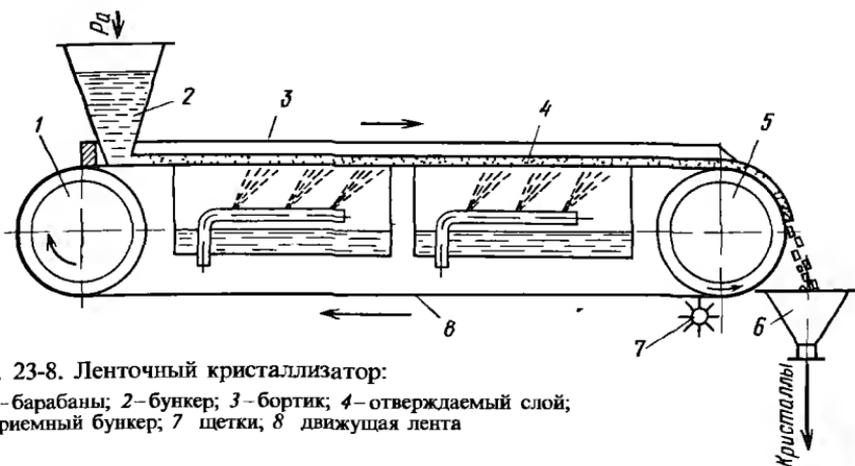


Рис. 23-8. Ленточный кристаллизатор:

1, 5 – барабаны; 2 – бункер; 3 – бортик; 4 – отверждаемый слой;
6 – приемный бункер; 7 – щетки; 8 – движущая лента

Аппарат представляет собой горизонтальный вращающийся барабан 1 с водяной рубашкой, погруженный в корыто 2 с кристаллизующим раствором. Во избежание преждевременной кристаллизации корыто снабжено паровой рубашкой 5 для нагревания раствора. За один оборот барабана (со скоростью порядка 0,1–1 м/с) на его поверхности образуется слой кристаллов, который снимается с барабана ножом 3.

Вальцовые кристаллизаторы чаще всего применяют для кристаллизации расплавов или из растворов с небольшим содержанием маточного раствора. К недостаткам кристаллизаторов этого типа следует отнести мелкокристалличность получаемого продукта; при этом в кристаллы обычно переходят все содержащиеся в исходном расплаве примеси.

Для кристаллизации расплавов применяют также ленточные кристаллизаторы (рис. 23-8).

Образование отвержденного слоя 4 происходит на бесконечной ленте 8 при охлаждении расплава снизу через эту ленту (если допустимо непосредственное охлаждение расплава, то целесообразно использовать этот метод охлаждения). Расплав на ленту можно подавать различным способом: сплошным слоем, полосами и т. п. Для очистки ленты от оставшихся на ней кристаллов (после удаления основной массы кристаллов в бункер 6) применяют металлические щетки 7.

Объемные кристаллизаторы. Этот тип кристаллизаторов получил наибольшее распространение в промышленности. Наиболее простым объемным кристаллизатором периодического действия является аппарат с рубашкой и мешалкой (рис. 23-9).

Во избежание интенсивной инкрустации внутренней поверхности аппарата разность температур раствора и охлаждающей воды (рассола) должна быть небольшой [$\approx 8\text{--}10^\circ\text{C}$ ($281\text{--}283\text{ K}$)]. С этой же целью охлаждающую воду в рубашку 2 подают после заполнения корпуса 1 аппарата раствором и образования первых зародышей кристаллов. После окончания процесса кристаллизации образовавшуюся суспензию выгружают и разделяют на фильтрах или центрифугах с получением кристаллического вещества и выделением маточного раствора.

Рис. 23-9. Объемный кристаллизатор периодического действия с мешалкой:

1—корпус; 2—охлаждающая рубашка; 3—мешалка

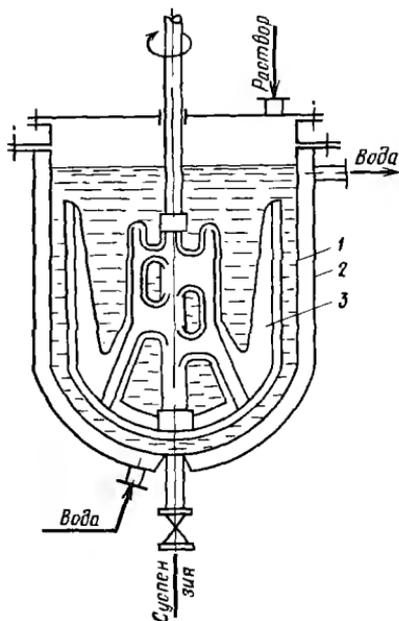
Для увеличения времени пребывания раствора эти аппараты часто соединяют последовательно—каскадом.

К объемным кристаллизаторам с испарительным охлаждением относится непрерывнодействующий качающийся кристаллизатор (рис. 23-10).

Кристаллизатор представляет собой достаточно длинное (10–15 м) открытое корыто 1 на бандажах 3, опирающихся на ролики 2. Корыто устанавливается с небольшим наклоном вдоль его продольной оси. С помощью специального привода (на рис. 23-10 привод не показан) корыто медленно качается на опорных роликах. Охлаждение раствора осуществляется за счет теплообмена с окружающей средой. Этот процесс малоинтенсивен. Медленное движение и охлаждение раствора влечет за собой снижение скорости образования зародышей, что приводит к укрупнению образующихся кристаллов (до 10–15 мм). При этом кристаллы обычно имеют правильную форму, поскольку они хорошо омываются раствором. В этих аппаратах возможно скольжение кристаллов, что сопровождается продольным перемешиванием раствора, в результате чего образуется мелкокристаллический продукт. Для устранения этого явления в корыте устанавливают поперечные перегородки 4.

Большим достоинством качающегося кристаллизатора является отсутствие движущихся частей в кристаллизующемся растворе, благодаря чему возможен широкий выбор конструктивных материалов. К его недостаткам следует отнести громоздкость, низкую производительность, возможность создания тяжелых условий труда вследствие испарения раствора в производственном помещении и др.

Широкое распространение в промышленности получили разнообразные по конструкции объемные кристаллизаторы с псевдооживленным слоем кристаллов. Интенсивное перемешивание при псевдооживлении увеличивает массоперенос, что приводит к ускорению роста кристаллов. Степень пересыщения раствора при этом достаточно быстро снижается. Если температуры и гидродинамические условия одинаковы, то в этом случае с уменьшением степени пересыщения раствора скорость роста кристаллов увеличивается быстрее, чем скорость образования зародышей. Поэтому метод псевдооживления применяют для кристаллизации относительно слабо пересыщенных растворов вблизи границы метастабильной области. При этом необходимо регулировать степень пересыщения, температуру, время пребывания кристаллов в аппарате. Более крупные кристаллы быстрее осаждаются на дно, а кристаллы меньших размеров продолжают расти в псевдооживленном слое. Тем самым в кристаллизаторах с псевдооживленным слоем кристаллов возможно регулирование их размеров.



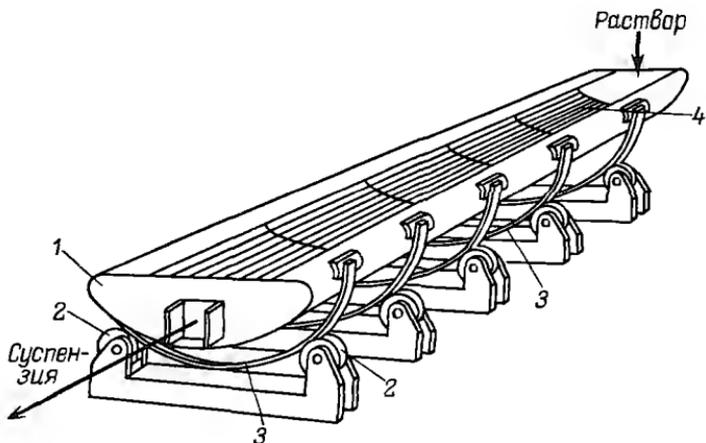


Рис. 23-10. Непрерывнодействующий качающийся кристаллизатор с испарительным охлаждением:

1—корыто; 2—опорные ролики; 3—бандажи; 4—перегородки

Кристаллизацию в псевдооживленном слое можно проводить изогидрически или с удалением части растворителя испарением (изотермически).

На рис. 23-11 показана схема устройства изогидрического кристаллизатора непрерывного действия с псевдооживленным слоем кристаллов. Исходный горячий раствор поступает во всасывающую циркуляционную трубу 6, где смешивается с маточным раствором, который циркулирует по замкнутому контуру. В холодильнике 4 раствор, охлаждаясь, становится пересыщенным. При поступлении раствора в корпусе 1 происходят выпадение кристаллов, их рост в слое, псевдооживленном движущимся снизу вверх раствором. Вследствие выпадения кристаллов пересыщение

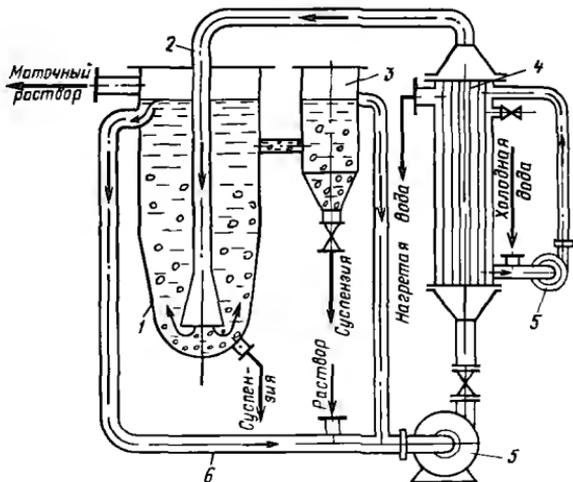


Рис. 23-11. Изогидрический кристаллизатор с псевдооживленным слоем кристаллов: 1—корпус; 2—центральная труба; 3—отстойник; 4—холодильник; 5—насосы; 6—циркуляционная труба

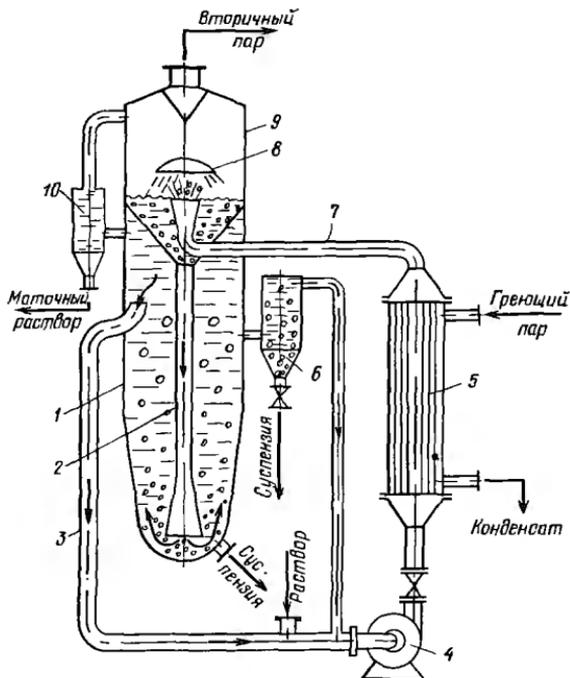


Рис. 23-12. Вакуум-выпарной кристаллизатор с псевдооживленным слоем кристаллов: 1—корпус; 2, 3, 7—циркуляционные трубы, 4—насос; 5—теплообменник, 6—отстойник; 8—отбойник; 9—сепаратор, 10—емкость для сбора маточного раствора

раствора снижается. Суспензию, включающую достаточно крупные кристаллы, непрерывно выводят из нижней части аппарата, а периодически—из отстойника 3.

Вакуум-выпарной кристаллизатор с псевдооживленным слоем кристаллов (рис. 23-12) применяют для кристаллизации растворов солей, растворимость которых мало изменяется с изменением температуры. В этих аппаратах удаление части растворителя происходит вследствие выпаривания раствора. Конструкции таких кристаллизаторов аналогичны конструкциям выпарных аппаратов. Исходный раствор поступает в циркуляционную трубу 3 и вместе с маточным раствором—в теплообменник 5, нагревается до кипения и попадает в расширительную часть трубы 7, где происходит интенсивное вскипание. Пересыщенный раствор затем по трубе 2 опускается в нижнюю часть аппарата 1, в котором во взвешенном состоянии происходят образование и рост кристаллов. Более крупные кристаллы отводятся из нижней части аппарата вместе с частью маточного раствора, а периодически—из отстойника 6.

Поверхностно-объемные кристаллизаторы. К этому типу аппаратов можно отнести барабанные кристаллизаторы с воздушным охлаждением (рис. 23-13).

Корпус кристаллизатора представляет собой слегка наклонный, вращающийся от привода 2 барабан 1 с бандажми 3. Горячий раствор поступает в верхний конец барабана, непрерывно перемешивается и охлаждается воздухом, движущимся противотоком по отношению к движению раствора. Образующиеся на внутренней поверхности кристаллы (инкрустация) не влияют на производительность кристаллизатора, поскольку охлаждение раствора осуществляется при непосредственном его контакте с воздухом. Для устранения инкрустации внутри барабана во всю его длину

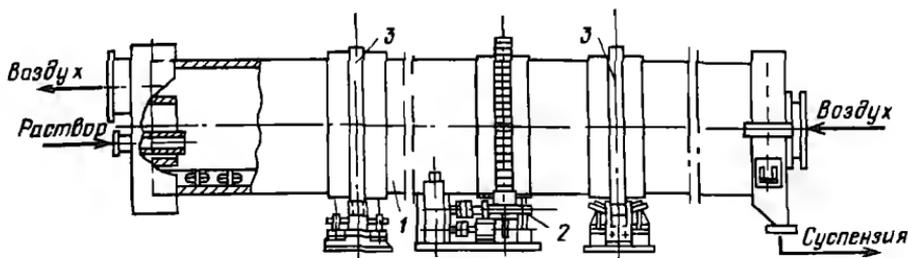


Рис. 23-13. Барабанный кристаллизатор с воздушным испарительным охлаждением: 1—вращающийся барабан, 2—привод; 3—бандажи

монтируют подвижные цепи, которые при вращении барабана сбивают инкрустацию, а образующиеся при этом кристаллы смешиваются с основной их массой в барабане.

23.6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ

Кристаллизация расплавов обладает рядом преимуществ по сравнению с рассмотренными выше методами разделения, например с ректификацией, экстракцией: низкие расходы энергии, возможность разделения азеотропных и близкокипящих смесей, проведения процесса при низких температурах и др. Этот процесс все шире применяется в химической технологии (в производстве удобрений, щелочей и др.) в основном для отверждения и разделения расплавов на фракции и для выращивания монокристаллов. Отметим, что между процессами кристаллизации расплавов и из растворов нет принципиального термодинамического различия. Процесс разделения кристаллизацией расплавов часто называют *фракционным плавлением*.

Фазовое равновесие фракционного плавления обычно характеризуется диаграммами $p = f(t)$ [см. рис. 23-1]. Очевидно, что при переходе вправо через линию АВ происходит плавление, влево — кристаллизация.

На рис. 23-14 представлена зависимость температуры t от времени τ процесса медленного нагревания твердого вещества. Из этого рисунка видно, что на кривой $t = f(\tau)$ имеется горизонтальный участок, соответствующий температуре $t_{пл}$ плавления. Этот участок наблюдается до тех пор, пока произойдет полное расплавление вещества и выделится теплота фазового превращения.

Отметим, что образование кристаллов в расплаве (их возникновение и рост) происходит так же, как и при кристаллизации из растворов. При этом для оценки скорости процесса вместо пересыщения используют переохлаждение.

При *однократном фракционном плавлении* исходную смесь вначале медленно охлаждают до полной кристаллизации. Затем образовавшуюся кристаллическую массу нагревают от температуры кристаллизации до температуры фракционирования. Полученную суспензию отфильтровывают, причем кристаллическая фаза оказывается более обогащенной высокоплавким компонентом.

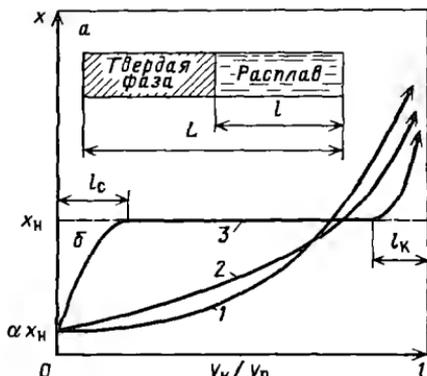
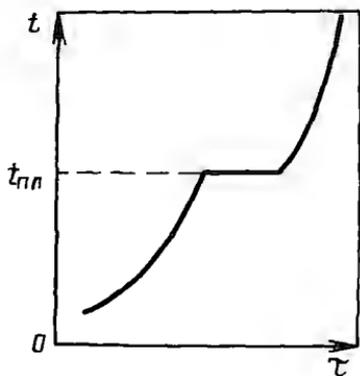


Рис. 23-14. Зависимость температуры t от времени τ нагрева твердого вещества

Рис. 23-15. Схема затвердевания вещества (а) и распределения концентраций по длине образца (б) при направленной кристаллизации ($\alpha < 1$):

1 — при полном перемешивании; 2 — при частичном перемешивании расплава; 3 — при диффузионном переносе

Для повышения эффективности процесса используют *многократное* (или *многоступенчатое*) *фракционное плавление*. Схемы многоступенчатого разделения на основе однократного фракционного плавления аналогичны схемам многоступенчатой фракционной кристаллизации (см. рис. 23-5 и 23-6). Так же аналогичен и расчет процесса фракционного плавления (см. разд. 23.4).

Процессы фракционного плавления применяют, например, для выделения нафталина из разбавленных нафтеновых фракций, разделения изомеров ксилола, опреснения воды, концентрирования водных растворов, фракционирования жиров и т. п. Для проведения процессов фракционного плавления используют вальцовые, ленточные, барабанные и другие кристаллизаторы, а также кристаллизаторы с псевдооживленным слоем.

Направленная кристаллизация. Этот метод кристаллизации (фракционирования), как и рассмотренные выше, возможен вследствие различия равновесных составов сосуществующих фаз при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое. Он основан на отводе теплоты от границы раздела фаз, что вызывает направленное передвижение фронта кристаллизации вдоль очищаемого образца. Это передвижение обеспечивают медленным перемещением зон нагрева и охлаждения (рис. 23-15, а). Процесс направленной кристаллизации наиболее рационально применять для глубокой очистки небольших количеств веществ, предварительно очищенных другими методами.

Поскольку состав образующейся в процессе кристаллизации твердой фазы отличается от состава расплава, то при движении фронта кристаллизации вдоль образца происходит перераспределение примеси между обеими фазами. Отметим, что при $\alpha < 1$

концентрация примеси в твердой фазе ниже, чем в расплаве, а при $\alpha > 1$ — выше.

Полагаем, что коэффициент диффузии в твердой фазе равен нулю, а на поверхности раздела фаз устанавливается равновесие (т. е. $x = \alpha y$, где x и y — концентрации примеси соответственно в твердой фазе и расплаве). Примем также, что при перемещении в зоне расплава фронт кристаллизации вдоль образца остается плоским. Тогда уравнение материального баланса примесного компонента в процессе направленной кристаллизации в дифференциальной форме можно записать следующим образом:

$$d(yV_p) = V_p dy + ydV_p = x dV_x, \quad (23.32)$$

где V_p и V_x — объемы соответственно расплава и твердой фазы.

Очевидно, что полный объем образца $V_n = V_p + V_x$. Поскольку в уравнении (23.32) $dV_p = -dV_x$, то

$$\ln(V_p/V_n) = \int_{x_n}^y dy/(x-y), \quad (23.33)$$

где x_n — начальная концентрация примеси в образце.

При известной зависимости $x = f(y)$ уравнение (23.33) решается аналитически. Если эта зависимость линейна (т. е. $\alpha = \text{const}$), решение уравнения (23.33) принимает следующий вид:

$$x = \alpha x_n (V_p/V_n). \quad (23.34)$$

Обычно сечение образца постоянно по всей его длине. В этом случае уравнение (23.34) можно записать следующим образом (рис. 23-15, а):

$$x = \alpha x_n (l/L)^{\alpha-1} \quad (23.35)$$

или

$$x = \alpha x_n (1 - V_x/V_n)^{\alpha-1}, \quad (23.36)$$

где V_x/V_n — доля закристаллизовавшегося вещества.

Отметим, что уравнение (23.34) является аналогом уравнения (23.20), полученного для случая кристаллизации из растворов.

Распределение примеси по длине образца в зависимости от степени перемешивания расплава представлено на рис. 23-15, б.

Зонная плавка. Этот вид кристаллизационного процесса глубокой очистки веществ в отличие от направленной кристаллизации проводится (рис. 23-16) при медленном (со скоростью 0,5–20 см/ч) перемещении вдоль образца очищаемого вещества 1 нагревателя 4,

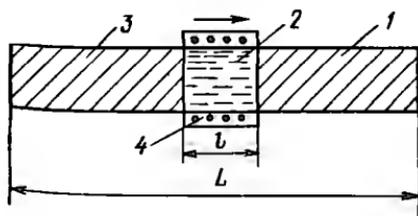


Рис. 23-16. Схема зонной плавки: 1 — исходный образец; 2 — зона расплава; 3 — зона кристаллизации после очистки; 4 — нагреватель

создающего в образце зону 2 расплава длиной l . По длине L образца образуются две подвижные межфазные границы. По одну из этих границ происходит плавление материала образца, по другую – его затвердевание (зона 3). При движении расплавленной зоны 2 вдоль образца вследствие различной растворимости примеси в расплаве и твердой фазе ее концентрация в образце перераспределяется.

Если $\alpha < 1$, то растворимость примеси в расплаве выше, чем в твердой фазе, и она концентрируется преимущественно в расплаве. При этом концентрация примеси в твердой фазе, образующейся после прохода расплавленной зоны, снижается. Наибольшая степень очистки достигается в начале образца, поскольку при движении расплавленной зоны в ней происходит постепенное накапливание примеси, что в конечном счете приводит к повышению концентрации примеси в твердой фазе. В результате может наступить момент, когда концентрация примеси в твердой фазе достигнет ее исходного значения в образце. Поэтому часто эффект разделения за один проход нагревателя 4 вдоль образца недостаточен, и для достижения заданной концентрации примеси (или чистоты образца) процесс зонной плавки повторяют многократно. При этом часть образца, в котором сконцентрировалась примесь, вначале не удаляют (в отличие от направленной кристаллизации). Для ускорения процесса зонной плавки иногда вдоль образца одновременно перемещают несколько нагревателей. По достижении заданного распределения концентраций примесей образец извлекают, загрязненную часть его удаляют, а оставшуюся часть переплавляют.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. *Что понимается под кристаллизацией? Для каких целей применяется кристаллизация? В чем ее достоинства и недостатки?*
2. *Охарактеризуйте изотермический и изогидрический методы кристаллизации. В каких случаях целесообразно применение этих методов?*
3. *Проведите анализ диаграмм состояний системы газ – жидкость – твердое тело.*
4. *Составьте материальный и тепловой балансы кристаллизации.*
5. *Поясните особенности кинетики кристаллизации. Запишите уравнения массоотдачи и массопередачи при кристаллизации. В чем заключаются трудности использования уравнения массопередачи для определения скорости процесса кристаллизации?*
6. *Опишите процессы разделения растворов частичной кристаллизацией. Сопоставьте коэффициент разделения при кристаллизации с коэффициентом относительной летучести при перегонке жидкостей.*
7. *Как определяют число ступеней разделения при разделении растворов методом фракционированной кристаллизации?*
8. *Поясните определение ступеней изменения концентрации при разделении растворов противоточной многоступенчатой кристаллизацией.*

МАССООБМЕН ЧЕРЕЗ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ ПЕРЕГОРОДКИ (МЕМБРАНЫ)

Процессы разделения жидких и газовых смесей играют важную роль во многих отраслях народного хозяйства. Для осуществления процессов разделения жидких смесей применяют рассмотренные выше методы — перегонку, ректификацию, экстракцию, адсорбцию и др. Однако наиболее универсальным методом разделения является разделение с использованием полупроницаемых мембран (мембранные методы).

В химической и нефтехимической промышленности мембранные методы применяют для разделения азеотропных смесей, очистки и концентрирования растворов, очистки или выделения высокомолекулярных соединений из растворов, содержащих низкомолекулярные компоненты, и т. п.; в биотехнологии и медицинской промышленности — для выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, ферментов и т. п.; в пищевой промышленности — для концентрирования фруктовых и овощных соков, молока, получения высококачественного сахара и т. п. Наиболее широкое применение мембранные процессы находят при обработке воды и водных растворов, очистке сточных вод.

В последние годы интенсивно развиваются процессы разделения газовых смесей. Примерами таких процессов являются выделение кислорода из воздуха, получение обогащенного кислородом воздуха, выделение гелия и SO_2 из природного газа и т. п.

Расчеты и накопленный большой фактический материал показывают, что применение полупроницаемых мембран может дать значительный экономический эффект в сложившихся традиционных производствах, открывает широкие возможности для создания принципиально новых, простых, малозатратных и экологически чистых технологических схем (особенно при сочетании с такими широко распространенными методами разделения, как ректификация, адсорбция, экстракция и др.).

К основным мембранным методам разделения, достаточно широко применяемым в различных отраслях промышленности, относятся обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ, электродиализ, испарение через мембрану, разделение газов. Разрабатываются новые мембранные методы: мембранная дистилляция, электроосмофильтрация и др. В любом из этих процессов разделяемая смесь соприкасается с полупроницаемой мембраной.

Вследствие особых свойств полупроницаемых мембран прошедшее через них вещество обогащается или обедняется одним или несколькими компонентами. В ряде случаев процесс проходит настолько полно, что продукт практически не содержит примесей, задерживаемых мембраной. И наоборот, применяя тот или иной

мембранный метод разделения, можно получать в смеси перед мембраной компонент или компоненты практически без примесей вещества, проходящего через мембрану.

Мембранные процессы классифицируются по виду основной движущей силы процесса. *Движущей силой мембранного процесса* является градиент химического (для незаряженных частиц потока) или электрохимического (для заряженных частиц потока) потенциала. Однако для технических расчетов таких процессов, так же как и для других массообменных процессов, в качестве движущей силы мембранного процесса принимают градиент фактора, определяющего скорость данного процесса, например градиент давления, температуры и т.д. Таким образом, основной движущей силой мембранного процесса может быть градиент давлений – *баромембранные процессы* (обратный осмос, нано-, ультра- и микрофльтрация), градиент концентраций – *диффузионно-мембранные процессы* (диализ, испарение через мембрану, мембранное разделение газов и др.), градиент электрического потенциала – *электромембранные процессы* (электродиализ, электроосмос и др.), градиент температур – *термомембранные процессы* (мембранная дистилляция и др.). В некоторых мембранных процессах возможно сочетание двух или даже трех названных выше движущих сил.

Оговоримся, что прошедший через мембрану продукт принято называть *пермеатом*, а оставшуюся перед мембраной разделяемую смесь – *ретантом* (иногда концентратом).

Селективность φ (в %) процесса разделения с помощью мембран обычно определяют следующим образом:

$$\varphi = [(c_1 - c_2)/c_1] \cdot 100 = (1 - c_2/c_1) \cdot 100, \quad (24.1)$$

где c_1 и c_2 – концентрации вещества в исходной смеси и пермеате соответственно.

Удельная производительность (проницаемость) G выражается объемом (или массой) пермеата V , получаемого при данной движущей силе в единицу времени τ с единицы рабочей поверхности F мембраны:

$$G = V/(F\tau). \quad (24.2)$$

Обычно G выражают в л/(м²·ч), л/(м²·сут) или кг/(м²·с).

24.1. МЕМБРАНЫ

Мембрана – полупроницаемая перегородка, пропускающая определенные компоненты жидких или газовых смесей. Мембраны должны удовлетворять следующим основным требованиям: обладать высокой разделяющей способностью (селективностью); высокой удельной производительностью (проницаемостью); химической стойкостью к действию среды разделяемой системы; механической прочностью, достаточной для их сохранности при монтаже, транспортировании и хранении. Кроме того, свойства мембраны в процессе эксплуатации не должны существенно изменяться.

Для изготовления мембран применяют различные полимеры (ацетаты целлюлозы, полиамиды, полисульфон и др.), керамику, стекло, металлическую фольгу и др. В зависимости от механической прочности используемых материалов мембраны подразделяют на *уплотняющиеся* (полимерные) и с *жесткой структурой*, а также на пористые и непористые (диффузионные).

Пористые мембраны нашли широкое применение прежде всего в процессах обратного осмоса, микро- и ультрафильтрации, реже — для разделения газов. Они имеют как анизотропную, так и изотропную структуру. Мембраны с анизотропной структурой имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 0,25–0,5 мкм (называемый *активным*, или *селективным*), представляющий собой селективный барьер. Компоненты смеси разделяются именно этим слоем, располагаемым со стороны разделяемой смеси. Крупнопористый слой толщиной примерно 100–200 мкм, находящийся под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Мембраны с анизотропной структурой характеризуются высокой удельной производительностью, более медленной закупоркой пор в процессе их эксплуатации. Срок службы этих мембран определяется главным образом химической стойкостью материала мембран в перерабатываемых средах. Для мембран с изотропной структурой характерно быстрое снижение проницаемости вследствие закупорки пор коллоидными или взвешенными частицами, часто содержащимися в разделяемых растворах.

Диффузионные мембраны обычно применяют для разделения газов, жидких смесей методами испарения через мембрану, диализа. Диффузионные мембраны являются практически непористыми. Они представляют собой квазигомогенные гели, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентраций (молекулярная диффузия).

Скорость, с которой через мембрану проходят отдельные компоненты, зависит от энергии активации при взаимодействии переносимых частиц с материалом мембраны, а также от подвижности отдельных звеньев мембранной матрицы и от свойств диффундирующих компонентов разделяемой смеси. Следует отметить, что скорость диффузии тем выше, чем слабее связаны между собой отдельные звенья полимерной цепи в гелевом слое, т. е. чем сильнее набухает мембрана. Поэтому для изготовления диффузионных мембран наиболее приемлемы полимерные *лиофильные* материалы.

Скорость прохождения молекул через диффузионную мембрану обычно прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, который определяется размерами молекул и их формой. Поэтому диффузионные мембраны наиболее рационально применять для разделения компонентов, имеющих практически одинаковые свойства, но различающихся размерами и формой молекул. Проницаемость диффузионных мембран почти не снижается со временем. Диффузионные мембраны имеют большое гидродинамическое сопротив-

ление, поэтому их следует применять в виде ультратонких пленок (толщиной порядка десятых долей микрометра), закрепленных на пористых подложках.

В зависимости от типа используемых мембранных аппаратов как пористые, так и диффузионные мембраны изготавливают листовыми, трубчатыми либо в виде полых волокон внутренним диаметром 20–100 мкм при толщине стенки 10–50 мкм. Мембраны можно изготавливать также на пористых носителях – подложках различной конфигурации (так называемые *композиционные мембраны*).

24.1.1. Уплотняющиеся (полимерные) мембраны

К уплотняющимся относятся мембраны, которые под воздействием давления или каких-либо других факторов уплотняются. Эти мембраны отличаются эластичностью, что упрощает их герметизацию в аппаратах. Наибольшее применение получили полимерные мембраны из лиофильных материалов, обладающие высокой удельной производительностью.

Мембраны с анизотропной структурой. Их получают обычно из растворов полимеров с различными добавками путем удаления растворителей или предварительно введенных в них добавок в условиях, препятствующих уплотнению полимера вследствие действия капиллярных сил.

Для получения листовых (пленочных) полупроницаемых мембран применяют сухой (спонтанный), мокрый (коагуляционный) и термальный методы. При сухом методе полимер, например эфир целлюлозы или смесь эфиров, растворяют в растворителях типа ацетона и к этому раствору добавляют соответствующие порообразующие агенты (этанол, бутанол, воду, глицерин и др.). Преимущество мембран, полученных этим методом, – возможность их хранения и транспортирования в сухом виде.

Пористость мембран можно регулировать, изменяя концентрацию и условия испарения растворов (например, температуру), а также вводя соли и другие вещества, растворимые в воде.

Мокрый (коагуляционный) метод формования мембран применительно, например, к мембранам из ацетатов целлюлозы сводится к следующему. Раствор, состоящий из ацетата целлюлозы, растворителя (ацетона и воды) и порообразователя (перхлората магния, иногда формамида) наносят тонким слоем на горизонтальную поверхность, подсушивают несколько минут и затем образующую пленку погружают в холодную воду (около 0°C), в которой выдерживают в течение примерно 1 ч до отслаивания пленки. В начальной стадии формования ацетон быстро испаряется с поверхности раствора полимера и на ней образуется гелеобразный слой, препятствующий удалению растворителя с более глубоких слоев раствора полимера. В дальнейшем этот слой преобразуется в активный. Толщина этого слоя тем меньше, чем больше продолжительность испарения растворителя (рис. 24-1). При последующей

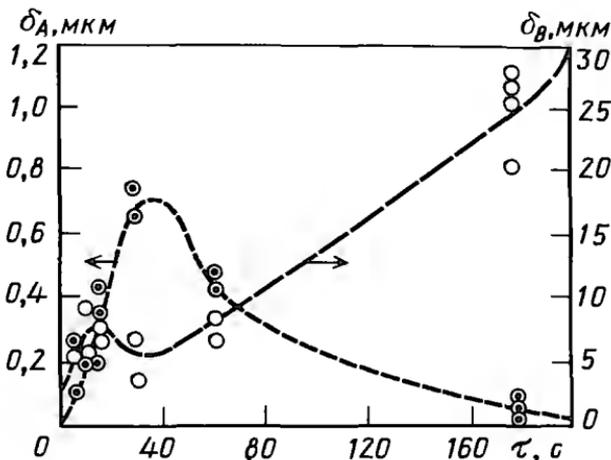


Рис. 24-1. Зависимость толщины активного слоя (δ_A) и подслоя (δ_B) от продолжительности τ испарения растворителя

обработке нагретой водой из поверхностного слоя пленки вымывается как растворитель, так и порообразователь.

Термальный метод формования мембран заключается в термической желатинизации смеси полимера и соответствующих пластификаторов, например полигликолей. Компоненты смешивают, расплавляют и охлаждают, получая так называемые термальные гели. При этом растворяющая способность пластификаторов, а следовательно, и степень растворения полимера изменяются с изменением температуры. По мере снижения температуры расплава макромолекулы полимера взаимодействуют и образуют гелеобразную структуру. При этом в результате разделения фаз образуются поры.

Помимо трех основных методов получения пленочных мембран можно использовать также модифицирование промышленных полимерных пленок, например прививку веществ, содержащих гидрофильные группы. В результате увеличения лиофильности полимера сорбция им воды возрастает, и полимер может набухать до состояния геля.

Для получения мембран в виде *полых волокон* применяют следующие методы: сухой, сухо-мокрый, мокрый и метод формования из расплава. Сухой метод применяют для получения полого волокна из раствора пропусканием его через фильеры с последующим удалением растворителя на воздухе или в струе инертного газа. Для образования сквозного канала в волокне используют фильеры с иглой, которая закреплена в центре отверстия фильеры (рис. 24-2, а). Вместо иглы иногда используют капилляр (см. рис. 24-2, б), через который под давлением подают газ.

Сухо-мокрый метод получения полых волокон отличается от сухого тем, что после удаления на воздухе растворителя из

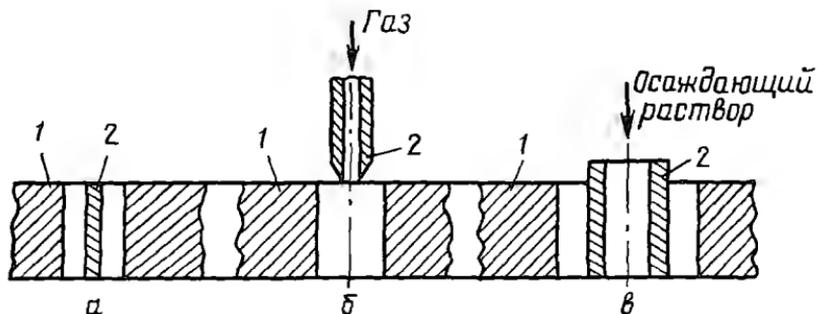


Рис. 24-2. Схемы фильер для формирования полых волокон с полупроницаемыми стенками:

а—фильтра 1 с иглой 2, *б*—фильтра 1 с полый иглой 2 для подачи газа; *в*—фильтра 1 с полый иглой 2 для подачи осаждающего раствора

раствора полимер осаждают в воде или в каком-либо другом осадителе с последующим удалением растворителя и образованием активного слоя.

При мокром методе полое волокно формуют в осадительную ванну, минуя стадию удаления растворителя на воздухе. При этом внутрь полого волокна по игле или капилляру подают осадитель (см. рис. 24-2, *в*), обычно воду.

При формировании (волокон) из расплава используют расплав полимера с различными добавками. По окончании формирования через фильеру полое волокно обрабатывают так же, как при сухом или сухо-мокроем методах. Следует отметить, что фильеры для формирования волокон из расплава наиболее просты по конструкции.

Мембраны с изотропной структурой. Эти мембраны получают облучением тонких полимерных пленок заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами, поэтому их называют *ядерными мембранами*, или «*нуклеопорами*».

Вследствие деструкции молекулярная масса полимера вдоль трека заряженной частицы становится значительно меньше, чем в радиационно неповрежденных местах. Поэтому повышается чувствительность некоторой области полимера к химическому воздействию. Чтобы в результате химического травления щелочью или кислотой образовались сквозные, практически одинакового диаметра поры, следует применять излучение с высокой плотностью ионизации, в частности α -частицами и протонами.

Для большинства полимеров вероятным механизмом образования треков является разрыв химических связей. Заряженные частицы ионизируют и возбуждают макромолекулы полимера разрывом цепей, концы которых обладают высокой химической активностью. Поэтому в дальнейшем при погружении облученной пленки в кислоту или щелочь на месте треков образуются поры.

В настоящее время можно получать ядерные мембраны с пора-ми диаметром от нескольких нанометров до нескольких десятков

микрометров. Толщина этих мембран изменяется от одного до нескольких микрометров (обычно около 10 мкм).

Преимущества ядерных мембран: отклонение диаметров пор от номинального значения не превышает 10%; правильная, практически круглая форма поперечного сечения пор; возможность получения мембран с заранее заданным числом и диаметром пор; возможность использования для изготовления мембран материалов, стойких к агрессивным средам; пассивность в биологическом отношении; устойчивость к воздействию бактерий (они не обладают бактерицидными свойствами); стойкость в условиях термической и химической обработки и др. Поэтому ядерные мембраны очень перспективны для микроаналитических исследований (например, в цитологии и элементном анализе), для фракционирования растворов высокомолекулярных соединений и их очистки. Ядерные мембраны с успехом используют для получения очищенной от бактерий воды в полевых условиях, для изучения размеров и строения клеток крови различных типов (в частности, для выделения раковых клеток из крови) и для других целей.

24.1.2. Мембраны с жесткой структурой

К мембранам с жесткой структурой относятся металлические и керамические мембраны, из пористого стекла, нанесенные, динамические и др.

Металлические мембраны. Эти мембраны изготавливают выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. Они отличаются высокой пористостью и очень узким распределением пор по размерам. Диаметр пор в таких мембранах 0,1–6 мкм, но в случае необходимости его можно уменьшить, используя при получении мембран тонкую металлическую фольгу. Металлические мембраны можно изготавливать также спеканием металлического порошка при высокой температуре. Диаметр пор у мембран, полученных таким способом, находится в пределах от нескольких микрометров до десятых и даже сотых долей микрометра.

Основное преимущество металлических мембран – однородность структуры и размеров пор. Эти мембраны не подвержены воздействию бактерий, химически стойки в различных средах. Их можно очищать обратным током воды или какой-либо другой жидкости либо прокаливанием.

Керамические мембраны. Мембраны на основе керамических материалов обычно изготавливают двух- или трехслойными, т. е. они относятся к композитным мембранам. Подложка имеет поры размером 3,0–15 мкм. На нее наносят мембранообразующий слой толщиной в несколько микрометров (например, на основе оксидов Al, Ti и др.). Обычно мембранный элемент из керамики изготавливают в виде прута (чаще в виде шестигранника, который вписывается в окружность диаметром 30–40 мм). Внутри этого прута (длина его составляет 0,7–1 м) для увеличения рабочей поверхности мем-

браны имеются продольные отверстия — полые цилиндры диаметром 4–6 мм, на внутреннюю поверхность которых наносят тонкие селективные слои — обычно по золь-гель-технологии или осаждением на подложке твердой фазы (оксиды металлов плюс различные добавки) из растворов с последующей термообработкой. Керамические мембраны находят наиболее широкое применение для проведения процессов микро- и ультрафильтрации, их можно использовать для разделения и очистки агрессивных сред, в том числе при повышенных температурах.

Мембраны из пористого стекла. Мембраны этого типа обладают высокой химической стойкостью и жесткостью структуры, не подвержены действию микроорганизмов. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале рН (1–10).

Мембраны из пористого стекла изготавливают в виде пластин, пленок, трубок, капилляров, полого волокна; их можно подвергать как тепловой, так и химической стерилизации.

Технология получения, например, капиллярно-пористых стеклянных мембран основана на формовании капилляров из щелочборосиликатного стекла с последующей их кислотной обработкой, в процессе которой из стекломассы удаляется одна из составляющих. Изменяя режимы термической и химической обработки, можно получать мембраны различной пористой структуры с порами размером от 2,0 до 100 нм.

Нанесенные мембраны. В зависимости от способа получения эти мембраны можно разделить на пропитанные и напыленные. При получении пропитанных мембран в качестве пористой основы используют различные материалы: пористую нержавеющую сталь, металлокерамические перегородки, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, — нерастворимые соли, которые образуются на поверхности пор в результате химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями. Пропитанные мембраны получают следующим образом. Пористую основу в течение суток пропитывают в насыщенном водном растворе какой-либо растворимой соли (например, CuSO_4) и высушивают. Затем ее в течение суток выдерживают в растворе соли [например, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$], образующей при химической реакции нерастворимый осадок (в данном случае — ферроцианид меди).

Напыленные мембраны получают напылением на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих склонностью к сцеплению с материалом подложки. При этом, изменяя толщину напыленного на подложку слоя, можно направленно регулировать размер пор. Примером напыленных мембран могут служить ультратонкие мембраны, полученные так называемой *плазменной полимеризацией* (в тлеющем разряде) органических соединений (акрилонитрил, кумол, этилбензол, пиридин, дихлорэтан и многие другие)

с последующим осаждением полимеров на пористой подложке.

Основные достоинства плазменного синтеза мембран заключаются в следующем: образование сухих мембран, что упрощает их хранение и транспортирование; возможность регулирования толщины полимеризационного (т.е. активного) слоя мембраны; возможность осаждения на различных по форме и материалу подложках и применения широкого ряда полимеров; сравнительно небольшая продолжительность получения мембраны.

Динамические мембраны. Их получают фильтрованием раствора, содержащего специальные добавки диспергированных веществ, через пористые подложки. Подложки, имея номинальный диаметр пор от долей микрометра до 5 мкм, неспособны задерживать молекулы и ионы растворенных низкомолекулярных веществ. Но в результате сорбции дисперсных частиц на поверхности подложки, обращенной к раствору, образуется полупроницаемый слой.

Ряд особенностей динамических мембран обуславливает перспективность их применения в крупных установках, например для очистки промышленных сточных вод. Прежде всего это простота изготовления аппаратов. Если при использовании в качестве мембран полимерных пленок возникают определенные трудности (например, при размещении пленок на подложках, их закреплении, организации перетока между секциями и т.п.), то основная задача, которую приходится решать при создании аппаратов с динамическими мембранами, сводится к разработке способов крепления и герметизации в них пористых подложек. При этом аппарат может быть выполнен по типу кожухотрубчатого теплообменника, имеющего пористые трубки малого диаметра, что позволяет получить в единице объема достаточно большую поверхность мембран.

Другое важнейшее достоинство динамических мембран — высокая удельная производительность, достигающая сотен литров с квадратного метра в час, что превышает удельную производительность широко распространенных ацетатцеллюлозных мембран для обратного осмоса. Следует также отметить, что срок службы динамических мембран практически неограничен. Мембраны обладают полупроницаемыми свойствами до тех пор, пока в разделяемом растворе имеются микроколичества материала (0,1–10 мг/л). В случае механического повреждения динамической мембраны возможно самовосстановление ее в результате отложения на подложке нового полупроницаемого слоя. Более того, если во время эксплуатации ухудшаются характеристики мембраны, их можно восстановить, смыв сорбированный слой растворителем, подаваемым с противоположной стороны подложки.

Динамические мембраны можно эффективно использовать для очистки слабоминерализованных сточных и природных вод, концентрирования водных растворов. Большой практический интерес представляют динамические мембраны, образованные одним или несколькими компонентами, содержащимися непосредственно в обрабатываемых растворах. Подобный процесс, называемый *само-*

задержанием, часто встречается при фильтрации через пористые подложки сточных вод, а также загрязненных природных вод.

Одна из наиболее перспективных сфер применения динамических мембран – очистка сточных вод, загрязняющими компонентами которых являются катионы (особенно многовалентные) или коллоидные частицы. Эти мембраны можно применять и для обработки природных кислых вод, когда не требуется глубокого обессоливания. При этом вода практически полностью очищается от микроорганизмов и коллоидных частиц. Во многих случаях после такой обработки вода становится пригодной для использования в промышленности и быту.

24.1.3. Жидкие мембраны

В мембранах, получивших название жидких, основное сопротивление переносу вещества связано с диффузией этого вещества через жидкую пленку, сформированную следующими способами:

1) тонкую жидкую пленку располагают свободно либо заключают в отверстиях стенки или сетки сепараторов, отделяющих две жидкости, подлежащие разделению;

2) тонкий слой жидкости (или пленку) заключают между двумя параллельными полимерными пленками;

3) создают жидкую пленку, связанную с материалом подложки и перекрывающую ее поры;

4) «мембранная» жидкость охватывает капли жидкости (дисперсная фаза), распределенные в другой жидкости (сплошная, или дисперсионная фаза), т. е. система представляет собой эмульсию.

Поверхность жидких мембран, полученных первыми двумя способами, сравнительно невелика ($\approx 10 \text{ м}^2$ в 1 м^3 объема аппарата). Наибольшая поверхность жидких мембран (порядка нескольких тысяч квадратных метров в 1 м^3 объема аппарата) достигается при четвертом способе. Поэтому для промышленной реализации наиболее перспективны жидкие мембраны в эмульсионной системе. Применение жидких мембран может быть эффективным при разделении как водных, так и неводных систем. Широко исследуется их применение для выделения из растворов ионов тяжелых металлов, фенола, аммиака и других соединений.

Вещество, проходящее через жидкую мембрану, растворяется в ней, в растворенном состоянии диффундирует через мембрану и затем переходит в другую жидкую фазу. Чем тоньше мембрана, тем быстрее протекает перенос вещества.

На практике часто сталкиваются с необходимостью образования эмульсии со следующим чередованием фаз: вода – масло – вода. Для стабилизации этой системы применяют поверхностно-активные вещества – эмульгаторы, в частности, эмульгаторы неионогенного характера. Снижение поверхностного натяжения между двумя несмешивающимися жидкостями благоприятствует образованию эмульсии. Эмульгаторы должны взаимодействовать как с водой,

так и с маслом, т. е. они должны представлять собой амфотерные молекулы, одна часть которых имеет полярную структуру (гидрофильная часть), а другая неполярную (гидрофобная часть). Гидрофильная часть молекул эмульгатора находится в воде, а гидрофобная — в масле. При механической обработке системы, например при перемешивании, фаза с более высоким поверхностным натяжением переходит в дисперсное состояние, а фаза с меньшим поверхностным натяжением остается сплошной.

Процесс разделения с помощью жидких мембран может быть осуществлен в аппаратах для проведения жидкостной экстракции, например в распылительной колонне или в роторно-дисковом экстракторе. Разрушение эмульсии после завершения процесса разделения с целью выделения из внутренней (дисперсной) фазы перенесенного вещества может быть осуществлено термическим или электростатическим методом.

24.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Единый механизм, справедливый для всех мембранных процессов, еще не разработан, поэтому каждый мембранный процесс нужно рассматривать отдельно, так как механизмы этих процессов могут резко различаться. Однако при изучении и анализе механизма любого мембранного процесса необходимо учитывать три основных фактора и их взаимосвязь:

1) структуру мембраны по толщине (пористая, непористая, изотропная);

2) физико-химические свойства разделяемой системы (для растворов очень важно учитывать их основные термодинамические свойства);

3) взаимодействие разделяемой смеси с материалом мембраны.

В случае, если хотя бы один из этих факторов не будет учтен, это может привести к принципиальной ошибке при анализе и разработке модели механизма того или иного мембранного процесса.

Силы взаимодействия разделяемых веществ с полимерными мембранами могут меняться в широких пределах. Слабое взаимодействие наблюдается, например, при проницании через мембрану газа, которое в основном определяется диффузией. Этим объясняются небольшие различия в скоростях проницания различных газов через однотипные полимерные мембраны. Скорость же проницания через полимеры, различные по свойствам, может различаться на пять порядков. Такая большая разница обусловлена различиями в подвижности и гибкости полимерных цепей, которые, в свою очередь, связаны с полярностью и размерами молекул.

На перенос разделяемых веществ через мембрану большое влияние оказывают структурные свойства растворителей (например, воды) и взаимодействие их с мембраной. Вода содержит связанные водородной связью молекулярные группы, состоящие

примерно из сотни молекул каждая. Устойчивость таких молекулярных групп зависит не только от температуры, но и от природы растворенных в ней веществ, и от физико-химических свойств мембраны.

Гидрофобные мембраны стремятся оттолкнуть молекулы воды; группы со средней полярностью (COOH, NH₂, OH, CHO) могут противодействовать тенденции молекул воды к связыванию, что приводит к разрушению групп молекул и способствует увеличению потока воды через мембрану. В гидрофильных мембранах (например, из ацетатов целлюлозы) значительная часть воды находится в связанном состоянии и не замерзает при охлаждении мембраны до - 80 °С. Подвижность этой воды ограничена, чем объясняется особенность поведения воды, находящейся в сольватной оболочке молекул полимера, образующих поры мембраны: капиллярная вода легче удаляется из мембраны, чем связанная. Это очень важно для объяснения селективности мембраны, поскольку связанная вода не может сольватировать ионы растворенных солей, а капиллярная в состоянии сольватировать эти ионы и увлекать их через мембрану. Повышая гидрофильность мембран с учетом особой роли воды как растворителя и проникающего через мембрану компонента раствора, можно увеличить селективность и проницаемость мембран. Повысить гидрофильность полимерных мембран можно путем увеличения числа гидрофильных и снижения числа гидрофобных групп в макромолекулах полимера, из которого получают мембрану.

В зоне контакта жидкости и твердого тела действуют поверхностные силы (адгезия, поверхностное натяжение, молекулярное притяжение). Поэтому поверхностный (граничный) слой жидкости, связанный с материалом мембраны, по структуре и физико-химическим свойствам может значительно отличаться от жидкости в объеме. Для смесей жидкостей поверхностный слой отличается от раствора в объеме еще и по составу, что играет определяющую роль при разделении смесей органических веществ.

При изменении структуры и состава раствора в поверхностном слое значения показателей некоторых его физико-химических свойств (например, вязкости, диэлектрической проницаемости) отклоняются от соответствующих значений для раствора в объеме. При этом резкое снижение диэлектрической проницаемости воды свидетельствует о снижении подвижности молекул воды, что приводит к снижению растворяющей способности связанной воды. Для неполярных жидкостей заметного отличия от свойств в граничном слое не наблюдается.

24.2.1. Баромембранные процессы

Обратный осмос. Процесс заключается в фильтровании растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В основе описываемо-

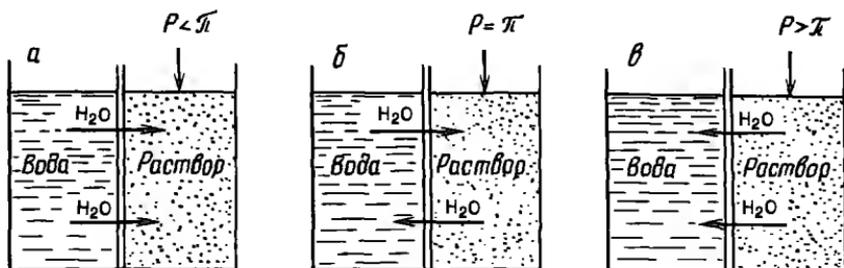


Рис. 24-3. Схемы (а-в) массопереноса через мембрану ($\pi = \rho g H$ – осмотическое давление):

а – осмос; б – равновесие; в – обратный осмос

го метода лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор (рис. 24-3, а) до достижения равновесия (рис. 24-3, б). Давление, при котором оно устанавливается, называется *осмотическим*. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 24-3, в), то перенос растворителя будет происходить в обратном направлении, что нашло отражение в названии процесса «обратный осмос».

Осмотическое давления растворов могут достигать десятков мегапаскалей. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть значительно больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса – разностью между рабочим давлением и осмотическим. Движущую силу ΔP обратного осмоса в случае применения идеально селективной мембраны (т. е. при $\varphi = 100\%$) определяют разностью рабочего давления P и осмотического давления π_3 разделяемого раствора у поверхности мембраны, т. е.

$$\Delta P = P - \pi_3. \quad (24.3)$$

Так как мембраны не обладают идеальной селективностью и наблюдается некоторый переход через них растворенного вещества, при расчете движущей силы учитывают осмотическое давление π_2 пермеата:

$$\Delta P = P - (\pi_3 - \pi_2) = P - \Delta \pi. \quad (24.3a)$$

Однако определение величины осмотического давления у поверхности мембраны π_3 часто затруднительно, обычно его приравнивают к осмотическому давлению π_1 в разделяемом растворе, т. е. $\pi_3 \approx \pi_1$.

По капиллярно-фильтрационной модели селективной проницаемости на поверхности и внутри пор лиофильной мембраны (рис. 24-4), погруженной в раствор электролита, образуется поверхностный слой связанной воды толщиной t_c . Связанная вода имеет пониженную растворяющую способность, поэтому ее присутствие в порах мембраны – одна из основных причин того, что ионы (или

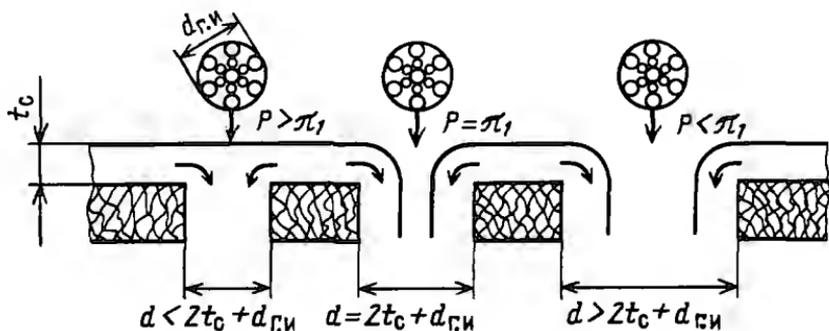


Рис. 24-4. К объяснению механизма полупроницаемости мембран

молекулы), для которых связанная вода практически не является растворителем, не проходят через мембрану. Если диаметр пор мембраны $d \leq 2t_c + d_{г.и}$ (где $d_{г.и}$ — диаметр гидратированного иона), то через поры будет проходить преимущественно вода, что и обуславливает селективность таких мембран.

Обычно мембраны имеют поры различного диаметра, в том числе и крупные ($d > 2t_c + d_{г.и}$), а связанная вода, хотя и в малых количествах, но все же растворяет неорганические соли. Поэтому селективность мембран тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона, определяемая энергией или теплотой гидратации.

Из анализа рассмотренной модели следует:

материал мембраны должен быть лиофильным, т. е. мембрана должна обладать селективной сорбцией по отношению к проникающему компоненту; диаметр пор не должен превышать сумму удвоенной толщины слоя связанной воды и диаметра гидратированного иона (так как разделение происходит на границе раздела мембрана — раствор, указанный размер пор необходим лишь в поверхностном слое мембраны, обращенном к раствору);

для снижения гидравлического сопротивления целесообразно изготовление мембран с анизотропной структурой по толщине или композитных с минимально возможной толщиной активного слоя.

Для любых мембран при рабочих давлениях, превышающих осмотическое, селективность связана с теплотами гидратации ионов следующим соотношением, справедливым для бинарных растворов сильных электролитов:

$$\lg(1 - \varphi_n) = A - B \lg(\Delta H_{г.и} / |z_m|), \quad (24.4)$$

где A и B — константы для данной мембраны при данных давлении и температуре; $\Delta H_{г.и}$ — среднее геометрическое значение теплот гидратации ионов, образующих соль; z — заряд иона, имеющего меньшую теплоту гидратации ($|z_m|$ — валентность); φ_n — истинная селективность мембраны, определяемая как $\varphi_n = (c_3 - c_2) / c_3$, где c_3 , c_2 — текущая концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны соответственно со стороны разделяемого раствора и в пермеате.

Ультра- и микрофльтрация. Ультрафльтрация – процесс разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования и концентрирования высокомолекулярных соединений. Он протекает под действием разности давлений до и после мембраны.

Ультрафльтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя.

Поскольку осмотические давления высокомолекулярных соединений малы (как правило, они не превышают десятых долей мегапаскаля), при расчете движущей силы процесса ультрафльтрации ими часто можно пренебречь. Поэтому ультрафльтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях (0,2–1,0 МПа). Если же ультрафльтрации подвергают раствор достаточно высокой концентрации или если происходит отложение на мембране задерживаемого вещества, то при расчете движущей силы процесса следует учитывать осмотическое давление раствора высокомолекулярного вещества у поверхности мембраны [см. уравнение (24.3) или (24.3а)].

Если мембранный процесс применяют для отделения от раствора крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц (размером порядка 0,1–10 мкм), то его называют *микрофльтрацией* (иногда – мембранной фльтрацией). Он протекает под действием разности давлений по обе стороны микрофльтра.

Микрофльтрацию проводят при очень небольших рабочих давлениях (порядка десятых и даже сотых долей мегапаскаля). Этот процесс занимает промежуточное положение между ультрафльтрацией и обычной фльтрацией без резко выраженных границ. Он получил широкое распространение в электронной, медицинской, химической, микробиологической и других отраслях промышленности для концентрирования тонких суспензий (например, латексов), осветления (удаления взвешенных веществ) различных растворов, очистки сточных и природных вод и т. д. Применение микрофльтрации эффективно для подготовки жидкостей перед проведением процесса обратного осмоса, нано- и ультрафльтрации (например, перед опреснением морской и солоноватых вод).

Ниже приведены условные границы применения баромембранных процессов:

| Процесс | Обратный осмос | Нанофльтрация | Ультрафльтрация | Микрофльтрация |
|---------------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|
| Диаметр частиц, мкм | 0,0001–0,003 | 0,001–0,005 | 0,005–0,05 | 0,05–10,0 |

Таким образом, *нанофльтрация* занимает промежуточное положение между обратным осмосом и ультрафльтрацией. Считают, что нанофльтрацией можно разделить и концентрировать вещества с молекулярной массой 300–3000, а также ионы тяжелых металлов.

Поверхностные явления на границе мембрана – раствор, свойства раствора и растворенного вещества (для микрофльтрации –

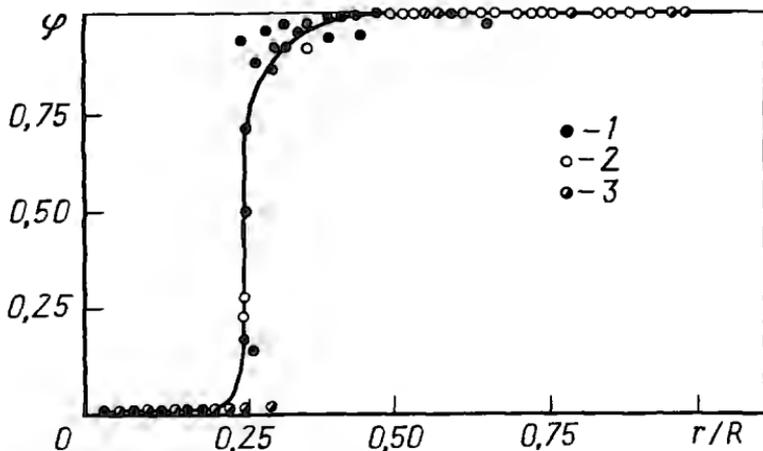


Рис. 24-5. Зависимость селективности мембраны φ от отношения радиусов частиц r и поры R :

1—для глобулярных белков на мембранах серии УАМ, 2—для полистирольных латексов на мембранах серии ФМ; 3—для полистирольных латексов на мембранах «ядерные фильтры»

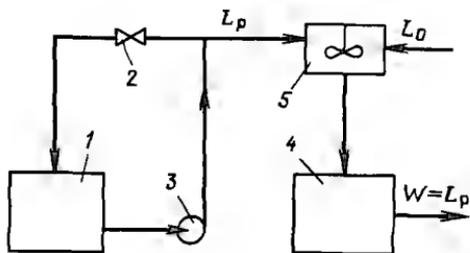
свойства диспергированных частиц) в равной степени оказывают большое влияние на разделение обратным осмосом, нано-, ультра- и микрофльтрацией. Так, при радиусах пор 100–200 нм и меньше (что соответствует радиусу пор мембран для микрофльтрации) вязкость воды заметно увеличивается, а ее подвижность уменьшается. Вязкость же таких гидрофобных жидкостей, как бензол и тетра-хлорид углерода, остается без изменения, и они текут как обычные ньютоновские жидкости.

Присутствие неподвижного или малоподвижного слоя воды в порах мембран для ультра- и микрофльтрации подтверждается также анализом зависимости селективности ультра- и микрофилтров от соотношения радиусов частиц в разделяемой системе r и пор R (рис. 24-5). Из этого рисунка следует, что для достижения при ультра- и микрофльтрации $\varphi \approx 100\%$ при диаметре частиц в разделяемой системе порядка нескольких микрометров и менее достаточно соблюдение условия $R/r \leq 3$. Это соотношение позволяет в первом приближении подбирать мембраны с рациональным размером пор для ультра- или микрофльтрации, если известно значение r .

В химической, микробиологической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности часто сталкиваются с необходимостью очистки растворов высокомолекулярных соединений (полимеров, белков и т. д.) и коллоидных систем от низкомолекулярных примесей (неорганических солей, спиртов и т. д.). Применяемые в настоящее время для решения этой задачи методы очистки имеют существенные недостатки: необходимость использования химических реагентов, растворителей и сорбентов, многостадийность, большие потери целевого продукта, трудоемкость, слож-

Рис. 24-6. Схема установки для проведения периодического процесса диафильтрации:

1—емкость; 2—клапан; 3—насос; 4—сборник; 5—мембранный аппарат



ность автоматизации, образование значительного количества сточных вод. Для этой цели можно с высокой эффективностью использовать диафильтрацию.

Диафильтрация — это способ проведения баромембранного процесса разделения жидких систем (чаще ультрафильтрации), используемый в случаях, когда мембрана обладает заметно различной селективностью по отношению к разделяемым компонентам раствора. При диафильтрации в разделяемый раствор вводят растворитель, расход которого обычно равен количеству отбираемого пермеата. Компонент раствора, плохо задерживаемый мембраной (НС), переходит вместе с растворителем в пермеат, и таким образом в аппарате происходит очистка компонента, по отношению к которому мембрана высокоселективна (ВС). С помощью диафильтрации можно практически нацело разделить компоненты раствора. Если же на мембране с подобными характеристиками проводить, например, обычную ультрафильтрацию, то концентрация ВС в исходном растворе повысится, а концентрация НС останется практически неизменной.

Схема установки для проведения периодического процесса диафильтрации представлена на рис. 24-6. Мембранный аппарат 5 заполняется разделяемой смесью, после чего из емкости 1 насосом 3 в аппарат 5 подают растворитель. Рабочее давление в аппарате 5 поддерживают на постоянном уровне с помощью клапана 2. Пермеат направляют в сборник 4. Жидкость в мембранном аппарате следует интенсивно перемешивать. Диафильтрацию можно проводить также в непрерывном режиме, однако чаще применяют периодический процесс.

Диафильтрация на основе баромембранных методов разделения не сопровождается фазовыми и химическими превращениями, проводится при невысоких температурах. Это позволяет очищать раствор соединений, которые весьма чувствительны к внешним воздействиям, не ухудшая качества продукции, а также обеспечивает простоту технологического оформления и низкую стоимость процесса очистки.

В промышленности часто приходится разделять разбавленные растворы, содержащие ионы электролитов с близкими свойствами. Для выделения из многокомпонентных растворов нужного электролита перспективно использовать *комбинированный метод*, включающий *комплексобразование* и *ультрафильтрацию (КОУФ)*. Он состоит в том, что ионы электролита, подлежащего выделению, образуют с введенным в разделяемый раствор высокомолекуляр-

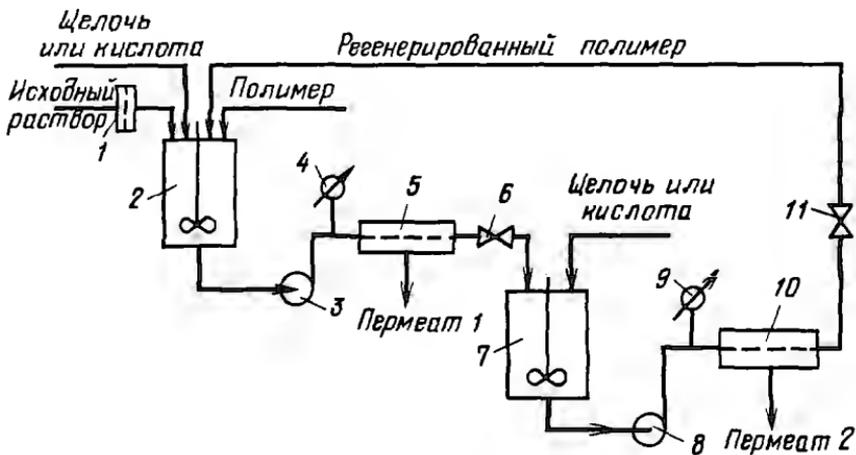


Рис. 24-7. Схема установки для селективного извлечения ионов ценных металлов при сочетании комплексообразования и ультрафильтрации:

1 - фильтр механической очистки; 2 - реактор комплексообразования; 3, 8 - насосы; 4, 9 - манометры; 5, 10 - ультрафильтрационные аппараты; 6, 11 - вентили - регуляторы давления; 7 - регенератор полимера

ным полиэлектролитом (так называемым комплексообразователем) координационные соединения - полимерные комплексы. Размер этих комплексов намного больше размера несвязанных ионов, поэтому при продавливании раствора через ультрафильтрационную мембрану последние вместе с растворителем проходят через нее, образуя пермеат, а полимерный комплекс остается в ретанте. Схема процесса селективного извлечения ионов ценных металлов с использованием комплексообразования и ультрафильтрации представлена на рис. 24-7.

Раствор предварительно очищают от взвесей, смешивают в реакторе 2 с водорастворимым полимером, который образует комплексные соединения только с металлами, подлежащими извлечению. Подготовленный таким образом раствор с металл-полимерным комплексом насосом 3 подают в первый ультрафильтрационный аппарат 5, в котором мембрана задерживает только полимерный комплекс, свободно пропуская в пермеат воду и соли не связанных в комплексы металлов. Ретант направляют в регенератор 7, в котором полимерный комплекс разрушается, например в результате изменения pH раствора (пермеат-1 отводят из аппарата 5). Затем поток насосом 8 направляют во второй ультрафильтрационный комплексообразователь, а целевой продукт переходит в пермеат-2. Многократное использование комплексообразователя позволяет повысить экономичность проведения процесса КОУФ, особенно в том случае, когда требуется использовать дорогостоящий полимер.

Основные преимущества процесса КОУФ - высокая избирательность, большая производительность при незначительных энергозатратах. Процесс можно осуществлять в условиях непрерывного режима, что обуславливает возможность его автоматизации.

24.2.2. Диффузионно-мембранные процессы

Эти процессы обусловлены градиентом концентрации или давления по толщине пористых либо непористых мембран на основе полимеров или материалов с жесткой структурой. Их используют для разделения газовых и жидких смесей.

Мембранное газоразделение. Это процесс разделения на компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании пористых мембран с преимущественным размером пор 0,005–0,03 мкм разделение газов происходит вследствие так называемой кнудсеновской диффузии. Для ее осуществления необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т.е. чтобы частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул в соответствии с кинетической теорией газов обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате пермеат обогащается компонентом с меньшей молекулярной массой, ретант (концентрат) – с большей. Коэффициент разделения смеси $K_p = n_1/n_2 = (M_2/M_1)^{0,5}$, где n_1 и n_2 – число молей компонентов с молекулярными массами соответственно M_1 и M_2 .

В реальных условиях весьма трудно с помощью пористых мембран обеспечить чисто кнудсеновский механизм разделения компонентов. Это объясняется адсорбцией или конденсацией их на стенках пор мембраны и возникновением дополнительного, так называемого конденсационного, или поверхностного, газового потока, наличие которого приводит к снижению K_p .

В случае применения непористых мембран разделение газов идет за счет разной скорости диффузии компонентов через мембраны. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2–3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше.

Процесс проникания газа через непористую полимерную мембрану состоит из следующих основных стадий: 1) сорбция газа на поверхности мембраны со стороны разделяемой смеси; 2) диффузия газа через мембрану; 3) десорбция газа с другой стороны поверхности мембраны. Обычно лимитирующей стадией данного процесса является вторая стадия – диффузия газа через мембрану, которая может быть выражена первым законом Фика:

$$G = -D(dc/dx)F, \quad (24.5)$$

где x – расстояние по толщине мембраны.

Интегрируя это выражение и делая соответствующие подстановки, получим

$$G = D[(c_1 - c_2)/\delta]F, \quad (24.5a)$$

где G – количество газа, прошедшего через мембрану; D – коэффициент диффузии; c_1 и c_2 – концентрации диффундирующего газа по разные стороны мембраны; δ – толщина мембраны; F – поверхность мембраны.

Непосредственное определение значений концентраций c_1 и c_2 на поверхности мембраны затруднительно. Поэтому диффузию газов рассматривают как растворение газов в материале мембраны и применяют для определения c_1 и c_2 закон Генри:

$$c_1 = SP_1 \quad (24.6), \quad c_2 = SP_2, \quad (24.6a)$$

где P_1 и P_2 —давления на одной и другой сторонах поверхности мембраны; S —коэффициент растворимости (величина, обратная константе Генри).

Подставив (24.6) и (24.6a) в выражение (24.5a), получим

$$G = DS[(P_1 - P_2)/\delta] F. \quad (24.7)$$

Это выражение справедливо для простых газов (H_2 , He, N_2 , O_2 и др.), а также для низкомолекулярных соединений (CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , NO и др.). Так как газопроницаемость (или коэффициент проницаемости) $A = DS$, то

$$G = A[(P_1 - P_2)/\delta] F. \quad (24.7a)$$

Следовательно, скорость проникания газа или пара через мембрану пропорциональна коэффициенту проницаемости, площади мембраны, разности давлений и обратно пропорциональна толщине мембраны. В случае разделения смесей газов под величинами p_1 и p_2 следует понимать парциальные давления компонентов смеси, и уравнение (24.7a) для любого i -го компонента примет вид

$$G_i = A_i[(p_{i1} - p_{i2})/\delta] F. \quad (24.7b)$$

Следует отметить, что соотношение скоростей диффузии чистых газов через непористые полимерные пленки хорошо совпадает с соотношением скоростей диффузии этих же газов в их смесях. Таким образом, значения скорости проникания чистых газов через различные мембраны могут использоваться для предварительного выбора материала мембраны. При этом следует иметь в виду, что вещества, природа которых сходна с химической природой полимера, проникают через него быстрее.

С повышением температуры величина удельной производительности G для непористых мембран возрастает, однако при этом, как правило, снижается селективность ϕ , которую в первом приближении можно представить как соотношение коэффициентов газопроницаемости чистых компонентов разделяемой смеси; например, для воздуха

$$\phi_{O_2} = A_{O_2}/A_{N_2}.$$

Для проведения процессов мембранного газоразделения обычно применяют полимерные пленки и полволоконные мембраны, причем последние—в аппаратах высокой производительности. Для проведения процессов разделения газовых смесей используют аппараты, которые по конструкции принципиально не отличаются от мембранных аппаратов для жидкофазных процессов разделения.

Мембранное газоразделение применяют: с помощью пористых мембран—в производстве обогащенного урана, для очистки воздуха

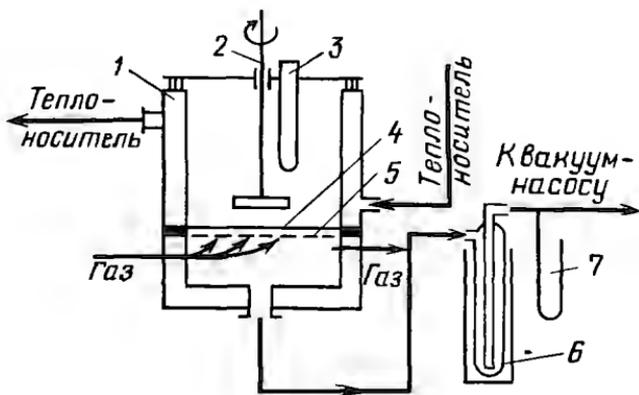


Рис. 24-8. Схема проведения процесса разделения жидких смесей испарением через мембрану:

1—термостатирующая рубашка; 2—мешалка, 3—карман для датчика термоизмерительного прибора; 4—полупроницаемая мембрана; 5—пористая подложка; 6—конденсатор; 7—вакуумметр

от радиоактивного криптона, извлечения гелия из природного газа и т. п.; посредством непористых мембран— для выделения водорода из продувочных газов производства аммиака и др. (преимущественно металлические мембраны на основе сплавов палладия), для обогащения воздуха кислородом, регулирования газовой среды в камерах плодоовощехранилищ, извлечения водорода, аммиака и гелия из природных и технологических газов, разделения углеводов. В перспективе возможно их применение для рекуперации оксидов серы из газовых выбросов.

Испарение через мембрану. Это процесс разделения жидких смесей, основанный на различной скорости переноса компонентов смеси через полупроницаемую мембрану вследствие различных значений их коэффициентов диффузии. Из исходного раствора через мембрану в токе инертного газа или путем вакуумирования (рис. 24-8) отводятся пары, которые затем концентрируются в конденсаторе. При разделении происходят растворение вещества в материале мембраны (сорбция), диффузия его через мембрану и десорбция в паровую фазу с другой стороны мембраны. Процесс переноса вещества через мембрану описывается законом Фика [уравнение (24.5)]. Состав паров зависит от температуры процесса (влияние давления на его характеристики незначительно), материала мембраны, состава разделяемой смеси и др. Для увеличения скорости процесса раствор нагревают до 30–60 °С, а в паровой зоне создают разрежение.

При выборе оптимальных условий разделения данной смеси испарением через мембрану и материала мембраны следует иметь в виду, что скорость проникания через мембрану выше для следующих веществ: а) с меньшей молекулярной массой в ряду гомологов; б) с молекулами меньших размеров при одинаковой

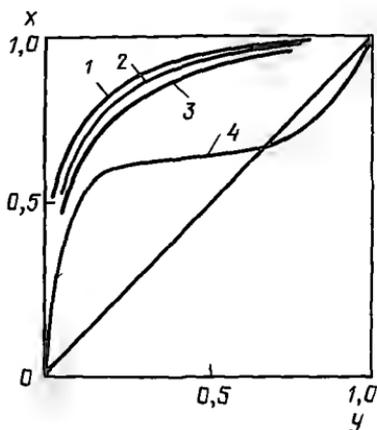


Рис. 24-9. Экспериментальные результаты по разделению смеси изопропанол-вода при различных температурах в конденсаторе:

1-при 195,8 °С; 2-при 0 °С; 3-при 20 °С; 4-равновесная кривая жидкость-пар (без мембраны); x , y - молярные доли изопропанола соответственно в исходной смеси и в пермеате

молекулярной массе; в) менее сложной структуры при одинаковой молекулярной массе; г) с хорошей растворимостью в материале и высоким коэффициентом диффузии через него.

Для процесса разделения испарением через мембрану применяют пористые и непористые мембраны, обычно на основе различных полимеров (например, полипропилена, полиэтилена и др.). На основе неорганических материалов (например, керамики) изготавливают пористые мембраны. Эти мембраны обладают большим гидродинамическим сопротивлением, поэтому их целесообразно изготавливать композитными - в виде закрепленных на пористых подложках ультратонких селективных пленок. Наибольшие селективность и проницаемость наблюдаются у лиофильных систем, т. е. когда полярности мембраны и компонента разделяемой смеси совпадают.

Наиболее перспективно применение данного метода для разделения азеотропных смесей. На рис. 24-9 представлены варианты (кривые 1-3) разделения азеотропной смеси изопропанол-вода при различных температурах в конденсаторе б (см. рис. 24-8). На рис. 24-9 приведена также равновесная кривая 4 для этой смеси (без мембраны). Такое эффективное разделение азеотропа объясняется тем, что механизм разделения методом испарения через мембрану принципиально отличается от широко применяемой для разделения жидких смесей ректификации, основанной на разности давления (упругости) паров компонентов смеси. Вместе с тем сочетание мембранных процессов с ректификацией позволяет получать двух-трехкратный экономический эффект. Например, для разделения смеси этанол-вода (рис. 24-10) с использованием баромембранных методов (микрофильтрации и обратного осмоса) и ректификации можно концентрировать разбавленные растворы до составов, близких к азеотропным. Разделение азеотропных смесей экономически выгоднее проводить испарением через мембрану.

Испарение через мембрану перспективно также для разделения углеводородов различных классов, водных растворов органических кислот, кетонов, очистки сточных вод, смещения равновесия в хи-

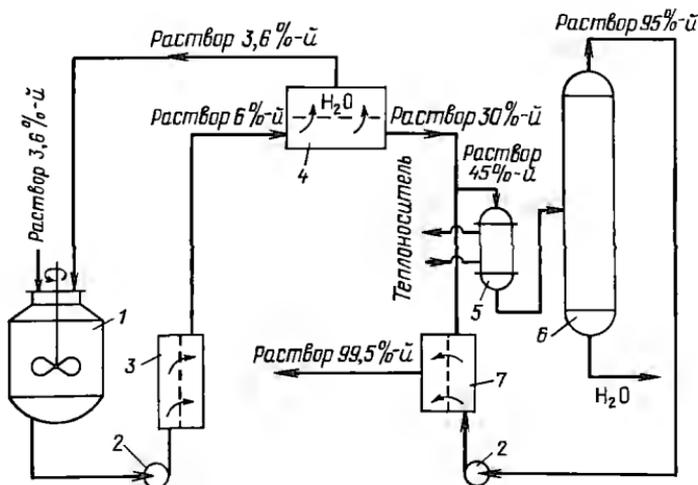


Рис. 24-10. Схема получения концентрированного этанола с применением баромембранных процессов:

1—ферментатор; 2—насосы; 3—микрофилтрационный аппарат; 4—обратноосмотический аппарат; 5—подогреватель; 6—ректификационная колонна; 7—мембранный испарительный аппарат

мических реакциях путем удаления одного из продуктов (например, воды при этерификации) и др.

Диализ. Этот процесс основан на различии скоростей диффузии веществ через полупроницаемую мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы. Поэтому его обычно применяют для разделения веществ, значительно различающихся по молекулярным массам (а значит, и по коэффициентам диффузии). Вследствие возникновения градиента концентраций между растворами (концентрированным и разбавленным) растворенные вещества с различными скоростями диффундируют через мембрану в сторону разбавленного раствора. Растворитель (обычно вода) при этом перемещается в обратном направлении, тем самым снижая скорость переноса растворенных веществ. Скорость диализа определяется по первому закону Фика [уравнение (24.5)].

Диализ проводят в мембранных аппаратах, в основном плоскокамерного типа, а также в аппаратах с полыми волокнами. В этом случае количество вещества M , проходящего через мембрану, может быть определено по уравнению массопередачи:

$$M = K_d F \Delta c_{cp} \tau, \quad (24.8)$$

где Δc_{cp} —средняя движущая сила процесса; K_d —коэффициент массопередачи (коэффициент диализа), который выражается так:

$$K_d = \frac{1}{(1/\beta_1) + (\delta/D) + (1/\beta_2)}, \quad (24.9)$$

где β_1 и β_2 —коэффициенты массоотдачи со стороны соответственно концентрированного и разбавленного растворов; δ —толщина мембраны; D коэффициент диффузий.

Обычно K_d определяют экспериментально. При известных значениях M (из материального баланса) и K_d [из уравнения (24.9)] находят необходимую поверхность мембраны.

В качестве полупроницаемых мембран для диализа используют целлюфан, пленки из нитратов и ацетатов целлюлозы, микропористый поливинилхлорид и др. Диализ обычно применяют для извлечения из растворов низкомолекулярных соединений в медицинской и химической промышленности, производстве ряда биохимических препаратов и др. В ряде случаев, особенно если допустимо применение повышенного давления над разделяемым раствором, диализ вытесняется более интенсивным мембранным методом — ультрафильтрацией.

24.2.3. Электромембранные процессы

Эти процессы обусловлены градиентом электрического потенциала по толщине мембран. Среди электромембранных методов наибольшее практическое применение нашел *электродиализ* — разделение растворов под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны разделяющей его перегородки — мембраны. Эти мембраны, изготовленные из полимерных или неорганических материалов [поры размером $(2 \div 8) \cdot 10^{-3}$ мкм], проницаемых для любых ионов, служат для отделения электролитов от неэлектролитов. Другой тип мембран, селективных только для катионов или только для анионов, изготавливают из ионообменных смол. Ионообменные мембраны применяют для обессоливания растворов электролитов или фракционирования ионов.

Схема аппарата для проведения электродиализа для обессоливания с использованием анионообменных (А) и катионообменных (К) мембран приведена на рис 24-11. Аппарат для проведения электродиализа состоит из ряда камер (ячеек),

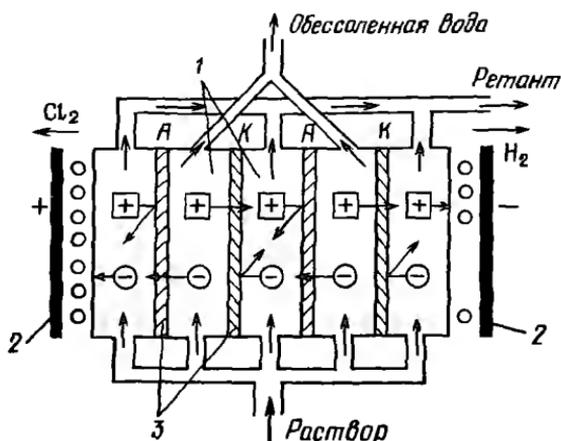


Рис. 24-11. Схема электродиализного плоскокамерного аппарата:
1 — камеры, 2 — электроды, 3 — мембраны (А — анионообменные и К — катионообменные)

через которые прокачивают растворы электролитов. В крайних камерах расположены электроды 2. При прохождении электрического тока через пакет мембран в аппарате катионы мигрируют к отрицательно заряженному электроду – катоду, анионы – к положительно заряженному электроду – аноду. Поскольку катионообменные мембраны пропускают только катионы, а анионообменные – только анионы, то камеры поочередно обогащаются и обедняются электролитом. В результате исходный раствор удается разделить на два потока – обессоленный и концентрированный.

Принцип действия применяемых в электродиализе ионообменных мембран рассмотрим на примере анионообменной мембраны. Эта мембрана содержит катионные группы, фиксированные в матрице смолы, из которой формируется мембрана.

Заряд фиксированных катионов нейтрализуется зарядом подвижных анионов, находящихся в порах смолы. При погружении такой мембраны в раствор электролита анионы раствора могут внедряться в матрицу смолы и замещать первоначально присутствующие в ней анионы, в то время как проникновению катионов препятствуют силы отталкивания их фиксированными в смоле катионами. Аналогично действуют и катионообменные мембраны.

Кроме разделения электролитов по знаку зарядов их ионов электродиализ можно использовать для разделения одноименно заряженных ионов на основе различных скоростей их переноса через мембраны.

Наиболее распространенной конструкцией электродиализаторов является плоскорамный аппарат (см. рис. 24-11). Однако в последние годы разработаны интересные конструкции аппаратов рулонного типа. Для снижения влияния концентрационной полимеризации в межмембранных камерах электродиализаторов монтируют сетки-турбулизаторы.

Для электродиализаторов, состоящих из n единичных ячеек, можно определить их основные характеристики по следующим уравнениям:

производительность (в экв/ч)

$$G = IFn/26,454; \quad (24.10)$$

общий перепад электрических потенциалов

$$\Delta E = E_D + I(R_m + R_p)n;$$

потребляемую мощность (в кВт)

$$N = (IF/1000)E_D + I(R_m + R_p)n/1000, \quad (24.11)$$

где I – плотность тока, А/см²; F – площадь мембраны, см²; E_D – сумма потенциалов разложения и перенапряжения на электродах; R_m и R_p – электрическое сопротивление соответственно мембраны и раствора прохождению тока, Ом·см².

Наиболее широко электродиализ используют для обессоливания и концентрирования растворов электролитов, например для опреснения морской воды, обессоливания сахарных растворов, молочной сыворотки и др. В последние годы электродиализ широко применяют для извлечения минерального сырья из природных соленых вод.

24.2.4. Термомембранные процессы

Эти процессы обусловлены градиентом температур по толщине пористой мембраны на основе полимеров или материалов с жесткой структурой. В настоящее время наиболее полно разработан процесс *мембранной дистилляции*.

Суть этого процесса заключается в следующем. Нагретый до сравнительно невысоких температур (порядка 30–70 °С) исходный раствор (горячий) подается с одной стороны гидрофобной микропористой мембраны. Вдоль другой стороны мембраны движется менее нагретый (холодный) растворитель (обычно вода). Поскольку мембрана гидрофобна, а размеры пор ее достаточно малы (порядка одного микрометра и менее), то жидкая фаза в поры мембраны не проникает. Испаряющийся с поверхности горячего раствора пар (поверхностью испарения в этом случае являются образующиеся на входе в поры мениски раствора) проникает в поры мембраны, диффундирует через слой воздуха в поре и конденсируется на поверхности менисков холодной жидкости. При этом в порах создается разрежение, что ускоряет процесс испарения и, следовательно, повышает его эффективность. Так как температура исходного раствора невысока, то для проведения процесса мембранной дистилляции можно применять низкопотенциальную тепловую энергию – тепло нагретой после холодильников воды, отходящих газов (например, выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и др.), геотермальных вод и, наконец, солнечную энергию.

Мембранную дистилляцию целесообразно использовать для решения следующих основных задач: концентрирования и обессоливания водных растворов электролитов, опреснения морской воды, получения особо чистой воды и апиrogenной воды для медицинских целей, воды для подпитки паровых котлов и т. п.

Процесс мембранной дистилляции проводят практически при атмосферном давлении, поэтому аппараты для этого процесса могут изготавливаться из дешевых полимерных материалов. В этих аппаратах сравнительно легко осуществляется замена вышедших из строя модулей. Мембраны в аппаратах для мембранной дистилляции длительное время работают без заметного их загрязнения.

24.3. РАСЧЕТ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Полный расчет мембранных установок включает в себя технологический, гидравлический и механический расчеты. В ряде случаев, когда используют системы подогрева или охлаждения растворов, необходим также тепловой расчет. В ходе технологического расчета определяют необходимую поверхность мембран, жидкостные потоки и их состав. Цель гидравлического расчета – определение гидравлического сопротивления аппаратов и арматуры, механического обоснование размеров элементов аппаратов и выбор арматуры для работы установки при соответствующих давлениях. Тепловой рас-

чет позволяет определить необходимую поверхность теплопередачи и расход тепло- и хладоносителей.

Материальный баланс баромембранных процессов. Обычно мембранные процессы проводят при постоянных температуре и давлении. Заданными величинами являются: количество исходного раствора L_0 (кг/ч) и его состав c_0 (кг/кг), концентрация пермеата c_2 (кг/кг), а также выход пермеата a :

$$a = W/L_0, \quad (24.12)$$

где W —расход пермеата, кг/ч.

По выходу пермеата a определяют его количество:

$$W = aL_0. \quad (24.13)$$

Материальный баланс по потокам

$$L_0 = L + W, \quad (24.14)$$

где L —расход ретанта (концентрата).

Из выражения (24.14) находят расход ретанта:

$$L = L_0 - W. \quad (24.15)$$

Материальный баланс по компоненту

$$L_0 c_0 = L c_1 + W c_2. \quad (24.16)$$

Тогда с учетом (24.15) состав ретанта

$$c_1 = (L_0 c_0 - W c_2)/(L_0 - W), \quad (24.17)$$

или

$$c_1 = c_0(W/L_0)c_2/[1 - (W/L_0)]. \quad (24.18)$$

Полученные уравнения могут быть использованы и для расчета других мембранных процессов.

С учетом выражения (24.12) последнее уравнение примет следующий вид:

$$c_1 = (c_0 - a c_2)(1 - a). \quad (24.19)$$

После этого определяют селективность ϕ мембраны с помощью выражения (24.1). По величине ϕ с учетом свойств разделяемого раствора по справочникам подбирают соответствующую марку мембраны. Затем для этой мембраны находят зависимость удельной производительности мембраны от состава разделяемого раствора над мембраной:

$$G = f(c_1). \quad (24.20)$$

Зная величины G и c_1 , по выражению (24.2) с учетом выражения (24.13) находят поверхность F полупроницаемой мембраны:

$$F = W/G = aL_0/f(c_1). \quad (24.21)$$

Расчет поверхности мембраны. Расчет проводят на основе уравнения массопередачи. Разработка методов расчета мембранных

процессов и аппаратов непосредственно связана с анализом механизма процессов. При решении данной проблемы возможны различные подходы. Один подход состоит в том, чтобы на основе уравнений гидродинамики (Навье–Стокса и неразрывности потока) и массопереноса (конвективной и молекулярной диффузии) получить уравнения для определения основных технологических характеристик (селективности, проницаемости, требуемой поверхности мембран). Этот подход наиболее верен. Его стремятся использовать для решения подобных задач применительно ко всем другим массообменным процессам, рассмотренным выше.

Однако этот путь, как отмечалось ранее, оказывается очень сложным: трудно найти распределение концентраций в пограничных слоях фаз, часто затруднительно определить поверхность контакта фаз и т.д. Поэтому часто используют другой подход, широко применяемый в инженерных расчетах теплообменной аппаратуры: процесс разбивают на отдельные стадии, находят уравнения для определения скорости переноса на каждой стадии и по уравнению массопередачи рассчитывают необходимую поверхность массопереноса, в данном случае – рабочую поверхность мембраны. К достоинствам такого метода следует отнести прежде всего возможность получения обобщенных зависимостей для определения скоростей отдельных стадий процесса, что в конечном итоге позволяет рассчитывать мембранные аппараты без проведения предварительных экспериментов.

В общем случае количество вещества, проходящего через мембрану, можно определить по основному кинетическому уравнению массопередачи:

$$M = KF \Delta_{cp} \tau, \quad (24.22)$$

где K – коэффициент массопередачи; F – рабочая поверхность мембраны; Δ_{cp} – движущая сила мембранного разделения; τ – продолжительность процесса.

Из уравнения (24.22) получаем выражение для определения рабочей поверхности мембраны:

$$F = M / (K \Delta_{cp} \tau). \quad (24.22a)$$

Если принять, что M – количество какого-либо компонента (или компонентов) смеси, переходящего через мембрану, то M можно определить из уравнения материального баланса (обычно допустимый перенос компонента разделяемой смеси через мембрану задается).

Коэффициент массопередачи K при переносе вещества через мембрану

$$K = \frac{1}{(1/\beta_1) + (\delta/\lambda_m) + (1/\beta_2)}, \quad (24.23)$$

где β_1 – коэффициент массоотдачи от потока разделяемой смеси к поверхности мембраны; δ – толщина мембраны; λ_m – коэффициент теплопроводности мембраны; β_2 – коэффициент массоотдачи от мембраны в поток пермеата.

Коэффициент массопередачи K может быть выражен через общее сопротивление R переносу мембраны ($K = 1/R$), причем

$$R = r_1 + r_m + r_2 = (1/\beta_1) + (\delta/\lambda_m) + (1/\beta_2), \quad (24.24)$$

где $r_1 = 1/\beta_1$ и $r_2 = 1/\beta_2$ — сопротивление массопереносу соответственно со сторон разделяемой смеси и пермеата; $r_m = \delta/\lambda_m$ — сопротивление массопереносу в мембране.

Вклад отдельных видов сопротивлений в общее (R) различен и зависит от типа мембранного процесса и условий его проведения. Например, при диффузионном разделении газов при условии небольшого перепада давлений через мембрану основное сопротивление процессу сосредоточено в самой мембране ($r_m \gg r_1 + r_2$), и сопротивлениями r_1 и r_2 можно пренебречь; при обратном осмосе и ультрафильтрации обычно пренебрежимо малой является величина r_2 ; при испарении через мембрану могут быть соизмеримы все виды сопротивлений — r_1 , r_m и r_2 .

Наиболее сложным при использовании уравнения (24.22а) для расчета рабочей поверхности мембраны является определение значения r_m . Поэтому для такой задачи приходится ставить эксперимент. Кроме того, для ряда мембранных процессов не всегда легко определить значение $\Delta_{ср}$. Поэтому расчет рабочей поверхности мембран на основе уравнения массопередачи нуждается в дальнейшей разработке.

Гидравлические и тепловые расчеты были рассмотрены в соответствующих разделах данного учебника. Необходимые для таких расчетов справочные величины приведены в специальной литературе.

Особое место при расчете мембранных процессов занимает учет явления концентрированной поляризации.

Расчет концентрационной поляризации. В процессе разделения, например, жидких систем через мембрану проходит преимущественно растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны повышается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока диффузионный поток растворенного вещества из пограничного слоя в разделяемый раствор не уравновесится потоком растворенного вещества через мембрану с установлением так называемого динамического равновесия.

Отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к его концентрации в разделяемом растворе называют концентрационной поляризацией. Ее влияние на рабочие характеристики мембран отрицательно, так как вследствие увеличения осмотического давления раствора снижается движущая сила процесса разделения. Кроме того, при этом возможно выпадение в осадок и осаждение на мембране труднорастворимых солей, гелей высокомолекулярных соединений, что вызывает необходимость чистки или замены мембран.

Расчет концентрационной поляризации проводят, исходя из различных моделей процесса массопереноса растворенного веществ-

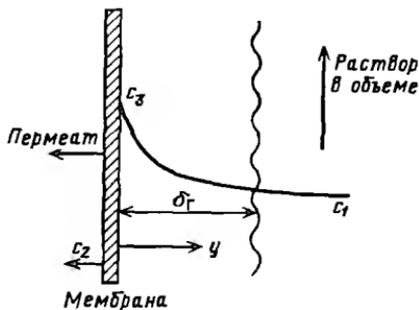


Рис. 24-12. Распределение концентрации в пограничном слое

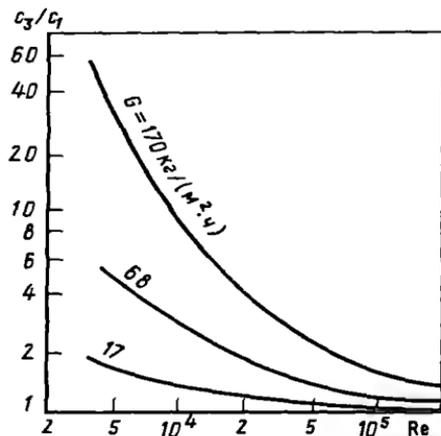


Рис. 24-13. Концентрационная поляризация в турбулентном потоке

ва через мембрану. При использовании модели с распределением концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны, показанным на рис. 24-12, предполагают, что растворенное вещество переносится в пограничном слое молекулярной диффузией и конвекцией. В этом случае

$$G_2 = -D(dc/dy) - G_1 c, \quad (24.25)$$

где G_1 и G_2 — удельная проницаемость мембраны соответственно по растворителю и растворенному веществу; D — коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе; c — концентрация растворенного вещества; y — расстояние от рассматриваемой точки до поверхности мембраны.

Введем понятие истинной селективности φ_n , т. е. селективности с учетом явления концентрационной поляризации:

$$\varphi_n = (c_3 - c_2)/c_3, \quad (24.26)$$

где c_3 — концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны.

При допущении постоянства потока растворенного вещества по всей длине пограничного слоя

$$G_2 = -(1 - \varphi_n) c_3 G_1. \quad (24.27)$$

С учетом уравнений (24.26) и (24.27) получим

$$D(dc/dy) + c_1 G_1 = (1 - \varphi_n) c_3 G_1. \quad (24.28)$$

Граничными условиями являются:

$$\text{при } y = 0 \quad c = c_3; \quad \text{при } y = \delta_r \quad c = c_1,$$

где δ_r — толщина пограничного слоя.

Интегрируя уравнение (24.28), получим

$$\frac{c_3}{c_1} = \text{КП} = \frac{\exp(G_1 \delta_r / D)}{\varphi_n + (1 - \varphi_n) \exp(G \delta_r / D)}. \quad (24.29)$$

Отношение D/δ_r представляет собой не что иное как коэффициент массоотдачи β растворенного вещества от поверхности мембраны в объем раствора. Введя β в уравнение (24.29), получим

$$\text{КП} = \frac{\exp G_1/\beta}{\varphi_n + (1 - \varphi_n)\exp(G_1/\beta)} \quad (24.30)$$

В случае $\varphi_n = 1$ уравнение (24.30) упрощается:

$$\text{КП} = \exp(G_1/\beta). \quad (24.31)$$

Если в уравнение (24.30) ввести фактор Чилтона–Кольборна, равный при турбулентном режиме движения разделяемого раствора $j = (\beta/w)(Pr')^{2/3}$, получим следующее уравнение:

$$\text{КП} = \frac{\exp[(G_1/jw)(Pr')^{2/3}]}{\varphi_n + (1 - \varphi_n)\exp[(G_1/jw)(Pr')^{2/3}]}, \quad (24.32)$$

где w – средняя скорость движения разделяемого раствора; $Pr' = \nu/D$ – диффузионный критерий Прандтля; ν – кинематическая вязкость разделяемого раствора.

Введя в уравнение (24.32) выражение для определения наблюдаемой селективности $\varphi = 1 - c_2/c_1$, получим равенство, применимое для описания процесса обратного осмоса в плоском межмембранном канале:

$$\ln[(1 - \varphi)/\varphi] = (G_1/jw)(Pr')^{2/3} + \ln[(1 - \varphi_n)/\varphi_n]. \quad (24.33)$$

Расчетные данные, иллюстрирующие зависимость концентрационной поляризации от проницаемости мембраны и числа Рейнольдса ($Re = wd/\gamma$) в турбулентном потоке при концентрировании 4%-го водного раствора хлорида натрия с помощью трубчатых мембран, приведены на рис. 24-13, из которого видно, что концентрационная поляризация особенно значительна для мембран с высокой проницаемостью при небольших значениях Re .

Для определения коэффициента массоотдачи, входящего в формулы расчета концентрационной поляризации, предложен ряд уравнений, которые приведены в специальной литературе. На массоперенос, особенно при разделении растворов электролитов, плотность которых сильно зависит от концентрации растворенного вещества, может существенно влиять естественная конвекция. В аппаратах с горизонтальными плоскими мембранными каналами естественная конвекция вносит существенный вклад в массоперенос при условии, что

$$(\rho_2 - \rho_1)g^2/(\rho_1 \nu w) \gg 1, \quad (24.34)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность раствора соответственно в ядре потока и непосредственно у поверхности мембраны; g – ускорение свободного падения.

Критериальное уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи при естественной конвекции имеет вид

$$Nu' = A Ga^n (Pr')^m (b/l)^q, \quad (24.35)$$

где $Ga = gb^3/\nu^2$ – критерий Галилея; b – расстояние между мембранами; l – определяющий геометрический размер; A, n, m, q – константы.

Выше уже отмечалось, что концентрационная поляризация приводит к загрязнению мембран. Но этим далеко не исчерпывается ее отрицательная роль в мембранных процессах. Именно она определяет сопротивление массообмену со стороны разделяемого раствора. Из-за повышения концентрации у поверхности снижаются селективность и удельная производительность мембран. Причем поскольку отношение концентраций растворенных веществ у поверхности мембраны и в объеме разделяемого раствора экспоненциально возрастает с увеличением удельной производительности, то концентрационная поляризация может явиться фактором, лимитирующим проницаемость мембран в процессах ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. И усилия, направленные на создание новых высокопроизводительных мембран, могут оказаться напрасными, если одновременно не развивать способы ее эффективного снижения.

Эти способы можно разделить на две группы (рис. 24-14): 1) способы, связанные с интенсификацией массоотдачи от поверхности мембран в ядро потока разделяемого раствора, что позволяет с той или иной степенью эффективности выравнять концентрации у поверхности мембран и в объеме раствора; 2) способы, основанные на установлении низкой проницаемости, при которой концентрационная поляризация не достигает значительных величин. Последние носят пассивный характер и скорее должны рассматриваться как условия, при которых КП не представляет собой серьезную проблему.

Способы снижения КП (упомянутые и другие) целесообразно использовать при ультрафильтрации, несмотря на то что они сопряжены со значительными усложнениями аппаратного оформления процесса или его организации. В обратном осмосе и нанофильтрации достаточно эффективными являются более простые способы, связанные с увеличением гидравлического сопротивления межмембранного канала: во-первых, благодаря тому, что концентрационная поляризация имеет меньшую величину, чем при ультрафильтрации, а во-вторых, из-за значительно более высоких рабочих давлений увеличение гидравлического сопротивления меньше сказывается на росте затрат энергии на процесс.

Наибольшее влияние концентрационная поляризация оказывает на характеристики процесса разделения жидких смесей. Однако и при разделении газовых смесей – при высоких давлениях (от нескольких мегапаскалей и выше) и больших удельных производительностях – вклад внешнего диффузионного сопротивления процессу может оказаться настолько существенным, что уже нельзя будет его не учитывать. Метод расчета КП для этого случая аналогичен рассмотренному выше.

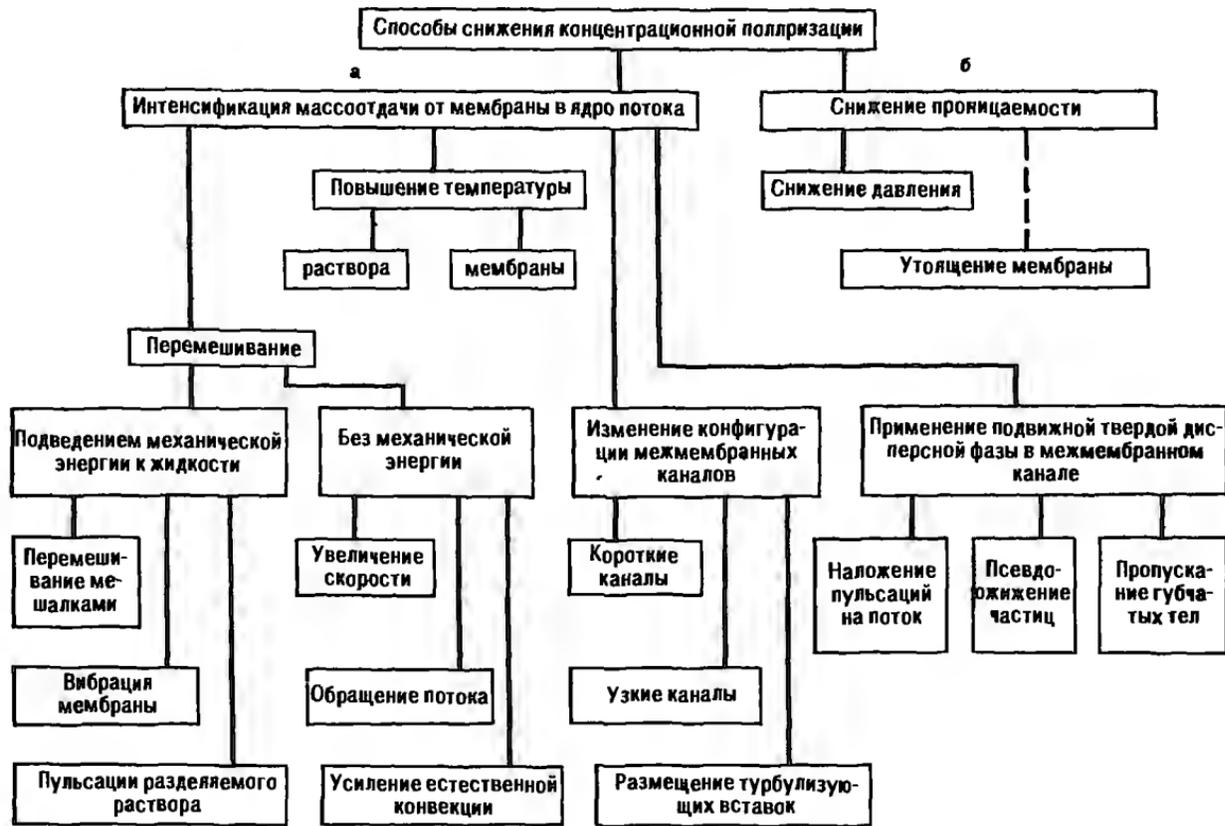


Рис. 24-14. Способы снижения концентрационной полризации:

a - технологические способы; *б* - возможные ситуации

Промышленные аппараты для мембранных процессов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть доступными для сборки и монтажа; жидкость при движении по секциям или элементам должна равномерно распределяться над мембраной и иметь достаточно высокую скорость течения для снижения вредного влияния концентрационной поляризации; при этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим. При конструировании мембранных аппаратов необходимо учитывать также требования, обусловленные работой аппарата при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и др. Создать аппарат, который в полной мере удовлетворял бы всем перечисленным требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать аппарат такой конструкции, которая обеспечивала бы наиболее выгодные условия проведения процесса.

Аппараты для мембранных процессов подразделяют на четыре основных типа, различающихся способом укладки мембран: аппараты с плоскими мембранными элементами, с трубчатыми мембранными элементами, с мембранными элементами рулонного типа и с мембранами в виде полых волокон. Эти аппараты могут быть корпусными и бескорпусными. По положению мембранных элементов их делят на горизонтальные и вертикальные; по условиям монтажа – на разборные и неразборные. В зависимости от конструкции аппаратов и схемы установок аппараты могут работать как в режиме идеального вытеснения, так и в режиме идеального перемешивания.

Аппараты с плоскими мембранными элементами. Основой этих аппаратов является мембранный элемент, состоящий из плоских (листовых) мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала – дренажа, либо приготовленных непосредственно на его поверхности. Расстояние между соседними мембранными элементами (межмембранное пространство – канал, по которому протекает исходный раствор) невелико, в пределах 0,5–5 мм. Разделяемый раствор последовательно проходит между всеми мембранными элементами, концентрируется и удаляется из аппарата. Часть этого раствора, прошедшая через мембрану в дренаж, образует пермеат (фильтрат).

Аппараты с плоскими мембранными элементами выпускают в различных модификациях: корпусными и бескорпусными, с центральным и периферийным выводом пермеата, с общим отводом пермеата либо с отводом его отдельно из каждого элемента. По форме мембранные элементы изготавливают круглыми (эллиптическими) и прямоугольными или квадратными. Форма элементов существенно влияет на организацию потока разделяемого раствора над поверхностью мембран и на характеристики процесса разделе-

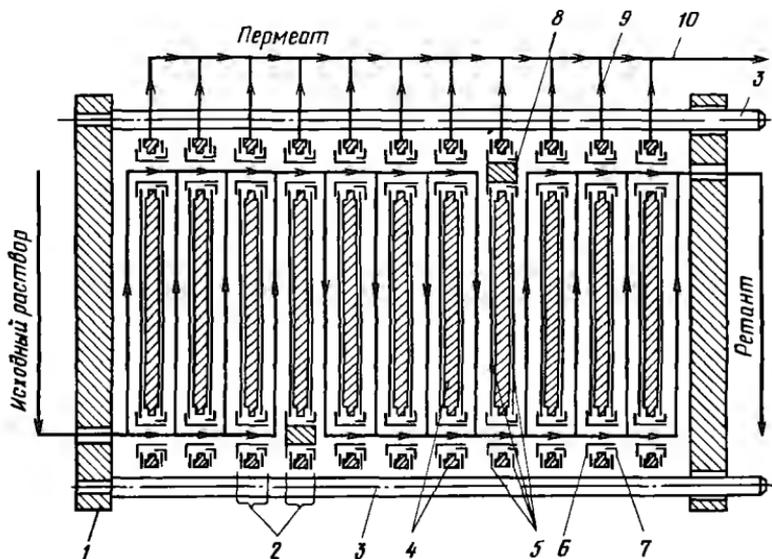


Рис. 24-15. Схема устройства и распределения потоков в аппарате эллиптической формы:

1—фланец; 2—мембранные элементы; 3—направляющие штанги; 4—опорные пластины; 5—мембраны; 6—проточное кольцо; 7—замковое кольцо; 8—заглушка; 9—шланг; 10—коллектор пермеата

ния. Схема одного из аппаратов с плоскими мембранными элементами эллиптической формы и распределение потоков в нем схематически изображены на рис. 24-15.

Аппарат представляет собой пакет мембранных элементов 2 эллиптической формы, находящийся между круглыми фланцами 1. Их соосность обеспечивается двумя направляющими штангами 3. На свободные концы штанг навинчиваются гайки, затягиванием которых обеспечивается опрессовка аппарата.

Мембранные элементы состоят из опорных пластин 4, по обеим сторонам которых уложены мембраны 5. Отверстия в опорных пластинах и мембранах точно совмещаются и герметизируются двумя защелкивающимися кольцами: проточным 6 со стороны входа разделяемого раствора в переточные отверстия и замковым 7 со стороны выхода из него. Для подачи разделяемого раствора из переточного отверстия в межмембранный канал и отвода его в другое переточное отверстие в проточных кольцах имеются прорези в радиальном направлении. Проточное кольцо плотно входит в гнездо, окружающее отверстие, чем достигаются соосность всех совмещаемых отверстий и надежная герметизация переточных отверстий по узким кромкам мембран, расположенных между кольцами 6 и 7.

Для распределения разделяемого раствора по секциям одно из переточных отверстий на соответствующих мембранных элементах перекрывают заглушкой 8. Пермеат отбирают отдельно из каждого мембранного элемента по гибким капиллярным шлангам 9 с последующим выводом в общий коллектор 10.

Конструкция опорной пластины этого аппарата (рис. 24-16) весьма сложна: два склеенных пластмассовых диска имеют разветвленную сеть внутренних каналов разного сечения для сбора пермеата. В пластине вдоль ее кромки расположен замкнутый, с большим поперечным сечением кольцевой канал 1, предназначенный для сбора пермеата, поступающего из мембранного элемента по другим каналам, самые крупные из которых 2 расходятся лучами из центра опорной пластины. С кольцевым каналом 1 соединяются также расположенные параллельно друг другу каналы 3 меньшего поперечного сечения. Эти каналы имеют многочисленные

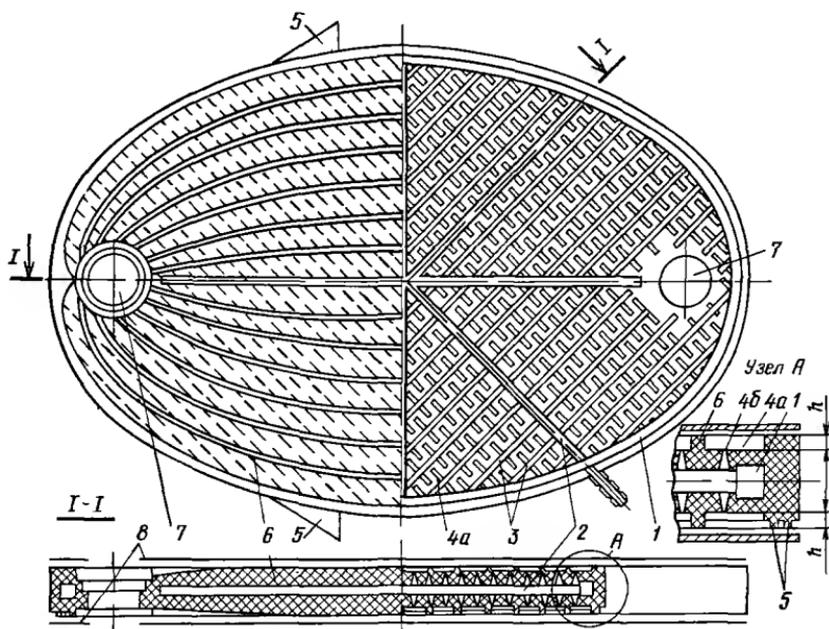


Рис. 24-16. Опорная пластина аппарата эллиптической формы:

1-3 соответственно кольцевой, радиальные и диагональные каналы; 4а, 4б-соответственно внутренние полости и щели; 5-кольцевой выступ; 6-ребра; 7-переточные отверстия; 8-мембраны

поперечные полости 4а, которые сообщаются с поверхностью дисков посредством щелей 4б. Эти щели настолько узки, что при рабочем давлении гарантируется целостность мембраны без применения каких-либо подложек. Малое сопротивление потоку пермеата при использовании даже высокопроницаемых мембран обеспечивается большим числом щелей 4б.

Высота межмембранного канала h (в этих аппаратах она равна 0,7 мм) определяется высотой выступов вдоль кромок соседних опорных пластин, по которым одновременно уплотняется пакет мембранных элементов. Для уменьшения усилий обжатия пакета на одной из поверхностей мембранных элементов предусмотрены кольцевые выступы 5. Строгая фиксация заданной высоты каналов над всей поверхностью мембранных элементов обеспечивается ребрами 6, расположенными в направлении от одного переточного отверстия 7 к другому. Высота этих выступов в направлении к переточным отверстиям постепенно сходит на нет. Мембраны 8, достигающие торцов элементов, при рабочем давлении облегают поверхность опорных пластин. При этом между мембранами соседних элементов образуются каналы для протекания разделяемого раствора.

Мембранные аппараты с элементами эллиптической или круглой формы имеют ряд существенных недостатков: нерациональный раскрой листовых материалов (мембран, опорных пластин и т. д.); сложность герметизации переточных отверстий как при склеивании, так и при использовании специальных уплотняющих элементов или разделительных пластин с фигурными проточками либо отверстиями; неравномерность движения разделяемого раствора в поперечном сечении межмембранного канала и возможность образования застойных зон. Эти недостатки устранены в аппаратах с плоскими мембранными элементами прямоугольной формы (рис. 24-17).

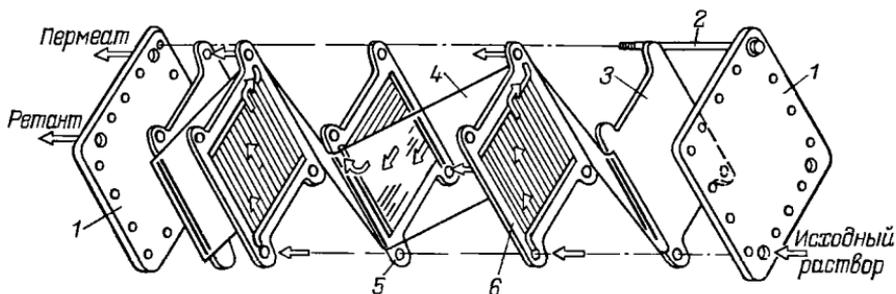


Рис. 24-17. Аппарат с непрерывной ленточной мембраной:

1 фланцы, 2 стягивающий болт, 3—уплотнительная пластина; 4 мембрана; 5 дренажная пластина; 6—разделительная пластина

Под фланцами 1, стягиваемыми болтами 2, расположены две уплотнительные пластины 3, между которыми помещают пакет чередующихся пластин: дренажных 5 и разделительных 6. Отличительной особенностью этого аппарата является то, что мембрана 4 не разрезается на куски по числу мембранных элементов, а последовательно огибает все дренажные пластины

Недостатки плоскокамерных аппаратов — невысокая удельная (на 1 м^3 объема аппарата) поверхность мембран—60–300 м^2 , а также то, что сборка аппаратов и замена мембран осуществляются вручную.

Основные рекомендации по созданию аппаратов данного типа: целесообразной формой мембранного элемента является прямоугольная (в плане); принцип сборки аппаратов должен быть секционным, что обеспечивает оптимальный гидродинамический режим; предпочтительной является бескорпусная модель аппарата.

Аппараты с трубчатыми мембранными элементами. Устройство аппаратов этого типа определяется конструкцией комплектующих их мембранных элементов.

Трубчатый мембранный элемент (рис. 24-18) состоит из мембраны 2 и дренажного каркаса. Дренажный каркас изготовляют из трубки, являющейся опорой для мембранного элемента и обеспечивающей отвод пермеата, и микропористой подложки 3, исключающей вдавливание мембраны 2 в дренажные каналы трубки под воздействием рабочего давления разделяемой смеси. Различают трубчатые мембранные элементы с мембраной 2 внутри (рис. 24-18, а), снаружи (рис. 24-18, б) трубки и с комбинированным (рис. 24-18, в) ее расположением.

Из аппаратов с трубчатыми мембранными элементами наибольшее применение получили аппараты с мембраной внутри трубки. Они имеют следующие преимущества: малая материалоемкость из-за отсутствия корпуса; низкое гидравлическое сопротивление потоку пермеата в связи с небольшой длиной дренажного канала; хорошие гидродинамические условия работы мембраны, т. е. равномерное движение потока раствора с высокой скоростью над ее поверхностью и отсутствием застойных зон; возможность механи-

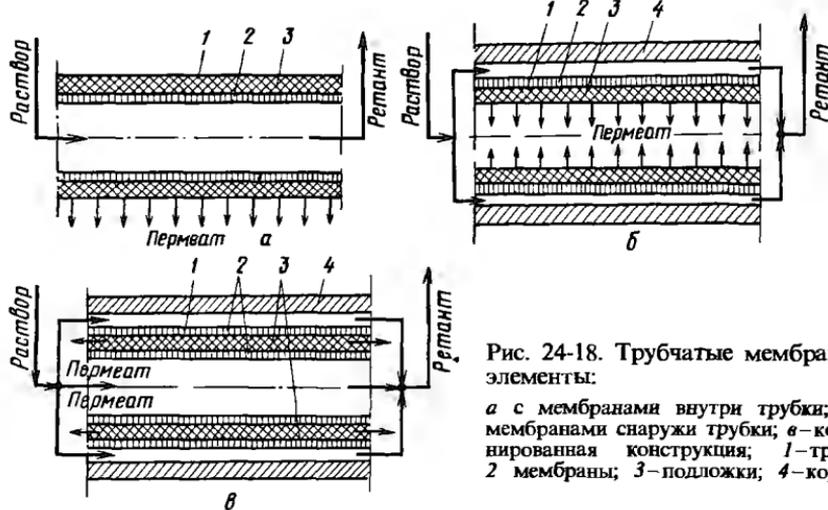


Рис. 24-18. Трубчатые мембранные элементы:

а с мембранами внутри трубки; *б* — с мембранами снаружи трубки; *в* — комбинированная конструкция; 1 — трубки; 2 — мембраны; 3 — подложки; 4 — корпуса

ческой очистки мембранных элементов от осадка без разборки аппарата; удобство установки трубчатых мембранных элементов в аппараты; надежность герметизации аппарата.

Недостатки аппаратов этого типа: малая удельная поверхность мембран в аппарате ($60-200 \text{ м}^2/\text{м}^3$); необходимость повышенной точности изготовления и механической обработки внутренней поверхности дренажного каркаса; невозможность визуального контроля процесса формирования мембран.

При расположении мембраны снаружи трубки можно получить трубчатые мембранные элементы малых диаметров, что позволяет значительно увеличить удельную поверхность мембран в аппарате. Кроме того, не требуется высокой точности обработки дренажного каркаса аппарата и возможен контроль процесса формирования мембраны. Однако эти аппараты по сравнению с аппаратами, в которых мембрану располагают внутри трубки, отличаются большой материалоемкостью (необходим корпус, выдерживающий рабочее давление), плохими гидродинамическими условиями; их сложнее очищать от осадка, а при замене трубчатых мембранных элементов легко повредить селективный слой мембран.

В аппаратах с комбинированным расположением мембран в трубчатых мембранных элементах мембраны помещаются на дренажном каркасе как внутри труб, так и снаружи их. Аппараты этого типа имеют наибольшую удельную поверхность мембран. Однако помимо недостатков, характерных для аппаратов с трубчатыми мембранными элементами, в которых мембраны расположены внутри или снаружи труб, аппараты этого типа имеют значительное гидравлическое сопротивление из-за большой протяженности пути пермеата внутри трубки. Трубчатые мембранные элементы разли-

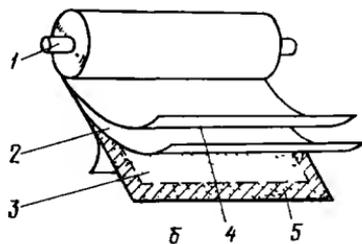
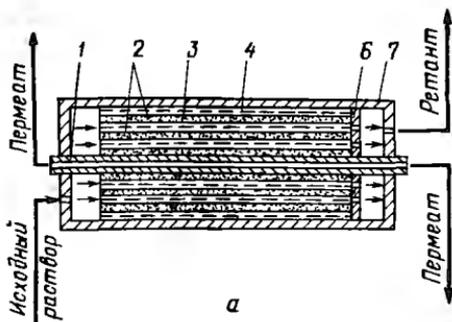


Рис. 24-19. Схема (а) и общий вид (б) аппарата с рулонными мембранными элементами:

1 пермеатоотводящая трубка, 2 мембраны, 3 дренажный лист; 4 сетка-сепаратор, 5—область склеивания; 6—фиксатор; 7 корпус

чаются также конструкцией дренажного каркаса и способом крепления на нем мембраны.

Аппараты с трубчатыми мембранными элементами нашли широкое применение для разделения ультра- и микрофильтрацией растворов, в которых возможно образование осадка, а также для опреснения обратным осмосом воды с высокой концентрацией солей.

Аппараты с рулонными мембранными элементами. Принципиальная схема устройства аппаратов с рулонными мембранными элементами приведена на рис. 24-19.

В корпусе 7 последовательно установлено несколько рулонных мембранных элементов. Такой элемент состоит из трубки 1, имеющей прорези для прохода пермеата, и герметично присоединенного к ней пакета из двух мембран 2, расположенного между ними дренажного листа 3 и сетки-сепаратора 4, образующей межмембранные каналы. В процессе скручивания пакета для герметичного разделения напорной полости и полости сбора пермеата кромки дренажного листа пропитывают специальным клеем.

Для предотвращения телескопического эффекта (сдвига слоев в рулоне вдоль его оси), возникающего вследствие разности давлений у торцов мембранного элемента, в корпусе 7 аппарата устанавливают фиксаторы 6 (диски с отверстиями для прохода разделяемого раствора). Разделяемый раствор движется по межмембранному каналу, сетка-сепаратор 4 в котором не только определяет его высоту, но и является турбулизатором

Аппараты с рулонными мембранными элементами имеют высокую удельную поверхность мембран ($300-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$), малую металлоемкость; многие операции при сборке мембранных элементов могут быть механизированы. Недостатки аппаратов этого типа — сложность монтажа пакетов некоторых конструкций, необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны, высокое гидравлическое сопротивление как межмембранных каналов, так и дренажного листа.

Аппараты с полыми волокнами. Эти аппараты нашли широкое

применение для разделения растворов обратным осмосом и ультрафильтрацией. Мембраны в виде полых волокон для обратного осмоса обычно имеют наружный диаметр 45–200 мкм и толщину стенки 10–50 мкм, а для ультрафильтрации – соответственно 200–1000 и 50–200 мкм. При таких размерах обеспечивается необходимая прочность волокон под действием рабочих давлений, используемых при жидкофазном мембранном разделении (до 10 МПа) или разделения газов.

Аппараты с полыми волокнами просты по устройству, технологичны в изготовлении; они легко собираются и удобны в эксплуатации. В этих аппаратах вследствие малых диаметров волокон обеспечивается очень высокая удельная поверхность мембран – до 20–30 тыс. м²/м³. Поэтому они нашли широкое применение в крупнотоннажных химических производствах, в производстве особо чистой воды, в пищевой промышленности, при очистке и разделении газов и т. д. Однако при эксплуатации этих аппаратов предъявляют повышенные требования к предварительной очистке разделяемых смесей от взвесей. В случае выхода из строя части полых волокон приходится заменять весь пучок волокон.

Аппараты с полыми волокнами можно разделить на следующие группы: с параллельным расположением полых волокон, с цилиндрическими мембранными элементами, с U-образным расположением полых волокон.

Аппараты с полыми волокнами могут быть как безопорными, так и с опорно-распределительными трубками. Безопорные аппараты проще по устройству, но гидродинамические условия в них и распределение разделяемой смеси по сечению и длине аппарата хуже, чем в аппаратах с опорно-распределительными трубками. Для улучшения гидродинамических условий в аппаратах применяют различные распределительные устройства и турбулизаторы.

Аппарат с параллельным расположением полых волокон представлен на рис. 24-20.

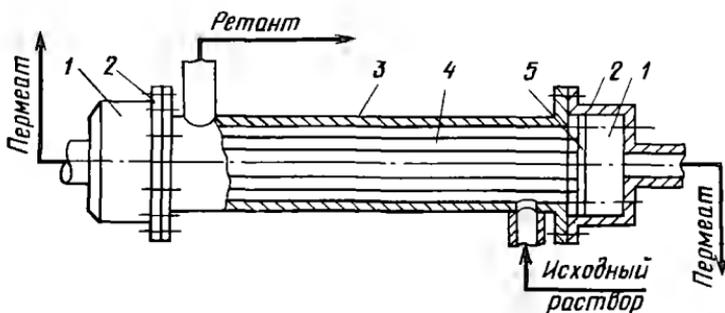


Рис. 24-20. Схема безопорного аппарата с параллельно расположенными полыми волокнами:

1 – сборники пермеата; 2 – фланцы; 3 – корпус; 4 – волокна; 5 – трубчатая решетка

Аппарат заключен в корпус 3 со штуцерами для ввода и вывода разделяемого раствора и с фланцами 2 для крепления сборников пермеата 1 и трубных решеток 5. Полые волокна в виде пучков 4 размещены в корпусе 3 аппарата параллельно его оси, а концы полых волокон с помощью эпоксидной смолы и уплотнений герметично закреплены в трубных решетках 5. Разделяемая смесь (например, раствор) движется вдоль наружной поверхности полых волокон 4. Под давлением часть жидкости проходит через стенки волокон и по их внутренним капиллярам отводится в сборник, образуя пермеат. Концентрированный раствор — ретант — непрерывно выводится из аппарата.

Аппараты рассмотренного типа имеют существенные недостатки, например сложность крепления и герметизации пучков волокна, неравномерное распределение разделяемого раствора в пучках волокон и др. Отмеченные недостатки устранены в аппаратах с мембранными элементами в виде полых волокон, образующих один пучок (рис. 24-21).

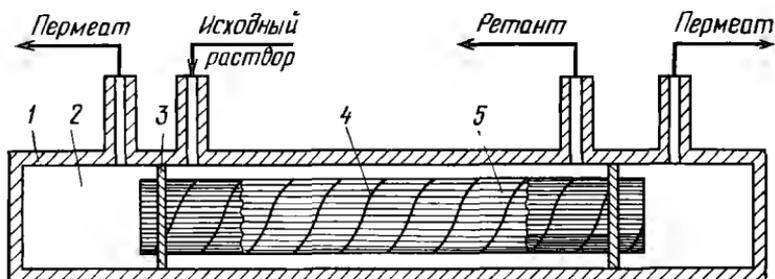


Рис. 24-21. Схема аппарата с одним пучком полых волокон:

1 — корпус; 2 — сборник пермеата; 3 — переключатель; 4 — спиральная нить; 5 — пучок волокон

В корпус 1 аппарата, снабженного штуцерами для подачи исходного раствора, отвода пермеата и ретанта, установлен пучок полых волокон 5. Волокна собраны в пучок с помощью спиральной навитой нити 4, которая одновременно обеспечивает необходимый зазор между отдельными волокнами, что улучшает распределение разделяемого раствора в пучке волокон 5. В аппарате данной конструкции разделяемую жидкость можно прокачивать как вдоль наружной поверхности полых волокон, так и по капиллярным каналам этих волокон.

Для повышения интенсивности перемешивания разделяемого раствора в аппарате монтируют распределительную трубу, в центральной части которой имеются отверстия для подачи разделяемого раствора внутрь пучка волокон.

Аппараты с мембранными элементами в виде полых волокон, образующих один пучок, имеют низкую материалоемкость. Однако недостаточная интенсивность перемешивания разделяемого раствора в аппаратах и жесткое крепление полых волокон в переключателях (трубных решетках) не позволяют использовать их для обработки растворов, содержащих взвешенные частицы.

Аппараты с U-образным расположением полых волокон просты в изготовлении и сборке, удобны в монтаже и эксплуатации, имеют низкую материалоемкость. Поэтому они нашли широкое практическое применение.

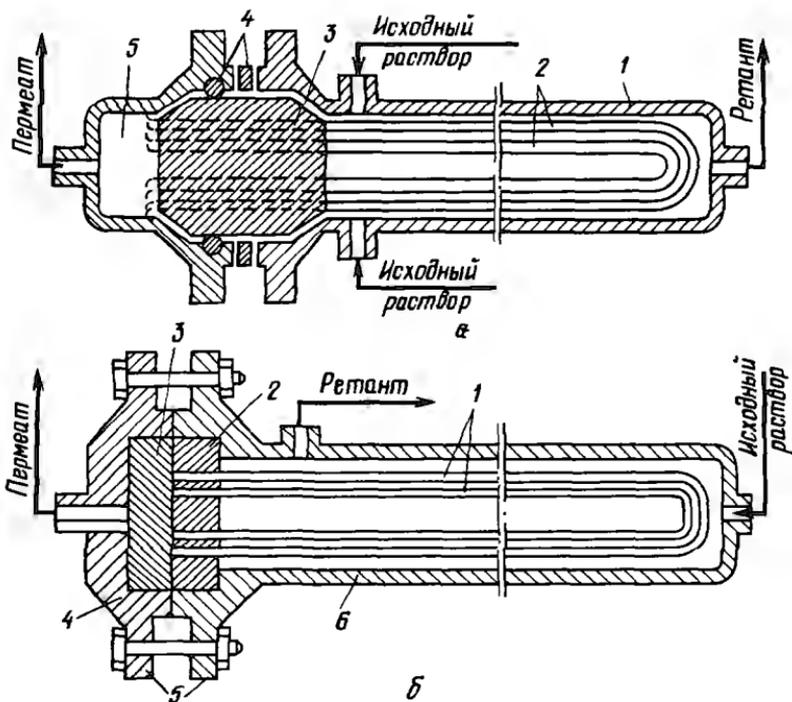


Рис. 24-22. Схема аппаратов с U-образными мембранными элементами в виде полых волокон:

а — с коническим опорным фланцем: 1 — корпус; 2 — пучок полых волокон; 3 — шайба; 4 — кольцевые уплотнения; 5 — сборник пермеата; б — с пористой опорной подложкой: 1 — пучок полых волокон; 2 — шайба; 3 — пористая подложка; 4 — крышка; 5 — фланцевое соединение; 6 — корпус

Аппарат этого типа (рис. 24-22, а) имеет корпус 1, сборник пермеата 5 и кольцевые уплотнения 4. Открытые концы U-образного пучка полых волокон 2 длиной 1,5–2,0 м склеивают эпоксидной смолой в шайбе 3.

Среди основных недостатков аппаратов с U-образным расположением полых волокон следует отметить довольно сложную систему герметизации и уменьшение (на 5–10%) рабочей поверхности волокон при вклеивании их в шайбу 3. Последнее обусловлено тем, что шайба 3 должна выдерживать воздействие высокого давления и поэтому имеет большую толщину.

В аппарате, конструкция которого показана на рис. 24-22, б, используют шайбы 2 значительно меньшей толщины (10–20 мм), так как под ними располагают пористую подложку 3, разгружающую шайбу от механических напряжений при создании рабочего давления в аппарате и служащую для вывода пермеата с торцов полых волокон.

24.5. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЕМБРАН

Срок службы мембран во многом определяется тем, насколько хорошо проведена предварительная обработка раствора перед подачей его в мембранный аппарат и тем, в какой степени его конструкция и условия его эксплуатации позволяют противостоять загрязнению мембран. При правильных сочетаниях всех указанных

условий мембраны могут эффективно работать длительное время. При работе на не подготовленных для мембранной обработки растворах и при неблагоприятных гидродинамических режимах мембранный аппарат из-за загрязнения мембраны может выйти из строя очень быстро – через несколько дней или даже часов.

Для оценки загрязненности растворов, поступающих в мембранные аппараты, разработаны методы, которые облегчают выбор схемы предварительной очистки раствора и позволяют прогнозировать срок эффективной работы мембраны. Однако все они далеки от завершения, и пока еще приходится проводить определенный объем исследований, прежде чем выбрать наиболее рациональную схему или методы очистки.

Методы предочистки хорошо известны (коагуляция, осаждение, фильтрация и т. д.), но выбор их достаточно сложен, так как при этом должен учитываться ряд факторов, влияющих на процесс загрязнения мембран, – конструкция аппарата и гидродинамический режим в нем, тип мембраны (плоская, волоконная, трубчатая) и т. п.

Однако, несмотря на все принимаемые меры, мембраны со временем все же загрязняются, и их технологические характеристики ухудшаются. Для восстановления практически первоначальных свойств мембран используют механические, гидродинамические, физические и химические методы их очистки.

Механическая очистка заключается в воздействии на загрязненную поверхность мембраны мыльной швабры, губки и т. п. Способ этот весьма эффективен, но применяется обычно только в аппаратах с трубчатыми мембранами. В плоскокамерных аппаратах можно использовать для очистки мембран псевдооживленные твердые шарики, плотность материала которых близка к плотности обрабатываемого раствора.

Гидродинамическая очистка включает воздействие на мембрану пульсирующего потока обрабатываемого раствора или воды, промывку напорного канала газожидкостной эмульсией, турбулизацию потока (увеличение скорости потока за счет периодической циркуляции раствора, вставки-турбулизатора в напорном канале), обратную продувку мембраны сжатым воздухом или обратную промывку пермеатом. Сюда же относится метод, заключающийся в резком сбрасывании давления (для баромембранных процессов). При этом полимерная мембрана несколько расширяется, загрязнения отслаиваются и вымываются из аппарата сильным потоком воды в напорном канале.

Гидродинамические способы наиболее просты и дешевы. Однако при их использовании удаляются только осадки, непрочно связанные с мембраной.

Физическая очистка происходит при воздействии на мембрану различных полей (электрических, магнитных, акустических). Этот вид очистки изучен слабо, но очень перспективен, так как представляет возможность очистки мембран без остановки мембранного аппарата.

Химическая очистка заключается в промывке мембран различными реактивами (например, слабым раствором хлороводородной, лимонной, щавелевой кислот, содой и т.п.). Этот метод сравнительно дорог, сопряжен с расходом химических реагентов и образованием загрязненных сточных вод. Его использование недопустимо для очистки мембран, которые характеризуются достаточно низкой химической стойкостью.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- 1. Что понимается под мембранными методами разделения? Дайте их классификацию.*
- 2. Напишите выражения для селективности и удельной проницаемости мембраны.*
- 3. Как классифицируются полупроницаемые мембраны и их структура?*
- 4. Что понимается под композитными мембранами?*
- 5. Сопоставьте обычные пленочные полупроницаемые мембраны с динамическими.*
- 6. Перечислите основные достоинства и недостатки мембран в виде полых волокон.*
- 7. Как получают ядерные мембраны? Перечислите их достоинства и недостатки.*
- 8. Перечислите мембраны с жесткой структурой и сопоставьте их с полимерными.*
- 9. Какими методами получают жидкие мембраны?*
- 10. Что понимают под связанной жидкостью и какое влияние она оказывает на процессы мембранного разделения?*
- 11. Что является движущей силой баромембранных процессов, как ее рассчитывают?*
- 12. В чем различие процессов обратного осмоса, нано-, ультра- и микрофильтрации?*
- 13. Для решения каких задач используют диафильтрацию?*
- 14. В чем сущность метода комплексообразования и ультрафильтрации? Для каких целей применяется этот метод?*
- 15. В чем состоят особенности диффузионно-мембранных методов разделения?*
- 16. В чем состоит принцип мембранного разделения газовых смесей? Покажите основные различия процесса при использовании пористых и непористых мембран.*
- 17. Каковы особенности разделения жидких смесей методом испарения через мембрану? Для разделения каких смесей наиболее целесообразно применение этого метода?*
- 18. Каковы основные достоинства и недостатки диализа? Когда разделение диализом имеет преимущество по сравнению с другими мембранными методами?*
- 19. В чем состоит принцип разделения растворов электродиализом? Покажите схему устройства электродиализатора.*

20. Как определяется рабочая поверхность полупроницаемых мембран?
21. В чем состоит явление концентрационной поляризации? Как влияет это явление на характеристики мембранного разделения?
22. Выведите уравнение для определения величины концентрационной поляризации.
23. Дайте классификацию мембранных аппаратов.
24. Охарактеризуйте аппараты с плоскими мембранными элементами. Для каких случаев разделения целесообразно использование этих аппаратов?
25. Раскройте особенности устройства аппаратов с трубчатыми мембранными элементами. Покажите достоинства и недостатки этих аппаратов.
26. Охарактеризуйте аппараты с рулонными мембранными элементами, их достоинства и недостатки.
27. Охарактеризуйте аппараты с полыми волокнами. В каких случаях разделения целесообразно применение этих аппаратов?
28. Сопоставьте методы разделения жидких и газовых смесей (абсорбция, ректификация и др.) с мембранными методами.
29. Назовите методы очистки мембран и проведите их сопоставление.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Общий

- Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса: Пер. с англ./Под ред. Н. М. Жаворонкова и В. А. Малюсова. М.: Химия, 1974. 688 с.
- Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
- Гильденблат И. А. и др. Аппаратура гидромеханических и тепловых процессов химической технологии. М.: изд. МХТИ, 1981. 80 с.
- Гильденблат И. А. и др. Аппаратура массообменных процессов химической технологии. М.: изд. МХТИ, 1981. 80 с.
- Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. М.: Химия, 1973. 750 с.
- Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: Химия, 1977. 592 с.
- Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. 2-е изд./Под ред. Ю. И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 494 с.
- Плановский А. Н., Николаев П. И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. 3-е изд. М.: Химия, 1987. 540 с.
- Романков П. Г., Фролов В. Ф., Флисюк О. М., Курочкина М. И. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб: Химия, 1993. 496 с.
- Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии. 5-е изд./Под ред. П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1979. 256 с.

К разделу «Массообменные процессы и аппараты»

- Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование. Система твердое тело–жидкость. Л.: Химия, 1974. 254 с.
- Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.

- Александров И. А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. 3-е изд. М.: Химия, 1978. 280 с.
- Гельперин Н. И., Носов Г. А.* Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
- Гельперин Н. И., Пebaлк В. Л., Костанян А. Е.* Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. М.: Химия, 1977. 262 с.
- Дытнерский Ю. И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
- Дьяконов С. Г., Елизаров В. И., Лаптев А. Г.* Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ. Казань: изд. Казанск. гос. ун-та, 1993. 436 с.
- Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
- Дытнерский Ю. И.* Мембранные методы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 272 с.
- Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
- Иониты в химической технологии/Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова.* Л.: Химия, 1982. 416 с.
- Кафаров В. В.* Основы массопередачи. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1979. 439 с.
- Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
- Лыков М. В.* Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1976. 432 с.
- Основы жидкостной экстракции/Под ред. Г. А. Ягодина.* М.: Химия, 1981. 400 с.
- Петлюк Ф. Б., Серафимов Л. А.* Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 1983. 304 с.
- Пономаренко В. Г., Ткаченко К. П., Курлянд Ю. А.* Кристаллизация в псевдооживленном слое. Киев: Техніка, 1972. 132 с.
- Рамм В. М.* Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 655 с.
- Романков П. Г. и др.* Массообменные процессы химической технологии. Системы с твердой фазой. Л.: Химия, 1975. 336 с.
- Романков П. Г., Курочкина М. И.* Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
- Романков П. Г., Фролов В. Ф.* Массообменные процессы химической технологии. М.: Химия, 1990. 384 с.
- Рудобахта С. П.* Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
- Сажин Б. С.* Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 319 с.
- Стабников В. Н.* Расчет и конструирование контактных устройств ректификационных и абсорбционных аппаратов. Киев: Техніка, 1970. 207 с.
- Хоблер Т.* Массопередача и абсорбция: Пер. с польск./Под ред. П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1964. 479 с.
- Шервуд Т., Пизфорд Р. Л., Уилки Ч.* Массопередача: Пер. с англ./Под ред. В. А. Малосова. М.: Химия, 1982. 696 с.

- Абсорбент**
 выбор 83 сл.
 расход 47 сл.
 температура 49
- Абсорбер(ы)** 44, 54 сл.
Вентури 81
 выбор 83 сл.
 высота 83, 86, 90, 92
 – насадки 89
 гидравлическое сопротивление 60,
 77 78, 86, 88
 гидродинамический режим 55, 56,
 59 сл., 71, 72, 77, 88
 диаметр 83, 88
 механические 81, 82
 насадочные 62 сл.
 оросительные 65 сл.
 пленочные 54 сл.
 – с восходящим движением пленки 56, 57
 – гидравлическое сопротивление 88
 – с плоскопараллельной насадкой 55, 56
 – расчет 86
 – трения коэффициент 88
 – трубчатые 54, 55
 поверхность активная 65, 67
 – насадки 65, 67
 распределение газа 61, 62
 распылительные: механические полные, прямоточные скоростные 79 сл.
 расчет 83 сл., 90 сл.
 тарелки см. Тарелки абсорберов
 тарельчатые 69 сл.
 – брызгоунос 92
 – гидравлическое сопротивление 77, 78
 – с провальными тарелками 76 сл.
 – расчет 90 сл.
 – со сливными устройствами 69 сл.
- Абсорбтив** 43
- Абсорбция** 6, 43 сл.
 движущая сила 48, 49, 52
 изотермическая и неизотермическая 49
 кинетика 51 сл.
 коэффициенты массоотдачи и массопередачи 52 сл., 90 сл.
 материальный баланс 47 сл.
 противоточная и прямоточная 67, 68
 рабочая линия 48
- Абсорбция**
 равновесие 44 сл.
 с рециркуляцией абсорбента 68
 смесей многокомпонентных 50 сл.
 схемы процессов, установок 67, 68,
 96, 97
 тепловой баланс 49 сл.
 фактор ускорения массообмена 53,
 54
 физическая 43 сл.
 хемосорбция 43, 53, 54
 число единиц переноса ЧЕП 90
- Аддитивность фазовых сопротивлений** 27, 28
- Адсорбат** 188
- Адсорбент(ы)**
 активность динамическая и статическая 192
 плотность насыпная 191, 192
 поверхность активная 191, 192
 поглощительная способность 191
 пористость 190
 регенерация 208, 209
 – химическая 209
 силикагель 191
 углеродистые и неуглеродистые 190, 191
 цеолиты 191, 192
- Адсорбер(ы)**
 с неподвижным слоем адсорбента 203 сл., 204
 – псевдооживленным и плотным движущимся слоем 205 сл.
 расчет 206 сл.
 циклы работы 206
- Адсорбтив** 188
- Адсорбционный потенциал** 193
- Адсорбция** 7, 188 сл.
 волна сорбционная 199, 200
 динамика 196
 изотермы 193 сл., 200
 кинетика 198 сл.
 коэффициент перемешивания продольного 197
 – разделения 194
 материальный баланс 196 сл.
 неравновесная и равновесная 200 сл.
 равновесие 192 сл.
 расчет 200 сл.
 смесей многокомпонентных 194,
 195
 фактор разделения 202
 физическая 188 сл.

- Адсорбция
 фронт сорбции 199, 200
 химическая 189
 энтальпия 189
- Азеотропы 102
- Аффинность 193
- Барометрические процессы 314, 324 сл.
 материальный баланс 339
 расчет 339 сл.
- Био критерий диффузионный 185, 242, 243
- Брызгоунос 92
- Вентури абсорбер 81
- ВЕП – высота единицы переноса 30 сл., 35, 52, 163
- ВЕТС (ВЕТТ) – высота аппарата, эквивалентная одной ступени изменения концентрации (теоретической тарелке) 35
- Влага (вода)
 давление паров 217
 свободная и связанная 221
 связь с твердым материалом, формы 217, 218
 теплота испарения 217
- Влагосодержание 213
 газа 215 сл., 222 сл.
 критическое при сушке 236, 237, 244, 245
 сушильного агента 253
 твердого материала 220 сл.
 и температура материала при сушке 252, 253
 и энтальпия 222 сл.
- Влажность 213
 газа абсолютная и относительная 215, 219
 твердого материала относительная и равновесная 199, 200
- Воздух см. Газ (газовые смеси)
- Вревского закон 107
- Высота см. также ВЕП и ВЕТС (ВЕТТ)
 абсорберов 83, 86, 90, 92
 – насадки 89
 псевдооживленного слоя в сушилках 266
 труб в абсорбере пленочном 87
 экстракторов 175, 176
- Гагена – Пуазейля уравнение 182
- Газ (газовые смеси)
 влагосодержание 215 сл., 222 сл.
 влажность абсолютная и относительная 215, 219
 давление, плотность, теплоемкость, энтальпия 214 сл.
 инертный (инерты) 43
 распределение в колоннах насадочных 61, 62
- Газ
 растворимость 45
- Газопроницаемость 332
- Газоразделение мембранное 331 сл.
- Гаусса распределение 193
- Генри закон, константа, коэффициент 44 сл.
- Гиббса правило фаз
 в системах жидкость – жидкость 145
 – жидкость – пар 102, 103
 для кристаллов 293
 при перегонке с водяным паром 110
- Гиббса – Гельмгольца уравнение 217
- Гидравлическое сопротивление абсорберов 77, 78, 86, 88
 – насадки 60
 диффузии 184
 тарелки абсорбционной 93
- Гухмана критерий 240
- Давление
 газовой смеси идеальной 214
 осмотическое 325, 327
 паров воды 217
- Дальтона закон 102, 214
- Движущая сила процесса(ов)
 абсорбции 48, 49, 52
 массообменных 24 сл.
 мембранные 314, 325
 растворения 278
 сушки 238, 250 сл.
 экстракции жидкостной 150
- Десорбция 43, 93 сл., 189, 208 сл.
 вытеснительная 209
 изотерма 221
 материальный баланс, уравнение 94
 профили концентраций 208
 рабочая линия 95
 в токе водяного пара, инертного газа 94, 95
- Десублимация 293, 294
- Диаграмма(ы)
 рабочей линии для ректификации 119, 121
 равновесия абсорбционного 49, 51
 адсорбционного 194
 – в системе газ (пар) – жидкость – твердое тело 294
 – жидкость – пар 101 сл.
 – твердая фаза – жидкость 282
 – фазовые 103, 106, 108
 – для экстракции жидкостной 146 сл.
- Рамзина – Моля 216, 222
 состояния влажного материала 220
 энтальпия – влагосодержание 222 сл.
- Диализ 335, 336
- Диафильтрация 329

- Дистиллят 101
 Дистилляция молекулярная 112, 113
 Диффузионный подслои 19 сл.
 Диффузия
 при газоразделении мембранном 331 сл.
 кнудсеновская в порах 183, 184
 конвективная 8, 182
 коэффициент 14, 15, 182 сл.
 критерии подобия 23, 24
 в матрице твердого тела 182 сл.
 молекулярная 8, 14 сл.
 – свободная 183
 поверхностная 184
 в порах 183, 184
 термодиффузия 186
 турбулентная 8, 16
 уравнения 21 сл., 183, 184
- Закон**
 Вревского 107
 Генри 44 сл.
 Дальтона 102, 215
 кинетики растворения Шукарева 278
 Коновалова 104 сл.
 Мэрфи 38 сл.
 распределения при экстракции жидкостной 145
 Рауля 101, 102
 Фика 14, 17, 182, 331
- Затравки при кристаллизации 291, 297
 Захлебывание провальных тарелок 78
 Зонная плавка 311, 312
- Изотерма(ы)**
 адсорбции 193 сл., 200
 диссоциации и сорбции 221
 ионного обмена 211
 сушки 220
 экстракции жидкостной 145, 146
- Индукционный период кристаллизации 296
- Ионный обмен 7, 209 сл.
 амфолиты 210
 изотерма 211
 кинетика 212
 равновесие 211, 212
- Испарение через мембрану 333 сл.
- Кинетика**
 абсорбции 51 сл.
 адсорбции 196 сл.
 ионного обмена 212
 кристаллизации 296 сл.
 растворения 278 сл.
 сушки 233 сл.
 хемосорбции 53, 54
 экстрагирования растворенных веществ 282 сл.
 – твердых веществ 284 сл.
- Кинетика**
 экстракции жидкостной 152 сл.
- Кипятильницы 117
- Клапейрона – Клаузиуса* уравнение 293
- Коллоидные тела 220
- Колонны**
 коэффициент полезного действия 34, 35
 насадочные 58, 59, 100
 полые 159, 160
 распылительные 160, 161
 ректификационные 100 сл.
- Конвективные сушилки**
 аэрофонтанные 269
 барабанные 262 сл.
 со взвешенным слоем материала 264 сл.
 камерные 258, 259
 с кипящим слоем 264
 классификация 264, 265
 ленточные 260, 261
 многокамерные 265, 266
 с неподвижным или движущимся плотным слоем материала 258 сл.
 непрерывного действия 262 сл.
 однокамерные 264, 265
 с перемешиванием слоя материала 262 сл.
 периодического действия 266
 пневматические 268
 распылительные 266, 267
- Конвекция вынужденная, естественная, принудительная 16 сл.
- Коновалова* закон 104 сл.
- Коноды 148
- Константа
 Генри 44 сл.
 равновесия фазового 45
- Концентрационная поляризация 341 сл.
 снижение, способы 344, 345
 в турбулентном потоке 343
- Концентрация(и)**
 насыщения – растворимость 107, 277 сл.
 объемные и относительная 11
 профиль 16, 179, 208
 равновесные см. **Равновесие**
- Коэффициент(ы)**
 аффинности 193
 газоразделения мембранного 331
 Генри 44 сл.
 диализа 337
 диффузии кнудсеновской 182 сл.
 – молекулярной 14, 15
 защитного действия 202
 летучести относительной 131, 136
 массоотдачи, массопередачи см. **Коэффициенты** массоотдачи и массопередачи
 массопроводности 184 сл., 240

- Коэффициент(ы)
 насыщения пара 112
 перемешивания продольного 197
 полезного действия 34, 35, 38 сл.
 потенциального поля 184
 проницаемости 332
 разделения *при* адсорбции 194
 --- кристаллизации 299 сл.
 - в мембранных процессах 331
 - *при* перегонке 113
 распределения *при* абсорбции 44
 --- ректификации 136, 137
 --- экстракции жидкостной 145, 153
 селективности экстрагента 149
 смачивания насадки 65, 67
 сопротивления гидравлического 89
 - диффузии 184
 - тарелки абсорбционной 93
 сушки 246, 257
 теплоотдачи *при* сушке 239
 теплопередачи 23
 трения в пленочном абсорбере 88
 формы для пор 184
- Коэффициенты массоотдачи и массо-
 передачи
при абсорбции 52 сл., 90 сл.,
 во внешней фазе 178 сл.
 внутренней 187, 188
 между жидкостью (газом, паром)
 и твердым телом 178 сл.
 и коэффициент теплопередачи 23
при кристаллизации 297
 в мембранных процессах 340, 341,
 343
 объемные 29, 30
 размерность 9
при ректификации 140, 141
 - сушке 238 сл.
 в твердой фазе 185
при хемосорбции 53
 - экстракции жидкостной 149, 152,
 153
- Кристаллизатор(ы)
 изотермический 307, 308
 объемный качающийся 306, 307
 - с псевдооживленным слоем 306 сл.
 --- рубашкой и мешалкой 305, 306
 поверхностно-объемные бараба-
 нные 308, 309
 поверхностные вальцовые 304
 - ленточные 305
- Кристаллизация 7, 290 сл.
 адуктивная 292
под вакуумом 292
 диффузионная 291 сл.
 затравки 291, 297
 зонная плавка 311, 312
 изогидрическая и изотермическая
 291, 292
 индукционный период 296
- Кристаллизация
 кинетика 296 сл.
 коэффициент массоотдачи и мас-
 сопередачи 297
 - разделения 299 сл.
 массовая 290 сл.
 материальный баланс 295, 299
 модели 298
 направленная 310 сл.
 противоточная многоступенчатая
 301 сл.
 равновесие 292 сл.
 расплавов 309 сл.
 скорость 297, 298
 стадии 291
 тепловой баланс 296
 фракционная (дробная) 301 сл.
 фракционное плавление 309, 310
 центры 291
- Кристаллы, симметрия 290, 291
- Критерий (число) подобия
Био диффузионный 185, 242, 243
Гухмана 240
Нуссельта 22, 23, 152, 153, 179,
 280
Пекле диффузионный 6, 23
Прандтля диффузионный 23, 152,
 153
Рейнольдса 343
Стентона 180
Фруда 93
Фурье диффузионный 22
Шервуда 22
Шмидта 23
Эйлера 93
- Лапласа* оператор 240
Ленгмюра уравнение 178, 194, 195
 Летучесть относительная 103, 131, 136
- Лыкова*
 взаимосвязь влагосодержания и
 влажности 222
 теория углубления зоны сушки 234
 уравнение 217
- Льюиса*-Уитмена пленочная модель
 массопереноса 18
- Льюиса* уравнение 195
- Макропоры, мезопоры, переходные
 поры 181
- Массовые доли 10, 11
- Массообмен
 движущая сила 24 сл.
 жидкости (газа, пара) с твердым
 телом 178 сл.
 конвективный и молекулярный 8
 материальный баланс 12 сл.
при однократном взаимодействии
 12
 через полупроницаемые перего-
 родки 313 сл.

Массообмен

при противотоке и прямотоке непрерывных 12 сл.

скорость 9

ускорения фактор 53, 54

Массоотдача и массопередача

коэффициенты см. Коэффициенты массоотдачи и массопередачи

скорость при сушке 237, 238, 241

уравнения 186 сл.

фактор 32, 180

Массоперенос

во внешней фазе 178 сл.

в порах твердого тела 182, 183

конвективный 182 сл.

через мембрану 324, 325

модель обновления поверхности фазового контакта 19, 20

— пленочная 18, 19

— пограничного (диффузионного) слоя 19, 20

в пористых телах 180 сл.

при сушке 237 сл.

в твердой фазе 180 сл.

уравнения дифференциальные 20 сл.

при экстракции жидкостной 152, 153

Массопроводность

коэффициент при сушке 240

в непористых телах 187, 188

— пористых телах 184 сл.

Материальный баланс

абсорбции 47 сл.

адсорбции 196 сл.

барометрических процессов 339

десорбции, уравнение 94

кристаллизации 295, 299 сл.

массообменных процессов (однократное взаимодействие, противоток и прямоток непрерывные) 12 сл.

перегонки простой 109

ректификации многокомпонентных смесей 134 сл.

— периодической 130

ректификационных колонн 118 сл.

сушилок 246, 247

сушки 226 сл.

экстракции жидкостной 150, 151

Мельпойдера—Хидингтона уравнение 137

Мембранные аппараты

с ленточной мембраной непрерывной 348, 349

— плоскими мембранными элементами 346 сл.

— полыми волокнами 351 сл.

расчет 339, 340

с рулонными мембранными элементами 350, 351

Мембранные аппараты

с трубчатыми мембранными элементами 349, 350

элептической формы 347, 348

Мембранные процессы 7, 314 сл.

барометрические 314, 324 сл.

— обратный осмос 324 сл.

— ультрафильтрация (диафильтрация, микрофильтрация, нанофильтрация) 327 сл.

виды 314

газопроницаемость 332

движущая сила 314, 325

диффузионно-мембранные 314, 331 сл.

— газоразделение 331 сл.

— диализ 335, 336

— испарение через мембрану 333

классификация 314

концентрационная поляризация 341 сл.

массоотдачи коэффициент 343

массопередачи коэффициент 340, 341

материальный баланс 339

осмотическое давление 325, 327

проницаемость 331, 332

разделения коэффициент 331

расчет 338 сл.

селективность 314, 325, 326, 328

— истинная 342

термомембранные 314, 338

физико-химические основы 323 сл.

электромембранные 314, 336, 337

Мембраны 314 сл.

активный слой 315 сл.

волокна полые 317, 318, 351 сл.

диффузионные 315

жесткой структуры 315, 319 сл.

— динамические 321, 322

— керамические 319, 320

— металлические 319

— нанесенные 320, 321

жидкие 322, 323

ленточные 348, 349

нуклеопоры 317

очистка 354 сл.

плоские 346 сл.

поверхность 322, 339 сл.

полимерные 315 сл.

полупроницаемость 325, 326

в виде полых волокон 317, 318

расчет 339, 341

рулонные 351 сл.

селективность 325, 326, 328

типы 314 сл.

трубчатые 349, 350

уплотняющиеся с анизотропной структурой 316 сл.

— изотропной структурой 318, 319

- Мембраны
ядерные 317
- Микрофилтрация 328
- МИС (МИВ) – модель идеального смещения (вытеснения) 40, 158
- Мэрфи закон*, к. п. д. 38 сл.
- Наночелтация 327
- Насадка(и)
абсорберов 60, 62 сл.
сушильных барабанов 263
- Нуссельта критерий* диффузионный 152, 153, 179 сл., 239, 240
- Обратный осмос 324 сл.
- Оператор *Лапласа* 240
- Оросители абсорберов 65 сл.
- Пар
давление, связь с температурой и теплотой испарения 217
насыщенный 112, 215
перегретый, свободный 214, 215
расход на перегонку III
— подогрев воздуха 111, 112
энтальпия 216
- Парогазовые смеси, плотность 216
- Пекле критерий* диффузионный 6, 23
- Перегонка
с водяным паром 110 сл.
жидкости 99 сл.
материальный баланс 109
простая 108 сл.
расход пара 111
фракционная 129, 130
- Перекристаллизация 301
- Переохлаждение и пересыщение 291, 293, 294
- Плотность
адсорбентов насыщенная 191, 192
газа 214
пара насыщенного 215
парогазовой смеси 216
потока массы в порах 182, 183
— *при* сушке
- Поверхность
абсорберов активная 65, 67
абсорберов активная 191, 192
контакта фаз 10, 29
массообмена *при* сушке 249 сл.
мембран 322, 339 сл.
насадки абсорберов 65, 67
пор удельная 181
частиц твердых 249
- Подобие процессов массообменных 22 сл., см. также Критерии (число) подобия
- Поляризация концентрационная см Концентрационная поляризация
- Поры, пористость
адсорбентов 190
- Поры, пористость
мембран 316, 319 сл., 326 сл.
частиц твердых, твердых тел 180
- Потенциал
адсорбционный 193
сушки 152, 153
- Правило фаз *Гиббса* см. *Гиббса* правило фаз
- Прандтля критерий диффузионный 153
- Рабочая линия
для абсорбции 48
— десорбции 95
— ректификации 119, 121
- Равновесие
при абсорбции 44 сл.
— многокомпонентных смесей 46, 50
— адсорбции 192 сл.
диаграммы см. Диаграммы, равновесия
в системе жидкость–жидкость 145 сл.
— жидкость–пар 101 сл.
при ионном обмене 211, 212
— кристаллизации 292 сл.
— сушке 219 сл.
- Рамзина–Молье* диаграмма 216, 222 сл.
- Растворение 7, 276 сл.
движущая сила 278
кинетика 278 сл.
непрерывное 287, 288
термическое 286
физическое 277 сл.
химическое 276
- Растворимость 45, 107, 148, 277 сл.
- Растворы
идеальные, неидеальные, нормальные 101, 102
маточные, пересыщенные, переохлажденные 291
- Расчет см. также Уравнения
абсорберов 83 сл., 90 сл.
адсорберов 206 сл.
колонн ректификационных 117 сл., 133 сл.
коэффициентов см. Коэффициенты материального баланса см. Материальный баланс
мембран, мембранных аппаратов 238 сл.
поляризации концентрационной 241 сл.
сушилок, сушки 246 сл.
теплового баланса см. Тепловой баланс
экстракторов и экстракции 150 сл., 167 сл., 170 сл.
- Рауля закон* 101, 102

Рафинат 143

Рашига кольца 62 сл.

Рабиндера формы связи влаги с твердыми материалами 217, 218

Регенерация адсорбентов 208, 209

Рейнольдса критерий 343

Ректификация 6, 7, 99, 100

азеотропная 131 сл.

бинарная непрерывная 113 сл.

колонны (работа, расчет) 117 сл., 133 сл.

коэффициент массопередачи 140, 141

– распределения компонентов 136

материальный баланс колонн 118 сл., 130, 134 сл.

многокомпонентных смесей 134 сл.

периодическая 126 сл.

рабочая линия 119, 121

расчет 117 сл., 133 сл.

тарелки колонн 114

тепловой баланс 123 сл.

установки 114 сл.

фазовая диаграмма 113

флегмовое число см. Флегмовое число

число теоретических ступеней 128

экстрактивная 131 сл.

Рыбчинского – Адамара уравнение 174

Селективность

мембран и мембранных процессов 314, 315, 326, 328

– истинная 342

экстрагента, коэффициент 149

Скорость

захлебывания провальных тарелок 78

кристаллизации 297, 298

массообмена 9

массопередачи при сушке 237, 238, 241

осаждения в электрофильтре 174 сл.

перемещения по слою 198 сл.

потока жидкой фазы, профиль 16

сушки 233 сл., 257

Сопротивление(ия)

гидравлическое см. Гидравлическое сопротивление

диффузионное 152, 184

фазовые 27

Сорбционная волна – фронт сорбции 199, 200

Сорбция, изотерма 221 см. также Абсорбция, Адсорбция

Стентона критерий 181

Сублимация 293, 294

Сушилка(и)

баланс внутренний сушильной камеры 230

Сушилка(и)

время пребывания материала 249

высота слоя псевдоожиженного 266

габариты 249 сл.

действия принцип 258 сл.

классификация 258, 264, 265

конвективные см. Конвективные сушилки

контактные 269 сл.

– вакуум-сушильные шкафы 269

– вальцовые 270, 271

– гребковые вакуум-сушилки 271, 272

массообменная поверхность 249 сл.

материальный баланс 246, 247

насадка 263

потери теплоты 247, 248

производительность 246

прямоточная, схема распределения параметров 255

расчет 246 сл.

тепловой баланс 247, 248

теплоизоляция 247, 248

теплообменная поверхность 249 сл.

устройство 258 сл.

Сушка 7, 213 сл.

виды специальные 272 сл.

влажесодержание критическое 236, 238, 244, 245

внешняя, внутренняя и смешанная задачи 242

с возвратом частичным отработанного воздуха 231

движущая сила 238, 250 сл.

диаграмма $H-x$ 222 сл., 229 сл.

диэлектрическая 214, 273

длительность общая, периодов 257, 258

изотерма 220

интенсивность 241

интенсификация процессов 274, 275

испарение влаги (количество испарения влаги) 254 сл.

кинетика 233 сл.

контактная (кондуктивная) 214

коэффициент сушки 245, 257

кривые сушки 235 сл.

массообменная поверхность 249 сл.

массоперенос 237 сл.

массопроводность 240

материальный баланс 226 сл.

периоды 235 сл.

с подогревом воздуха многократным промежуточным 230, 231

потенциал средний 251, 252

поток массы, плотность 241

продолжительность 243 сл.

равновесие 219 сл.

радиационная 214, 272, 273

Сушка

- расход теплоносителя 248, 249
- расчет 246 сл.
- скорость 233 сл., 257
- массопередачи 237, 238, 241
- сублимационная 214, 273, 274
- сушильный агент, изменение параметров 229
- температура 252, 253
- «теоретическая» 230
- тепловой баланс 226 сл.
- поток 239
- тепломассообмен 249 сл.
- теплоотдача 239
- теплопотери 247, 248
- топочными газами 272

Схема(ы)

- процесса абсорбции 67, 68, 96
- затвердевания вещества 310
- концентрирования мембранного 335
- кристаллизации противоточной многоступенчатой 303
- фракционной 302
- перегонки фракционной 129
- переноса вещества *через* мембрану 325
- в пограничном слое 300
- разделения жидких смесей испарением *через* мембрану 333
- экстракции жидкостной 143, 154 сл.
- распределения параметров в сушилке прямоточной 255
- орошающей жидкости 59
- установок(ки) абсорбционных 96
- адсорбционной безнагревной 205
- рекуперационной 206
- диафильтрации 329
- комплексообразования и ультрафильтрации 330
- перегонки с водяным паром 112
- простой 109
- ректификации 115, 116
- азеотропной и экстрактивной 133
- периодической 127
- экстракции жидкостной 157 сл., 176, 177

Тарелка теоретическая 34 сл.

- Тарелки абсорберов
- волокнистые 77, 78
- гидродинамический режим работы 71, 72, 77, 78
- дырчатые 77, 78
- захлебывание, скорость 77
- клапанные 73 сл.
- колпачковые 68, 70
- пластинчатые 74 сл.

Тарелки абсорберов

- провальные 76
- решетчатые 77 сл.
- ситчатые 72, 73
- трубчатые 78, 79
- чешуйчатые 76

Тарелки ректификационных колонн 114

- Твердое тело, твердый материал
- влажносодержание 221 сл.
- капиллярно-пористые и пористые, строение 181 сл.
- пористость 180 сл.
- радиус приведенный 245
- связь с водой, формы 218
- структура, изменение при экстракции 284
- температура и влажносодержание 252, 253
- теплоемкость влажного 244

Температура

- абсорбента 43
- кипения смесей 112
- критическая 102
- мокрого термометра 225
- сушки 252, 253
- твердого тела и влажностью 252
- при* экстракции жидкостной 148

Тепловой баланс

- абсорбции 49 сл.
- кристаллизации 296
- ректификационной колонны 122 сл.
- сушилок 247, 248
- сушки 226 сл.

Тепловой поток при сушке 239

Теплоемкость

- влажного газа 215, 216
- тела 244

Теплоизоляция сушилок 247, 248

Тепломассообмен при сушке 249 сл.

Теплообмен

- между газом и жидкостью 221
- поверхность при сушке 253

Теплоотдача при сушке 239

Теплота

- испарения воды 217
- расход на сушку 227 сл.
- удельный 228

Термодиффузия 18

Трение, коэффициент для пленочного абсорбера 88

Удерживающая способность 174, 175

Ультрафильтрация 327 сл.

Уравнение(я) см. также Расчет аддитивности фазовых превращений 27, 28

Андервуда 139

Гагена–Пуазейля 183

Гаусса (распределение) 194

Гиббса–Гельмгольца 217

Уравнение(я)

- движущей силы абсорбции 51, 52
- диффузии конвективной 23
- кнудсеновской и свободной 184
- молекулярной 15, 23
- кинетики абсорбции 51 сл.
- адсорбции 197 сл.
- кристаллизации 296 сл.
- растворения 278 сл.
- сушки 233, 235
- экстрагирования растворенных веществ 282 сл.
- экстракции жидкостной 152 сл.
- Клапейрона–Клаузиуса* 293
- концентрации массовой 11, 12
- Ленгмюра* 194, 195
- Львова* 217
- Льюиса* 195
- массоотдачи 17, 23, 178
- массопередачи 9, 10, 24, 25, 27 сл., 31 сл., 36 сл., 187 сл.
- массопереноса дифференциальные 20 сл.
- массопроводности 184 сл.
- материального баланса см. Материальный баланс
- Мельпольдера–Хидингтона* 137
- Навье–Стокса* 21
- рабочей линии при абсорбции 50, 51
- ректификации 118 сл., 123, 124
- экстракции жидкостной 150
- Рыбчинского–Адомара* 174
- селективности 314, 326
- уноса с тарелок абсорбера 92
- Фенске* 136
- Фрейндлиха* 194
- Хигби* 20
- Шилова* 201, 202

Фактор

- массопередачи 32, 180
- разделения 194, 202
- ускорения массообмена при абсорбции 53, 54
- Чилтона–Кольборна* 343
- Фенске* уравнение 136
- Фика* законы 14, 17, 21, 182
- Флегмовое число 121, 122, 128, 129
- выбор 125, 126
- определение, расчет 138, 139
- Фракционная кристаллизация 301 сл.
- перегонка 129, 130
- Фрейндлиха* уравнение 194
- Фронт сорбции–сорбционная волна 199, 200
- Фруда* критерий 93
- Фугитивность 46
- Фурье* критерий 22

Хемосорбция 43, 53, 54

Хигби уравнение 20

Чилтона–Кольборна фактор 343

Число см. также критерий (число) подобия

- единиц переноса ЧЕП 30 сл., 37, 90, 122, 150
- ступеней переноса ЧСП 41
- теоретических ступеней ЧТС 34, 35, 128
- теоретических тарелок ЧТТ 34 сл.
- для абсорбции 51
- ректификации 121, 122
- экстракции жидкостной 150
- флегмовое см. Флегмовое число

Шервуда критерий 22

Шилова уравнение 201, 202

Шмидта критерий 23

Шукарева закон кинетики растворения 278

Эйлера критерий 93

Экстрагенты

- выбор 149 сл.
- расход 167 сл.
- селективность 149 сл.

Экстрагирование

- растворенного вещества 280 сл.
- внешнедиффузионный и внутривнедиффузионный режимы 283
- механизм 276, 277
- периодический процесс 286
- противоточный и прямоточный процессы 287, 288
- твердого вещества
- кинетика 284 сл.
- продолжительность 286
- экстракторы 288 сл.

Экстракт, режстракт 143

Экстракторы жидкостной экстракции

- вибрационные 164, 165
 - высота, расчет 175, 176
 - гравитационные 159
 - диаметр, расчет 174, 175
 - дифференциально-контактные 159 сл., 172 сл.
 - механические 162
 - насадочные 160, 161
 - пылые (распылительные) 159
 - пульсационные 163, 164
 - расчет 166 сл.
 - роторно-дисковые 162
 - ситчатые 160, 161
 - смесительно-отстойные 157, 158
 - ступенчатые 157 сл.
 - центробежные 165, 166
- Экстракция жидкостная 6, 7, 142 сл.
- движущая сила 150

Экстракция жидкостная
двумя растворителями 157
изотермы 145, 146
кинетика 152 сл.
коэффициент массопередачи, мас-
сообмена 149, 152, 153
– селективности 149
материальный баланс 150, 151
многократная с перекрестным то-
ком растворителя 154, 155, 169,
170
– противоточным движением
растворителя 155, 170 сл.
однократная (одноступенчатая)
154, 167 сл.
противоточная непрерывная 155
– с флегмой 156, 157

Экстракция жидкостная
равновесие, диаграммы треуголь-
ные 146 сл.
расчет 150, 151, 166 сл., 172 сл.
температура 148
удерживающая способность 173,
174
Электромембранные процессы 314,
336, 337
Энтальпия
при абсорбции 189
воздуха, связь с влагосодержанием
222 сл.
газов отходящих 248
пара свободного, парогазовой сме-
си 216

Учебное издание

ДЫТНЕРСКИЙ ЮРИЙ ИОСИФОВИЧ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Часть 2

Массообменные процессы и аппараты

Редакторы *М. В. Миникс, Р. Е. Миневич*
Технический редактор *В. М. Скитина*
Корректоры *М. В. Черниховская, Л. В. Лазуткина*

ИБ № 3001

Сдано в набор 15.07.94. Подписано в печать 07.02.95.
Формат 60 × 90/16. Бумага кн.-журнальная. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,0. Усл. кр.-отт. 23,0.
Уч.-изд. л. 24,75. Тираж 6500 экз. Заказ 768.
С 64. Изд. № 4186. ЛР № 0101172 от 17.01.92.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка 21, корп. 2.

Можайский полиграфкомбинат Комитета Российской
Федерации по печати.
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93