Библиотека СОК

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное агентство по образованию

ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**М.Я. Кордон, В.И. Симакин, И.Д. Горешник**

# *ТЕПЛОТЕХНИКА*

Учебное пособие

Пенза 2005

# Введение

Учебное пособие подготовлено на основе опыта многолетнего преподавания курса «Гидравлика и теплотехника».

При изложении материала учтены такие предпосылки, как логическая связь с другими дисциплинами специальности 330200; фундаментальность представления теоретических вопросов; практическая направленность рассматриваемых вопросов; использование математического аппарата в объеме, не превышающем доступности восприятия теоретического материала.

Учебный материал подготовлен в соответствии с рабочей программой и охватывает следующие разделы: основные физические свойства жидкостей; основы гидростатики; основы кинематики и динамики жидкости; гидравлический удар в трубах; основы теории подобия, моделирования и анализа размерностей; основы движения грунтовых вод и двухфазных потоков; основы теории тепло- и массообмена.

В каждом разделе рассмотрены примеры практического применения расчетных формул и зависимостей в виде примеров задач и различных инженерных решений.

Представлен также перечень контрольных вопросов для самостоятельного изучения материала.

Курс «Гидравлика и теплотехника» является одной из основополагающих дисциплин при подготовке инженеров, работающих в области защиты окружающей природной среды.

Изучение дисциплины необходимо для правильного понимания принципов расчета и конструирования технологического оборудования тепло- и массообменных аппаратов и вентиляционных систем.

Теоретический материал сопровождается иллюстрациями в виде рисунков, графиков, блок-схем и таблиц в объеме, требующем пояснения качественной или количественной связи параметров технологических процессов или физических явлений.

В разделе массообменных процессов рассмотрено практическое применение современных технологий при решении проблем охраны природной среды.

Авторы учебного пособия учли ценные замечания рецензентов и выражают им свою признательность.

# Часть II. Теплотехника

## 1. Основы теории теплопередачи

### 1.1. Виды теплообмена

Теплопередача – это учение о процессах переноса теплоты.

Самопроизвольный процесс переноса теплоты в пространстве с неоднородным полем температуры называют *теплообменом*.

Существует три вида теплообмена: теплопроводность, конвективный теплообмен и теплообмен излучением.

*Теплопроводность* – это перенос теплоты в среде посредством хаотического (теплового) движения макрочастиц (молекул, атомов).

*Конвективный теплообмен* - это перенос теплоты, осуществляемый движущимися макроскопическими элементами среды с одновременной теплопроводностью.

Теплообмен излучением – перенос теплоты посредством электромагнитного поля.

Большое практическое значение имеет конвективный теплообмен между движущейся жидкостью и поверхностью ее раздела с другой стороны. Например, конвективный теплообмен между жидкостью и поверхностью твердого тела, между газом и поверхностью капельной жидкости.

Различают два вида конвекции (т. е. движения жидкости) – свободную и вынужденную.

При свободной конвекции движущая сила обусловлена разностью плотностей жидкости в месте его контакта с поверхностью тела, имеющей другую температуру, и вдали от этой поверхности. Из-за разности плотностей возникают подъемные (архимедовы) силы.

Такая конвекция происходит, например, в сосуде с жидкостью, в которою погружена нагревательная спираль.

Вынужденная конвекция происходит под действием внешней движущей силы. При этом жидкость обтекает поверхность, имеющую более высокую или более низкую температуру, чем температура самой жидкости. Скорость движения жидкости при вынужденной конвекции больше, чем при свободной, поэтому при заданном перепаде температур может быть передано больше теплоты. Возрастание теплового потока связано с необходимостью рас хода энергии, затраченной для приведения жидкости в движение.

Совокупность двух или трех видов теплообмена называют сложным теплообменом.

Изучение закономерностей сложного теплообмена представляет собой довольно трудную задачу. Поэтому каждый из трех видов теплообмена изучают отдельно, после чего становится возможным вести расчеты, относящиеся к сложному теплообмену.

Многие процессы переноса теплоты сопровождаются переносом вещества – *массообменом*. Совместное протекание процессов теплообмена и массообмена называются тепломассообменом.

## 1.2. Температурное поле

Температурным полем называется совокупность значений температуры в данный момент времени во всех точках изучаемого пространства. В общем случае уравнение температурного поля имеет вид:

$$t=F(x, y, z, \tau), \qquad (1.1)$$

где $t$ – температура среды;

$x,y,z$ – координаты точки среды;

$\tau$ – время.

Температурное поле, изменяющееся во времени, называется *нестационарным,* а температурное поле, не изменяющееся во времени, - *стационарным*.

Стационарное температурное поле описывается зависимостью:

$$t = f(x, y, z); \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \qquad (1.2)$$

Температурное поле, описываемое выражениями (1.1) и (1.2) является *трехмерным*. Если температурное поле изменяется только по двум координатам, то оно называется *двухмерным* и описывается зависимостью:

$$t = f(x, y, z); \frac{\partial t}{\partial z} = 0. \qquad (1.3)$$

Температурное поле, изменяющееся по одной координате, называется *одномерным* и выражается в виде:

$$t = f(x, \tau), \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = 0. \qquad (1.4)$$

Одномерное стационарное поле имеет вид:

$$t = f(x); \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0 \quad \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = 0 \qquad (1.5)$$

Температурное поле можно охарактеризовать с помощью изотермических поверхностей. Изотермической поверхностью называется геометрическое место точек, имеющих в данный момент времени одинаковую температуру.

Изотермические поверхности, соответствующие разным температурам, не могут пересекаться между собой. Они могут замыкаться сами на себя либо оканчиваться на поверхности тела.

При пересечении изотермических поверхностей с какой-либо плоскостью, например, с плоскостью чертежа, они оставляют на этой плоскости следы в виде семейства кривых, называемых изотермами.

Рассмотрим две изотермы, температуры которых отличаются на малую величину $\Delta t$ (рис. 1.1).

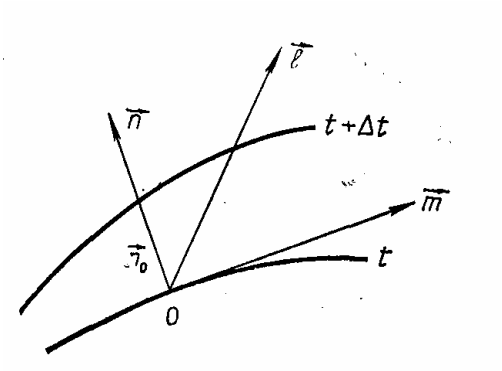



рис.1.1

Наибольшие изменения температуры будет происходить по направлению нормали $\vec{n}$ к изометрической поверхности. Градиент температуры есть вектор, направленный по нормали к изометрической поверхности в сторону возрастания температуры.

Он определяется выражением:

$$\text{grad } t = \vec{n}_0 (\partial t / \partial n), \qquad (1.6)$$

где $\vec{n}$ - единичный вектор, нормальный и направленный в сторону возрастания температуры.

Производная температуры по направлению $\partial t / \partial \ell$ зависит от направления, задаваемого вектором $\vec{\ell}$. Например, для направления $\vec{m}$ она равна нулю, а для направления $\vec{n}$ - максимальная. Именно эта максимальная производная $\partial t / \partial n$ и определяет длину вектора *grad t*. Эта длина (модуль вектора) равна:

$$|grad t| = \sqrt{\partial t/\partial x + \partial t/\partial y + \partial t/\partial z}.$$

Направление вектора *grad t* дается единичным вектором $\vec{n}_0$.

## 1.3. Закон Фурье. Теплопроводимость

Связь между количеством теплоты *dQ*, которое за время *dτ* проходит через элементарную площадку *dF*, расположенную на изотермической поверхности, и градиентом температуры *dt/dn* устанавливается законом Фурье:

$$dQ = -\lambda dF \frac{\partial t}{\partial n} \partial \tau, \qquad (1.7)$$

Множитель пропорциональности λ в выражении 1.7 определяется физическими свойствами среды, в которой происходит распространение теплоты, и называется *теплопроводностью*.

Справедливость закона Фурье (1.7) подтверждается экспериментальными данными.

Количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади изотермической поверхности $\vec{q}$ Вт/м$^2$, называется *плотностью теплового потока:*

$$\vec{q} = dQ/dFd\tau = -\lambda \operatorname{grad} t = -\lambda \vec{n} (\partial t / \partial n) \qquad (1.8)$$

Вектор $\vec{q}$ направлен по нормали к изотермической поверхности. Его положительное направление совпадает с направлением максимального убывания температуры, так как теплота передается от более нагретой области к менее нагретой, в соответствии со вторым законом термодинамики.

Следовательно, вектор $\vec{q}$ и *gradt* лежат на одной прямой, но направлены в противоположные стороны, поэтому в правой части уравнения (1.7) стоит знак – «минус».

Если в каждой точке температурного поля провести элементы нормали $\Delta n$ к изотермическим поверхностям, то получится семейство ломаных линий, которые при беспредельном уменьшении отрезков $\Delta n$ превратятся в кривые, называемые *линиями теплового потока.*

Линии теплового потока ортогональны к изотермическим поверхностям (рис. 1.2).

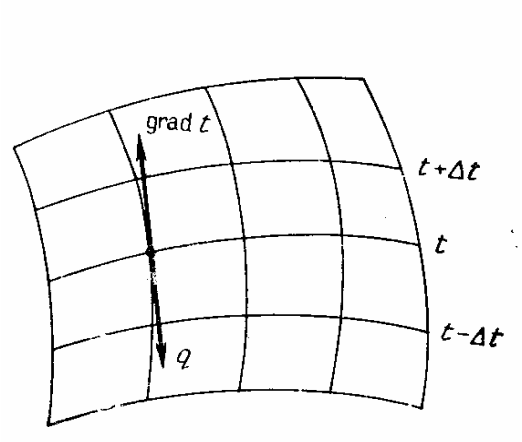



рис.1.2

Модуль вектора $q$ равен:

$$\left|\vec{q}\right| = -\lambda (\partial t / \partial n).$$

Количество теплоты, Вт, проходящей в единицу времени через изотермическую поверхность площадью F, называется тепловым потоком и определяется из выражения:

$$Q = \int_F qdF = -\int_F \lambda( dt / dn )dF \qquad (1.9)$$

Полное количество теплоты, Дж, проходящей через изотермическую поверхность площадью *F*, за время τ, равно:

$$Q_\tau = -\lambda \int_0^\tau \int_F ( \partial t / \partial n )\partial F d\tau \qquad (1.10)$$

Из уравнения 1.6 следует, что теплопроводность:

$$\lambda = \left|\vec{q}\right| / \text{ grad t.}$$

Следовательно, теплопроводность численно равна количеству теплоты, которое проходит в единицу времени через единицу изотермической поверхности при градиенте температуры, равном 1К/м.

Единица измерения теплопроводности Вт/(м·К). Чем больше λ, тем большей способностью проводить теплоту обладает тело. В общем случае теплопроводность для данного тела не является величиной постоянной. Для твердых тел λ зависит от температуры, а для жидких и газообразных – еще и от давления.

Для металлов (кроме алюминия) теплопроводность с увеличением температуры несколько убывает. Это означает, что холодный металл проводит теплоту лучше, чем нагретый.

Теплопроводность металлов колеблется в пределах 2,3-420 Вт/(м·К).

Для изоляционных и огнеупорных материалов λ при повышении температуры возрастает. Это объясняется структурой материалов, которая не представляет собой монолитной массы. Однако при лучистом теплообмене, эффективная теплопроводимость (с учетом излучения) увеличивается при повышении температуры пористого тела.

Для таких материалов λ зависит не только от свойств материала, но и от степени его уплотненности, что в свою очередь характеризуется плотностью. Кроме того, на теплопроводность пористых материалов влияет влажность, с увеличением которой теплопроводность возрастает.

Например, для сухого кирпича λ=0.35Вт/(м·К), для воды λ=0,58Вт/(м·К).

Для газов с увеличением температуры теплопроводность также возрастаем в пределах 0,06-0,6вт/(м К), а от давления практически не зависит.

Для капельных жидкостей λ=0,09-0,7Вт/(м·К). С увеличением температуры уменьшается, за исключением воды, которая с ростом *t* от 0 до $150^0$ С λ возрастает, а далее уменьшается.

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется теплообменом?
2. Что называется массообменном?
3. Что называется конвективным теплообменом?
4. Какие виды теплообмена протекают в газовых и жидких средах?
5. Что называется лучистым теплообменом?
6. Что называется температурным полем?
7. Приведите примеры стационарного и нестационарного температурного поля.
8. Что называется тепловым потоков?
9. От каких факторов зависит теплопроводность твердых веществ?
10. Какие параметры влияют на величину теплопроводности жидких и газообразных сред?

## 1.4. Стационарная теплопроводность

Рассмотрим однородную плоскую стенку, толщиной δ (рис.1.3).

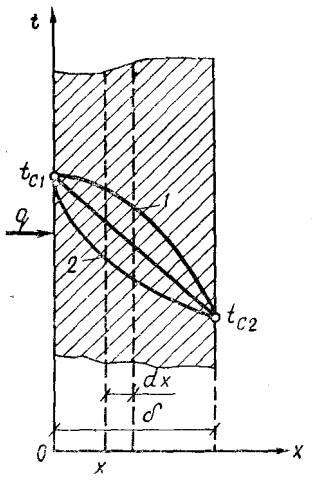



рис. 1.3
1. – $b>0$; 2. – $b<0$

На наружных поверхностях стенки поддерживаются постоянные во времени и вдоль поверхности температуры $t_{C1}$ и $t_{C2}$ .Теплопроводность материала стенки постоянна и равна λ.

При стационарном режиме $\partial t / \partial \tau = 0$ ,кроме того, температура изменяется только в направлении, перпендикулярном плоскости стенки (ось О*x*):

$$\partial^2 t / \partial\ y^2 = \partial^2 t / \partial z^2 = 0 .$$

Уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}), \qquad (1.11)$$

где $a = \lambda / \rho \cdot c_P$ - температуропроводность, комплексный теплофизический параметр вещества среды, представляющий собой отношение способности тела проводить теплоту λ к его теплоаккумулирующей способности $\rho \cdot c_p$, Дж/(м$^3$К).

Так как $a \neq 0$, то в направлении оси О*x* имеем:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0 \qquad (1.12)$$

Интегрируя уравнение (1.11), находим:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x} = C_1 \qquad (1.13)$$

После второго интегрирования получаем:

$$t = C_1 x + C_2 \qquad (1.14)$$

Постоянные $C_1$ и $C_2$ в уравнении (1.14) определим из граничных условий:

при $x=0$; $t=t_{C1}$ и $C_2=t_{C1}$

при $x=\delta$; $t=t_{C2}$ и $C_1=-(t_{C1}-t_{C2})/\delta$

Подставляя значения $C_1$ и $C_2$ в уравнении (1.14), получим распределение температуры по толщине стенке:

$$t=tcm= \frac{t_{C1}-t_{C2}}{\delta} x \qquad (1.15)$$

Определим плотность теплового потока через плоскую стенку. В соответствии с законом Фурье с учетом равенства (1.13) можно написать:

$$q = -\lambda (\partial t / \partial x) = -\lambda C1, \qquad (1.16)$$

Следовательно:

$$q = \frac{\lambda}{\delta}(t_{C1} - t_{C2}) \qquad (1.17)$$

Разность значений температуры в уравнении (1.17) называется температурным напором.

Из этого уравнения видно, что плотность теплового потока $q$ изменяется прямо пропорционально теплопроводности λ и температурному напору $\Delta t$ и обратно пропорционально толщине стенке.

Отношение $\lambda/\delta$ называется *тепловой проводимостью* стенки, а обратная ему величина $\delta/\lambda$ – *термическим сопротивлением стенки.*

Зная плотность теплового потока, легко вычислить общее количество теплоты, которое передается через поверхность стенки площадью F за промежуток времени τ:

$$Q = qF\tau = F\tau\frac{\lambda}{\delta}(t_{C1} - t_{C2}) \qquad (1.18)$$

Учитывая, что λ зависит от температуры, в уравнениях (1.17) и (1.18) следует подставлять теплопроводность λ, взятую при средней температуре стенки.

В случае если градиент температуры $\frac{dt}{dx}$ в стенке велик, необходимо учитывать изменение теплопроводности λ в связи с изменением температуры зависимостью:

$$\lambda = \lambda_0(1+bt), \qquad (1.18а)$$

где $\lambda_0$ – коэффициент теплопроводности при некоторых начальных условиях;

$b$ – температурный коэффициент, он может быть положительным или отрицательным в зависимости от свойств материала.

Удельный тепловой поток с учетом зависимости теплопроводности λ от температуры находят из выражения:

$$q = \frac{\lambda_0}{\delta}(t_1 - t_2)\left[1 + b\frac{t_1 + t_2}{2}\right] \qquad (1.18б)$$

Оттуда:

$$t = \sqrt{\left(\frac{1}{b} + t_1\right)^2 - \frac{2qx}{\lambda_0 b}} - \frac{1}{b} \qquad (1.18в)$$

Из выражения (1.18в) видно, что температура в стенке изменяется нелинейно. Характер кривой определяется знаком коэффициента $b$. При $b>0$ кривая направлена выпуклостью вверх, а при $b<0$ – выпуклостью вниз.

Рассмотрим процесс теплопроводности многослойной плоской стенки, состоящих их трех однородных слоев (рис 1.4).

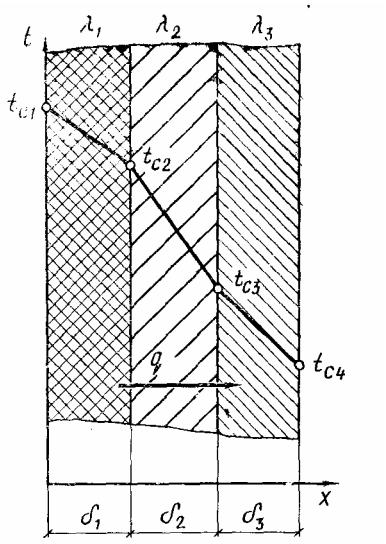



рис.1.4

Теплопроводность каждого слоя равна соответственно $\lambda_1$ $\lambda_2$, $\lambda_3$, толщина слоев – $\delta_1$, $\delta_2$, $\delta_3$.

Принимаем, что контакт между слоями совершенный и температура на соприкасающихся поверхностях двух слоев одинакова.

При стационарном режиме количество подведенной и отведенной от стенки теплоты должно быть одинаково.

Отсюда вытекает равенство тепловых потоков, проходящих через каждый слой стенки.

На основании выражения (1.17) запишем для каждого слоя:

$$q=\frac{\lambda_1}{\delta_1}(t_{C1}-t_{C2});\quad q=\frac{\lambda_2}{\delta_2}(t_{C2}-t_{C3});\quad q=\frac{\lambda_3}{\delta_3}(t_{C3}-t_{C4}) \qquad (1.19)$$

Из уравнений (1.18) определяем температурные напоры:

$$\left.\begin{aligned} t_{C1}-t_{C2}&=q\frac{\delta_1}{\lambda_1};\\ t_{C2}-t_{C3}&=q\frac{\delta_2}{\lambda_2};\\ t_{C3}-t_{C4}&=q\frac{\delta_3}{\lambda_3}; \end{aligned}\right\} \qquad (1.20)$$

Складывая левые и правые части (1.20), находим:

$$t_{C1}-t_{C4}=q\left(\frac{\delta_1}{\lambda_1}+\frac{\delta_2}{\lambda_2}+\frac{\delta_3}{\lambda_3}\right) \qquad (1.21)$$

Отсюда плотность теплового потока:

$$q=\frac{t_{C1}-t_{C2}}{\delta_1/\lambda_1+\delta_2/\lambda_2+\delta_3/\lambda_3} \qquad (1.22)$$

Для многослойной стенки, состоящей из *n* слоев, можно написать:

$$q = (t_{C1} - t_{C(n+1)}) / \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \qquad (1.23)$$

где $i$ - номер слоя.

Зная величину $q$, с помощью равенства (1.20) можно определить температуру $t_{C1}$, $t_{C2}$,…, $t_{C\ n}$, после чего построить графики их изменения в слоях.

Распределение температур внутри многослойной стенки представляет собой ломаную линию, наклон отрезков которой различен. Это объясняется тем, что для всех слоев $q = -\lambda(\partial t / \partial x)$=const. Поэтому слои с меньшей теплопроводностью имеют больший наклон температурной линии. Если $\lambda = f(t)$, то можно сделать качественное заключение о распределении температуры в плоской стенке. В этом случае толщину стенки разбивают на большое число слоев $dx$ (рис. 1.3) так, чтобы в пределах каждого слоя теплопроводность можно было считать постоянной.

Если $\lambda$ увеличивается с ростом температуры, то абсолютная величина $\partial t / \partial x$ при $q = const$ будет больше в тех случаях, где температура ниже. Это свойственно теплоизоляционным материалам.

Для сравнения теплопроводящих свойств многослойной плоской стенки со свойствами однородных материалов вводят понятие эквивалентной теплопроводности.

Это – теплопроводность однослойной стенки, толщина которой равна толщине многослойной стенки, т. е. $\sum_{1}^{n} \delta_i$ при условии, что разности температур на поверхностях однослойной и многослойной стенок и тепловые потоки одинаковы.

Эквивалентная теплопроводность определяется из следующего выражения:

$$q = (t_{C1} - t_{C(n+1)}) / \sum_{1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i} = \lambda_{ЭКВ} (t_{C1} - t_{C(n+1)}) / \sum_{1}^{n} \delta_i \qquad (1.24)$$

Отсюда имеем:

$$\lambda_{ЭКВ} = \sum_{1}^{n} \delta_i / \sum_{1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i}. \qquad (1.25)$$

Из формулы (1.25) видно, что эквивалентная теплопроводность зависит не только от термических сопротивлений отдельных слоев, но и от толщины этих слоев.

При расчете плотности теплового потока в многослойной стенке принималось условие идеального теплового контакта между отдельными слоями.

Термическое сопротивление, возникающее вследствие недостаточной плотности между поверхностями твердых материалов, называется *контактным термическим сопротивлением*.

Контактное термическое сопротивление зависит от шероховатости поверхностей, давления, прижимающего две поверхности одна к другой, и свойств среды в зазорах с учетом температуры в зоне контакта.

Механизм передачи теплоты в зоне контакта довольно сложен, так как в зазорах, заполненных газом или жидкостью, теплота переносится путем конвекции и излучения.

Пренебрегая излучением между поверхностями, разделенными газовой средой, можно учесть термическое сопротивление в зоне контакта в виде суммы термических сопротивлений фактического контакта $R_ф$ и газовой прослойки $R_г$.

$$R_к = R_ф + R_г$$

В большей части инженерных задач это сопротивление не учитывается.

## 1.5. Теплопроводность в цилиндрической стенке

Рассмотрим стационарный процесс теплопроводности через однородную цилиндрическую стенку трубы длиной $\ell$ с внутренним диаметром $r_1$ и наружным $r_2$ (рис. 1.5). На поверхности стенки заданы постоянные температуры $t_{C1}$ и $t_{C2}$. В случае ($\ell >> r$) изотермические поверхности будут цилиндрическими, а температурное поле одномерным, т.е. $t = f(r)$, где $r$ – текущая координата цилиндрической системы, $r_1 \le r \le r_2$.

Тогда уравнение теплопроводности (1.11) для цилиндрической стенки имеет следующую форму (в виде цилиндрической системы координат):

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{dt}{dr} = 0 \qquad (1.26)$$

Введение новой переменной $U = dt/dr$ позволяет привести уравнения (1.26) к виду:

$$\frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} = 0 \qquad (1.27)$$

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\ell nU + \ell nr = \ell nC_1 \qquad (1.28)$$

Потенцируя уравнение (1.28) и, переходя к первоначальным переменным, имеем:

$$dt = C_1(dr/r) \qquad (1.29)$$

После интегрирования уравнения (1.29) получим:

$$t = C_1 \ell nr + C_2 \qquad (1.30)$$

Граничные условия 1 рода записываются равенствами:

- при $r = r_1$; $t = t_{C1}$
- при $r = r_2$; $t = t_{C2}$.

Подставляя граничные условия в равенство (1.30), имеем:

$$C_1 = \frac{(t_{C1} - t_{C2})}{\ell n(r_1/r_2)}, C_2 = \frac{t_{C1} - (t_{C1} - t_{C2})}{1} \cdot (\ell nr_1 / \ell n\frac{r_1}{r_2}) \qquad (1.31)$$

Подставляя значения $C_1$ и $C_2$ в уравнение(1.30), получим:

$$t = \frac{t_{C1} - (t_{C1} - t_{C2})(\ell n \frac{r_1}{r_2})}{\ell n(r_1/r_2)} \text{ или } t = \frac{t_{C1} - (t_{C1} - t_{C2})(\ell n \frac{d_1}{d_2})}{\ell n(d_1/d_2)}, \qquad (1.32)$$

где $d_1$ и $d_2$ - внутренний и наружный диаметр цилиндра

d – переменный диаметр, $d_1 \le d \le d_2$.

Выражение (1.32) представляет собой уравнение логарифмической кривой (рис. 1.5).

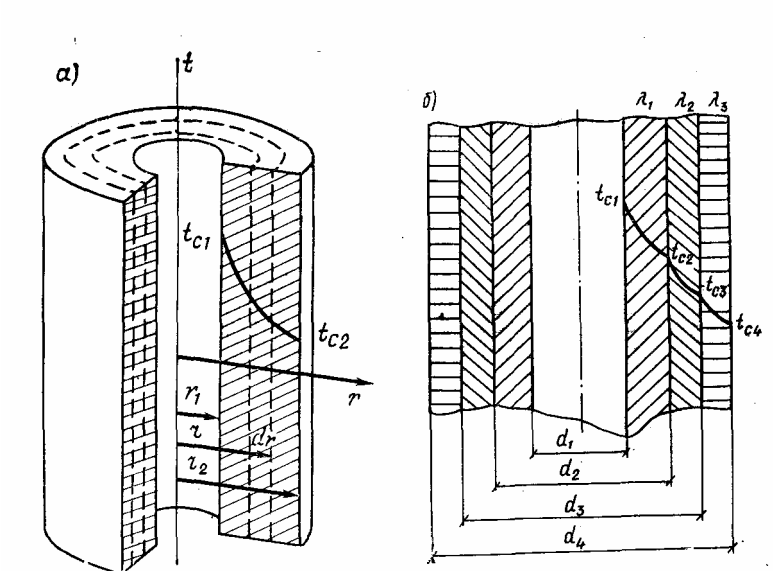



рис. 1.5

Следовательно, внутри одной цилиндрической стенки при постоянном значении теплопроводности температура изменяется по логарифмическому закону (рис. 1.5).

Количество теплоты, проходящее через цилиндрическую поверхность площадью F в единицу времени, найдем из уравнения Фурье:

$$dQ = -\lambda(dt/dr)F = -\lambda(dt/dr)2\pi R\ell, \qquad (1.33)$$

где $\ell$ - длина цилиндра.

Подставляя в уравнение (1.33) значение градиента температуры согласно уравнению (1.28), получим:

$$Q = \frac{\pi\ell(t_{C1} - t_{C2})}{(1/2\lambda)\ell n(d_2/d_1)} \qquad (1.34)$$

Из выражения (1.34) видно, что величина $Q$ зависит не от толщины стенки, а от отношения его наружного диаметра к внутреннему.

Тепловой поток, отнесенный к единице длины цилиндрической стенки находится в виде:

$$q_\ell = \frac{Q}{\ell} = \frac{\pi(t_{C1} - t_{C2})}{(1/2\lambda)\ell n(d_2/d_1)} \qquad (1.35)$$

Тепловой поток, отнесенный к единице длины цилиндрической стенки, называется *линейной плотностью теплового потока*_и измеряется в Вт/м.

Величина $(1/2\lambda)\ell n(d_2/d_1)$ есть термическое сопротивление теплопроводности цилиндрической стенки.

Тепловой поток $Q$ может быть отнесен к единице внутренней или внешней поверхности цилиндрической стенки. При этом расчетные формулы принимают вид:

$$q_{d_1} = Q/\pi d_1 \ell = 2\lambda(t_{C1} - t_{C2})/d_1 \ell n(d_2/d_1) \quad (1.36)$$

$$q_{d_2} = Q/\pi d_2 \ell = 2\lambda(t_{C1} - t_{C2})/d_2 \ell n(d_2/d_1) \quad (1.37)$$

Величины $q_{d_1}$ и $q_{d_2}$ представляют собой плотности теплового потока, отнесенные к площади внутренней или внешней поверхности цилиндрической стенки.

Из выражений (1.35) – (1.37) можно установить связь между величинами $q_\ell$, $q_{d_1}$, $q_{d_2}$:

$$q_\ell = \pi d_1 q_{d_1} - \pi d_2 q_{d_2} \quad (1.38)$$

Если $d_2/d_1<2$, то кривизна стенки слабо влияет на величину теплового потока. В этом случае (с точностью до 4%) при определении теплового потока можно воспользоваться выражением для плоской стенки:

$$q_\ell = 2\lambda\pi d_{cp}(t_{C1} - t_{C2})/(d_2 - d_1),$$

где $d_{cp}$ – средний диаметр цилиндрической стенки.

$$d_{cp}=0{,}5(d_1+d_2)$$

Для многослойной цилиндрической стенки линейная плотность теплового потока $q_\ell$ одинакова для каждого слоя:

$$q_\ell = \frac{\pi(t_{C1} - t_{C(n+1)})}{\sum_1^n \frac{1}{2\lambda} \ell n \frac{d_{i+1}}{d_i}} \quad (1.39)$$

Величина $(1/2\lambda)\ell n(d_{n+1})/d_i)$ представляет собой термическое сопротивление теплопроводности отдельного слоя, а $\sum_1^n (1/2\lambda)\ell n((d_{i+1})/d_i)$ - полное термическое сопротивление многослойной цилиндрической стенки.

Температура на границе двух любых слоев равна:

$$t_{C(k+1)} = t_{C1} - \frac{q_\ell}{\pi}\left(\sum_1^k \frac{1}{2\lambda_i} \ell n \frac{d_{i+1}}{d_i}\right) \quad (1.40)$$

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется температуропроводностью среды?
2. Что называется температурным напором?
3. Что называется тепловой проводимостью стенки и от чего она зависит?
4. Что понимается под эквивалентной теплопроводностью?
5. Что понимается под контактным термическим сопротивлением?
6. Что называется линейной плотностью теплового потока и в каком случае ее можно использовать?
7. В каком случае кривизна цилиндрической стенки не учитывается при расчете теплового потока?

## 1.6. Основы конвективного теплообмена

### 1.6.1. Основные положения

Конвективный теплообмен обусловлен совместным действием конвективного и молекулярного переносов теплоты.

В каждой точке движущейся среды можно рассматривать вектор плотности теплового потока, равный сумме двух векторов:

$$\vec{q} = \vec{q}_{ТП} + \vec{q}_{К}, \qquad (1.41)$$

где $\vec{q}_{ТП} = -\lambda grad \cdot t$ - вектор плотности молекулярного переноса (теплопроводность), обусловленный в рассматриваемой точке пространства;

$\vec{q}_{К} = \overrightarrow{\rho \upsilon h}$ - вектор плотности конвективного (молярного) переноса, обусловленный существованием движения среды.

Конвективный теплообмен между движущейся средой и поверхностью ее раздела с другой средой называется *теплоотдачей*.

Интенсивность процесса теплоотдачи принято характеризовать *коэффициентом теплоотдачи*, который равен:

$$\alpha = q/(t_{ж} - t_{c}), \qquad (1.42)$$

где $q$ - плотность теплового потока на стенке;

$t_{ж}$ – температура жидкости (например, температура среды вдали от стенки, где исчезает тепловое возмущение, обусловленное поверхностью теплообмена);

$t_{c}$ – температура стенки.

*Коэффициент теплоотдачи численно равен плотности теплового потока при температурном напоре 1К*. Единица измерения $\alpha$ [Вт/(м$^2$К)].

Коэффициент теплоотдачи $\alpha$ представляет собой сложную функцию тепловых и динамических процессов, развивающихся в среде в непосредственной близости от поверхности теплообмена.

Коэффициент теплоотдачи $\alpha$ определяют три группы факторов.

*Во-первых*, геометрические факторы, связанные с конфигурацией системы конвективного теплообмена: течение жидкости вдоль плоской пластины (поверхности), поток в трубе (или в продольных межтрубных каналах), поперечное обтекание труб и трубных пучков и т. д.

*Во-вторых*, Гидродинамические факторы, обусловленные, прежде всего, наличием двух режимов течения – ламинарного и турбулентного.

Механизм теплообмена в двух этих случаях существенно различен. Кроме того, в пределах каждого режима течения имеется связь коэффициента теплоотдачи $\alpha$ со скоростью потока, качественно одинаковая для обоих режимов – при возрастании скорости потока коэффициент $\alpha$ увеличивается. Однако количественные характеристики для ламинарного и турбулентного режимов различны.

*Третью* группу факторов составляют физические свойства среды – плотность, изобарная теплоемкость, вязкость и теплопроводность. Они сложным образом влияют на коэффициент теплоотдачи. При прочих равных условиях для среды с более высокой теплопроводностью характерны более высокие значения коэффициента теплоотдачи. Вязкость оказывает косвенное влияние на интенсивность теплоотдачи: при меньшей вязкости в потоке формируется более благоприятный профиль скорости для повышения теплоотдачи.

Особый случай представляет собой так называемая *гравитационная свободная конвекция*, которая происходит под действием сил тяжести в среде с неоднородным распределением плотности жидкости. Неоднородность плотности может являться следствием неоднородности температурного поля. В данном случае проявляется существенное влияние теплообмена на поле скоростей в жидкости.

Обычно поле скоростей формируется под влиянием внешних факторов, вызывающих движение среды, - работа насоса, вентилятора и т. п.

В таких случаях происходит вынужденная конвекция. При вынужденной конвекции интенсивность теплоотдачи выше, чем при свободной. Численные значения коэффициента теплоотдачи $\alpha$, Вт/(м$^2$К), изменяются в широких пределах:

- при свободной конвекции воздуха - (5-25), воды – (20 – 100);
- при вынужденной конвекции воздуха – (100 – 200), воды – (50–10000), для кипящей воды – (3000 – 100000), для конденсирующего водяного пара – (5000 – 100000).

Процессы конвективного теплообмена весьма часто встречаются в технике, как составная часть они входят также в природные процессы, в результате воздействия технических устройств на окружающую среду.

Поэтому задача определения коэффициента теплоотдачи очень важна.

Связь коэффициента теплоотдачи с температурным полем может быть в результате решения уравнения энергии и уравнений гидромеханики.

На рис. 1.6 показано температурное поле вблизи холодной стенки, вдоль которой течет нагретая жидкость. Жидкость в непосредственной близости к твердой поверхности тела образует тонкий неподвижный слой, благодаря выполнению условия прилипания частиц жидкости.

В неподвижной среде перенос теплоты происходит только путем теплопроводности, поэтому можно записать:

$$q = -\lambda(\partial t / \partial n)_{n=0}, \qquad (1.43)$$

где индекс n=0 означает, что значение градиента температуры берется на стенке;

$\lambda$ - теплопроводность жидкости.

С другой стороны, плотность теплового потока на стенке можно выразить по закону Ньютона-Рихмана:

$$q = \alpha(t_{ж} - t_{C}) \qquad (1.44)$$

Уравнение (1.44) устанавливает связь между коэффициентом теплоотдачи и температурным полем в жидкости.

Кроме того, уравнение (1.44) сводит задачу нахождения коэффициента теплоотдачи $\alpha$ к основной задаче теории теплообмена – определению температурного поля.

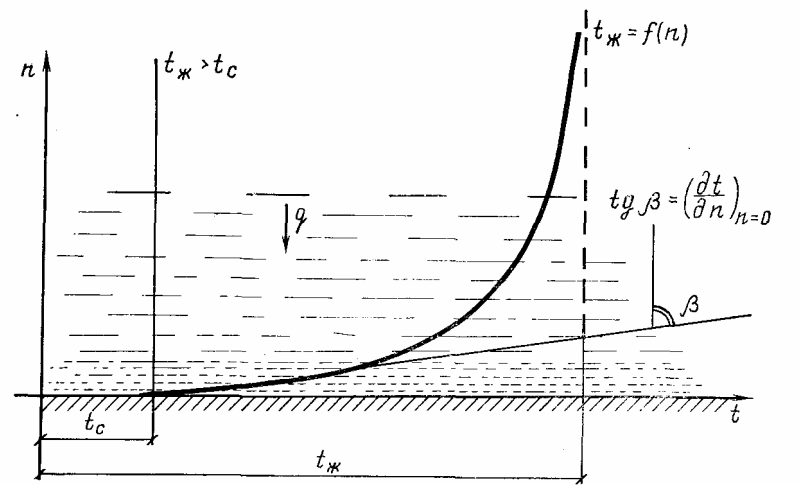



рис.1.6

## 1.6.2. Система дифференциальных уравнений конвективного теплообмена. Безразмерные переменные

Рассмотрим задачу конвективного теплообмена для простых геометрических условий: поток жидкости движется в направлении оси O*x* вдоль плоской поверхности (рис.1.7).

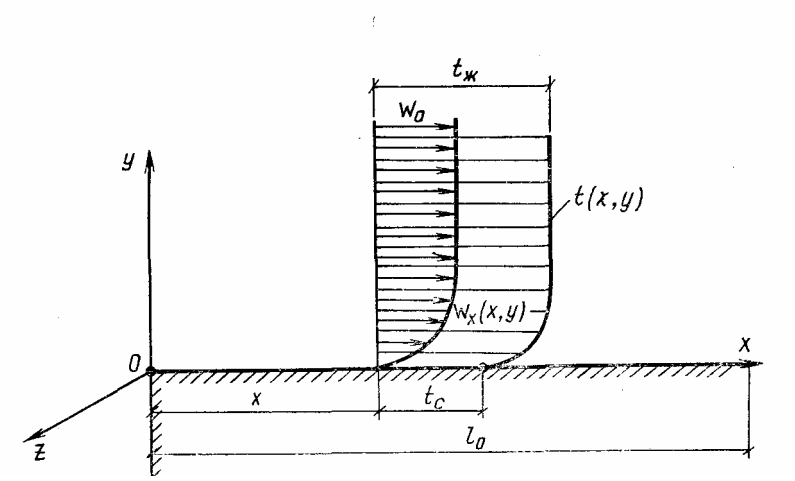



рис.1.7

Заданы скорость $\upsilon_0$ и температура $t_{ж}$ невозмущенного потока, температура стенки $t_C$ на участке $\ell_0$, а также теплофизические свойства жидкости - $\rho, C_p, \lambda, \mu$.

В результате теплового и динамического воздействия потока на стенку температура и скорость потока в пристеночной области меняется. Формируется поле температур оси Oz по условию задачи никаких изменений не происходит. Рассматриваемый процесс является стационарным.

Система дифференциальных уравнений конвективного теплообмена включает:

- уравнение энергии:

$$\rho C_\rho (\upsilon_x \frac{\partial t}{\partial x} + \upsilon_y \frac{\partial t}{\partial y}) = \lambda (\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2}) \tag{1.45}$$

- уравнение движения в проекциях на оси O*x* и O*y*:

$$\rho(\upsilon_x \frac{\partial \upsilon_x}{\partial x} + \upsilon_y \frac{\partial \upsilon_x}{\partial y}) = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu(\frac{\partial^2 \upsilon_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \upsilon_y}{\partial y^2}) \tag{1.46}$$

$$\rho(\upsilon_x \frac{\partial \upsilon_y}{\partial x} + \upsilon_y \frac{\partial \upsilon_y}{\partial y}) = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu(\frac{\partial^2 \upsilon_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \upsilon_y}{\partial y^2}) \tag{1.47}$$

- уравнение сплошности среды:

$$\frac{\partial \upsilon_x}{\partial x} + \frac{\partial \upsilon_y}{\partial y} = 0 \tag{1.48}$$

Пространственная область, в которой рассматривается процесс конвективного теплообмена задана следующими геометрическими условиями:

$$0 \le x \le \ell_0;\ 0 \le y \le \infty;\ -\infty \le z \le +\infty.$$

Начальные условия не рассматриваются, так как процесс установившийся.

Граничные условия для искомых функций $t, \upsilon_x, \upsilon_y, p$, записываются следующим образом :

- $t=t_C$; $\upsilon_x = \upsilon_y = 0$ на поверхности стенки, т.е. $y=0$; $0 \le x \le \ell_0$.

- $t=t_Ж$; $\upsilon_x=\upsilon_0;\upsilon_y=0$ на бесконечном удалении от стенки, т.е. $y\to\infty$; $0 \le x \le \ell_0$.

Давление следует задавать в начальном сечении $x$=0; $0 \le y \le +\infty$.

Система дифференциальных уравнений (1.45)-(1.48) совместно с условиями однозначности представляет собой формулировку краевой задачи конвективного теплообмена.

Следует отметить, что общее решение системы дифференциальных уравнений конвективного теплообмена получить не удается по причине больших математических трудностей.

Решение поставленной задачи можно достичь иным путем. На основе постановки краевой задачи можно утверждать, что поле скорости и поле давления есть результат решения уравнений гидродинамики (1.46)-(1.48), так как рассматривается несжимаемая жидкость, физические свойства которой не зависят от температуры, т.е.:

$$\vec{\upsilon} = \vec{\upsilon}(x, y, \rho, \mu, g, \ell_0, \vec{\upsilon_0}) \qquad (1.49)$$

Давление можно отсчитывать от заданного значения $p_0$ в начальном сечении, т.е. в уравнениях движения можно заменить производные $\partial p/\partial x_i$ равными им производными $\partial(p-p_0)/dx_i$. Тогда для поля давления имеем выражение:

$$p - p_0 = p(x, y, \rho, \mu, \vec{g}, \ell_0, \upsilon_0) \qquad (1.50)$$

Поскольку поле температуры зависит от функций $\upsilon_x, \upsilon_y$, в правую часть функциональной зависимости для температуры, кроме коэффициента $a=\lambda/\rho C_P$ из уравнения энергии и соответствующих параметров из условий однозначности, войдут величины из правой части уравнения (1.49). Температуру можно отсчитывать от уровня температуры стенки $t_C$, так как при замене величины $t$ в уравнении энергии (1.45) величиной $t$-$t_C$ оно не изменяется. Тогда, для температурного поля имеем следующую функциональную зависимость:

$$t - t_C = f(x, y, \alpha, \rho, \mu, \vec{g}, t_Ж - t_C, \upsilon_0, \ell_0) \qquad (1.51)$$

В уравнении (1.51) можно выделить три группы величин:

• координаты (аргументы функции $t$) $x$ и $y$;

• постоянные коэффициенты дифференциальных уравнений – заданные величины, не относящиеся ни к функциям, ни к аргументам, - $\alpha, \rho, \mu, \vec{g}$, в данном случае можно использовать модуль вектора ускорения свободного падения $g$;

• параметры условий однозначности, представляющие собой значения искомых функций при определенных значениях координат – $t_Ж$-$t_C$, $\upsilon_0, \ell_0$.

Конкретный вид функциональной зависимости (1.51) для температуры не известен и включает девять переменных величин. Следует упростить уравнение

(1.51) путем уменьшения переменных величин, от которых зависит температура.

В уравнениях движения (1.46) и (1.47) имеем три постоянных коэффициента. Можно разделить уравнение движения на один из них. Тогда получим два коэффициента, что приведет к уменьшению величин второй группы с четырех до трех. Кроме того, параметры условий однозначности можно выбрать в качестве масштабов измерения искомых функций $t, \upsilon_x, \upsilon_y, p$ и координат *x* и *y*. Эта операция имеет наибольшую ценность: замена обычных единиц измерения параметрами граничных условий позволяет полностью исключить эти параметры из правой части зависимости (1.51).

Таким образом, после масштабных преобразований число переменных в правой части уравнения (1.51) должно уменьшиться с девяти до пяти.

В качестве масштаба для координаты *X* выберем величину $\ell_0$, тогда $X = x/\ell_0$.Изменение безразмерной координаты в интервале: $0 \le X \le 1$.

Масштабом для координаты y, также выберем величину $\ell_0$, $Y = y/\ell_0$.

Масштабом для температуры ($t_Ж$-$t_C$), для скорости $\upsilon_0$, для давления служит динамическое давление $\rho\upsilon_0^2$.

В результате преобразований имеем следующие безразмерные величины:

$$\left.\begin{aligned} X = x/\ell_0; Y = y/\ell_0; \theta = (t - t_C)/(t_Ж - t_C) \\ V_X = \upsilon_X/\upsilon_0; V_y = \upsilon_y/\upsilon_0; P = (p - p_0)/\rho\upsilon_0^2) \end{aligned}\right\} \qquad (1.52)$$

Заменим размерные переменные в уравнениях (1.45)-(1.48) безразмерными переменными, согласно выражению (1.52). При этом постоянные масштабы необходимо выносить за знак производной. Например, первое слагаемое в левой части уравнения энергии преобразуется следующим образом:

$$\upsilon_x \frac{\partial t}{\partial x} - \upsilon_0 V_x \frac{\partial\left[(t_Ж - t_C)\theta\right]}{\partial(\ell_0 X)} - \frac{\upsilon_0 (t_Ж - t_C)}{\ell_0} V_x \frac{\partial\theta}{\partial X}$$

Окончательно уравнение энергии в безразмерном виде представляется следующим образом:

$$\frac{\upsilon_0 \ell_0}{\alpha}\left(V_X \frac{\partial\theta}{\partial X} + V_y \frac{\partial\theta}{\partial Y}\right) = \frac{\partial^2\theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial Y^2} \qquad (1.53)$$

Безразмерный комплекс в левой части уравнения составлен из величин, входящих в условия однозначности и, следовательно, выражающих особенности рассматриваемого процесса.

Физический смысл этого комплекса можно раскрыть, если разделить конвективный члене уравнения энергии на составляющую , учитывающую перенос теплоты путем теплопроводности.

$$\frac{\rho C_P \upsilon_X (\partial t/\partial x)}{\lambda(\partial^2 t/dx^2)} \; \frac{\rho C_P \upsilon_X (\Delta t/\Delta x)}{\lambda(\Delta t/\Delta x^2)} \; \frac{\rho C_P \upsilon_X \Delta x}{\lambda} \; \frac{\rho C_P \upsilon_0 \ell_0}{\lambda} = \frac{\upsilon_0 \ell_0}{a},$$

где $a = \dfrac{\lambda}{\rho C_P}$ - температуропроводность, м$^2$/с.

Таким образом, рассматриваемый комплекс отражает соотношение интенсивности конвективного переноса теплоты и переноса теплоты путем теплопроводности и называется критерием Пекле:

$$Pe = \rho C_P \upsilon_0, \ell_0 / \lambda = \upsilon_0 \ell_0 / a \qquad (1.54)$$

Уравнение движения в проекции на ось О$x$, приведенное к безразмерной форме с использованием (1.52), имеет следующий вид:

$$\frac{\rho \upsilon_0^2}{\ell_0}\left(V_X \frac{\partial V_X}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_X}{\partial Y}\right) = \rho g_X - \frac{\rho \upsilon_0^2}{\ell_0}\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{\mu \upsilon_0}{\ell_0^2}\left(\frac{\partial^2 V_X}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_X}{\partial Y^2}\right) \text{или}$$

$$\frac{\rho \upsilon_0 \ell_0}{\mu}\left(V_X \frac{\partial V_X}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_X}{\partial Y}\right) = \frac{\rho g_X \ell_0^2}{\mu \upsilon_0} - \frac{\rho \upsilon_0 \ell_0}{\mu}\frac{\partial P}{\partial X} + \left(\frac{\partial^2 V_X}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_X}{\partial Y^2}\right) \qquad (1.55)$$

В уравнении (1.55) имеется известное из основ гидродинамики число Рейнольдса:

$$Re = \rho \upsilon_0, \ell_0 / \mu = \upsilon_0 \ell_0 / \nu \qquad (1.56)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (1.55) можно выразить в виде:

$$\frac{\rho g_X \ell_0^2}{\mu \upsilon_0} = \frac{g_X \ell_0^2}{\nu \upsilon_0} = \frac{g_X \ell_0^3}{\nu^2} \cdot \frac{\nu}{\upsilon_0 \ell_0} \qquad (1.57)$$

Левый сомножитель этого выражения представляет собой число Галилея:

$$Ga = \frac{g_X \ell_0^3}{\nu^2} \qquad (1.58)$$

Критерий Галилея отражает соотношение сил тяжести и сил вязкого трения для медленно текущих потоков, например, пленка жидкости, стекающая вниз по вертикальной стенке. Аналогичные критерии можно получить из уравнения движения в проекции на ость О$y$.

Система уравнений в безразмерном виде может быть представлена следующим образом:

$$Pe\left(V_X \frac{\partial \theta}{\partial X} + V_y \frac{\partial \theta}{\partial Y}\right) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} \qquad (1.59)$$

$$\mathrm{Re}\left(V_X \frac{\partial V_X}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_X}{\partial Y}\right) = \frac{Ga_X}{\mathrm{Re}} - \mathrm{Re}\frac{\partial P}{\partial X} + \left(\frac{\partial^2 V_X}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_X}{\partial Y^2}\right) \qquad (1.60)$$

Аналогичное уравнение находится для проекции уравнения движения на ось О$y$.

Уравнение сплошности не содержит никаких комплексов:

$$\partial V_X / \partial X + \partial V_y / \partial Y = 0 \qquad (1.61)$$

Граничные условия в безразмерном виде:

• на поверхности стенки ($V$=0, $0 \le x \le 1$) $\theta = 0; V_x = V_y = 0;$ (1.62)

• на бесконечном удалении от стенки ($V \to \infty$, $0 \le x \le 1$)

$$\theta = 1; V_x = 1; V_y = 0; \quad (1.63)$$

Уравнения (1.59)-(1.61) с граничными условиями (1.62) и (1.63) представляют собой постановку краевой задачи конвективного теплообмена в безразмерном виде.

Общий вид решения такой задачи для температурного поля дается уравнением:

$$\theta = \theta(X, Y, Pe, \mathrm{Re}, Ga) \quad (1.64)$$

В уравнении (1.64) в правой части число величин равно пяти вместо девяти в размерном выражении. Исключены один из коэффициентов уравнения движения и три параметра в граничных условиях как масштабные величины, численно равные единице в безразмерной форме.

Применение тех или иных критериев зависит от условий теплообмена. Так, если для жидкости с вязкостью μ и плотностью $\rho$ скорость потока велика, то велико и число Рейнольдса, а, следовательно, комплекс $Ga/\mathrm{Re}$ мал и может быть исключен из уравнения движения. Эта ситуация наблюдается при вынужденной конвекции, тогда:

$$\theta = \theta(X, Y, Pe, \mathrm{Re}) \quad (1.65)$$

Критерий Пекле может быть представлен в виде двух сомножителей:

$$Pe = \upsilon_0 \ell_0 / a = \rho C_P \upsilon_0 \ell_0 / \lambda = (\mu C_P / \lambda) \cdot \mathrm{Re} = \mathrm{Pr}\,\mathrm{Re}, \quad (1.66)$$

где Pr= $\mu C_P / \lambda$ - критерий Прандтля.

Он представляет собой безразмерный комплексный теплофизический параметр вещества (капельной жидкости или газа).

Учитывая, что $a = \dfrac{\lambda}{\rho C_P}$ и динамическая вязкость $\mu = \rho\nu$, запишем в виде:

$$\theta = \theta(X, Y, \mathrm{Pr}, \mathrm{Re}, Pe)$$

или

$$\theta = \theta(X, Y, \mathrm{Pr}, \mathrm{Re}) \quad (1.67)$$

Найдем общую функциональную зависимость для коэффициента теплоотдачи путем приведения выражения (1.43), устанавливающего связь коэффициента теплоотдачи $a$ с температурным полем $t(x, y)$, тогда вместо размерного выражения:

$$\alpha = -\left[\lambda / (t_{Ж} - t_C)\right]\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_{y=0}$$

получим его безразмерный вид:

$$\alpha \ell_0 / \lambda = -(\partial\theta / \partial Y)_{y=0} \quad (1.68)$$

Безразмерный комплекс в левой части выражения (1.66) называется критерием Нуссельта:

$$Nu = \alpha \ell_0 / \lambda \quad (1.69)$$

Для получения правой части выражения (1.68) необходимо взять частную производную от $\theta$ из уравнения (1.67) по $Y$ и подставить значение $Y$=0. После этой операции координата $Y$ из числа переменных выпадает и для критерия Nu имеем зависимоть:

$$Nu = f(X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}) \tag{1.70}$$

Зависимость (1.70) указывает, что безразмерный коэффициент теплоотдачи для определенного значения $X$ (так называемый местный, или локальный, коэффициент теплоотдачи может быть рассчитан по формуле, содержащей все три величины.

Часто представляет интерес средний по поверхности теплообмена коэффициент теплоотдачи:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\ell_0}\int_0^{\ell} \alpha(x)dx, \tag{1.71}$$

которому соответствует среднее по поверхности теплоотдачи число Нуссельта:

$$\bar{N}u = \int_0^1 Nudx \tag{1.72}$$

В данном случае имеем следующее выражение:

$$\bar{N}u = \int_0^1 f(x, \mathrm{Re}, Pr)dx = F(\mathrm{Re}, Pr)$$

На основе проведенного анализа можно сделать вывод о том , что средний безразмерный коэффициент теплоотдачи определяется двумя критериями: Рейнольдса и Прандтля:

$$\overline{Nu} = F(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}) \tag{1.73}$$

Эти критерии отражают соответственно гидродинамические особенности движущейся среды и теплофизические параметры.

### 1.6.3. Определяющий размер, определяющая температура

В критерии подобия (Nu, Re, Pr, Gr) входит линейный размер $\ell_0$. Теория подобия не дает однозначного ответа на вопрос, какой размер должен быть принят за определяющий, т.е. за масштаб линейных размеров.

Если в условия однозначности входит несколько размеров, за определяющий принимается тот, который в наибольшей мере влияет на процесс и удобен в расчетной практике (например, диаметр трубы, диаметр обтекаемого цилиндра, продольная координата и др.)

В ряде случаев применяется не геометрическая характеристика теплообменной поверхности, а характерный параметр потока, или комплекс, составленный из разнородных физических величин, имеющий размерность длины.

Теория подобия не дает универсальных рекомендаций к выбору определяющей температуры, т.е. температуры, при которой выбираются физические свойства теплоносителя, входящие в числа подобия. Целесообразно

в качестве определяющей использовать температуру, которая задается в условиях практических задач или наиболее полно отражает особенности состояния теплоносителя и процесса теплообмена и может быть легко вычислена.

### 1.6.4. Теплоотдача при течении жидкости (газа) в трубах

Ламинарный режим наблюдается при $Re < Re_{кр}$.

Для изотермического потока в круглой трубе $Re_{кр}=2300$ (рис. 1.8а). Режим развитого турбулентного течения устанавливается при $Re_{кр} \geq 10^4$ (рис. 1.8б).

Значение Re в интервале от $Re_{кр}$ до $10^4$ соответствует переходному режиму.

В следствии теплообмена плотность текущей среды может быть неоднородной по сечению и по длине канала. При определенных значениях критерий Рэлея $Ra = Gr\,\mathrm{Pr}$ в вынужденном потоке может возникнуть и развиться свободная конвекция.

Ламинарное течение в отсутствие свободной конвекции принято называть *вязкостным*, а течение, сопровождающиеся свободной конвекцией, - *вязкостно-гравитационным*.

Чем больше вязкость жидкости, меньше диаметр трубы и температурный напор, тем вероятнее вязкостный режим. Если вязкость теплоносителя заметно изменяется с изменением температуры, то даже в отсутствие влияния свободной конвекции распределение скорости по сечению трубы может значительно отличаться от профиля скорости изотермического потока.

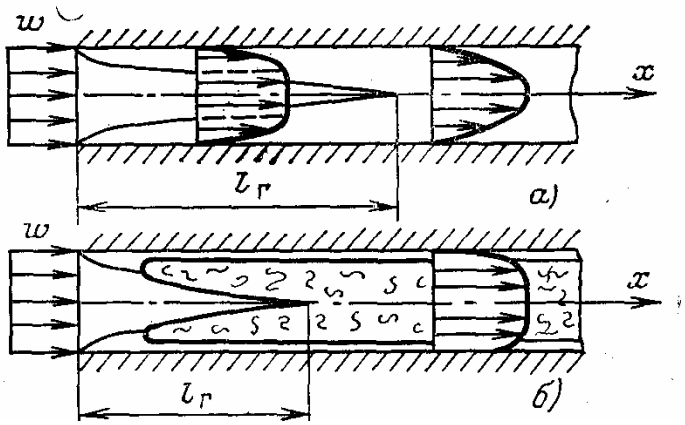



Рис. 1.8. Гидродинамическая стабилизация в трубе при ламинарном (а) и турбулентном (б) течениях

У капельных жидкостей с ростом температуры вязкость уменьшается. Поэтому при нагревании потока скорость вблизи стенки больше, чем при охлаждении и соответственно интенсивнее теплоотдача.

На рис. 1.8 видно, что на начальном участке канала профили скорости и температуры жидкости (газа) изменяется во входном сечении до полностью развитой по сечению потока формы. Эти участки канала, в пределах которых

формируется гидродинамический и тепловой пограничные слои, называется соответственно гидродинамическим и термическим начальным участком.

На участке гидродинамической и тепловой стабилизации потока теплоотдача по мере развития пограничных слоев падает по длине канала, а число Нуссельта уменьшается, асимптотически приближаясь к постоянному значению Nu ∞. Это значение Nu ∞, называемое предельным, характеризует интенсивность теплоотдачи полностью стабилизировавшегося потока. В трубах длиной $\ell \square \ell_Г, \ell \square \ell_T$ среднюю теплоотдачу можно считать равной предельной: $\bar{N}u$ =Nu ∞ (рис. 1.9).

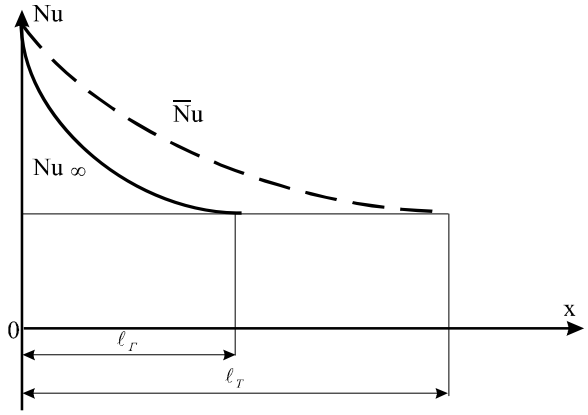



Рис. 1.9. Изменение локального
и среднего значения Nu по длине

1.6.5. Вязкостный режим

При ламинарном течении теплоносителя длины гидродинамического $\ell_Г$ и термического $\ell_T$ начальных участков определяются по формулам:

$$\ell_Г = L_Г Re d_э \tag{1.74}$$

$$\ell_T = L_T Pr d_Э, \tag{1.75}$$

где $L_Г$, $L_T$ – индивидуальные для каналов с разной формой поперечного сечения постоянные;

$d_э$– эквивалентный диаметр сечения, $d_э = \frac{4f}{П}$, здесь $f$ и $П$ - площади и периметр проходного сечения.

Постоянная $L_Г$ определяется по формуле:

$$L_Г = \frac{1}{\mathrm{Re}} \cdot \frac{\ell_Г}{d_Э} \tag{1.76}$$

Постоянная $L_T$ определяется по формуле:

$$L_T = \frac{1}{\mathrm{Re}} \cdot \frac{\ell_T}{d_Э} \tag{1.77}$$

Для газов, у которых Pr≈1, расчетная длина начального теплового участка может достигать значений $\ell_T \approx 100 d_Э$. У очень вязких жидкостей (масел) Pr $\square$ 1

и значение $\ell_T$ изменяется в пределах ($10^2 \div 10^4$) $d_Э$, т.е. практически весь канал может представлять собой участок тепловой стабилизации.

### 1.6.6. Вязкостно-гравитационный режим

В потоке среды с неоднородной по сечению плотностью на основное (вынужденное) течение накладывается свободноконвективное движение.

При взаимно противоположном направлении вынужденного движения и подъемных сил в вертикальных каналах (течение сверху вниз при нагревании и снизу вверх при охлаждении потока) течение у стенки тормозится и ускоряется в ядре потока. С ростом числа Рэлея $Ra = Gr\,\mathrm{Pr}$ профиль скорости все больше деформируется, вплоть до образования точек перегиба. Такое течение крайне неустойчиво и становится турбулентным, а процесс теплообмена интенсифицируется.

При малых числах Рэлея ($Ra$<170), когда еще существует вязкостно-гравитационное течение, число Nu $\infty$ убывает с ростом $Ra$ вследствие уменьшения скорости вблизи стенки.

В горизонтальных трубах, в результате взаимодействия вынужденного течения вдоль оси канала и поперечной свободной конвекции температурное поле и поле скорости не являются осесимметричными. На верхней внутренней образующей трубы при нагревании и на нижней при охлаждении потока теплоотдача наименьшая.

Средняя по сечению теплоотдача в этих условиях может быть выше, чем при чисто вязком течение.

Средняя по длине канала теплоотдача при вязко-гравитационном течении теплоносителя определяется по формуле:

$$\bar{N}u = 0{,}17(\mathrm{Re\,Pr})^{0{,}33}(Gr\,\mathrm{Pr})^{0{,}1}(\mathrm{Pr}\,Pж)^{0{,}25}\varepsilon_\ell \qquad (1.78)$$

В (8.78) физические свойства определяются при средней температуре теплоносителя в канале:

$$\bar{T}_Ж = (\bar{T}_{вх} + \bar{T}_{вых})/2,$$

а $\mathrm{Pr_C}$ при температуре стенки. За определяющий размер принят эквивалентный диаметр. Для труб с $\ell/d_0 \geq 50$ коэффициент $\varepsilon_\ell$=1.

Для коротких труб значение $\varepsilon_\ell$ следующие:

| $\ell/d_0$ | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_\ell$ | 1,90 | 1,70 | 1,44 | 1,28 | 1,18 | 1,13 | 1,05 | 1,02 | 1,00 |

При вязко-гравитационном и переходном режиме течения теплоносителя в вертикальной трубе (сверху вниз при нагревании и снизу вверх при охлаждении) средняя теплоотдача может быть рассчитана по формуле:

$$\bar{N}u = 0{,}037\ \mathrm{Re}^{\,0{,}75}\mathrm{Pr}^{\,0{,}4}(\mu/\mu_C)^{\,n}, \qquad (1.79)$$

где n=0,11 при нагревании, n=0,25 при охлаждении жидкости.

Коэффициент теплоотдачи относится к среднеарифметическому температурному напору $\Delta\bar{T}_a = \bar{T}_C - \bar{T}_Ж$, а физические свойства, кроме $\mu_C$, выбираются при температуре:

$$\bar{T}_Ж = \frac{1}{2}(\bar{T}_{вх} + \bar{T}_{вых}).$$

Формула (8.79) применима в следующих интервалах измерения критериев: $Re=250\div10^4$; $(GrPr)_P=(1{,}5\text{-}1{,}2)10^6$; $Pe_C=2\div10$. Здесь индекс «р» означает, что физические свойства выбираются при расчетной температуре:

$$T_p=0{,}5(T_c+\overline{T}_{ж})$$

### 1.6.7. Турбулентный режим

При турбулентном течении теплоносителя в трубах длины начальных участков гидродинамической и тепловой стабилизации сравнительно малы: $\ell_Г \approx \ell_T \approx 1{,}5d_0$.

В трубах с $\ell/d_0 > 50\div60$ среднюю теплоотдачу можно вычислить по формулам для стабилизированного режима течения и теплообмена.

Зависимость местного числа Nu от чисел Pr и Re, а также его изменение по длине трубы практически одинаковы при $T_C$=const и $q_C$=const, и при $P_r \geq 1$ и $R_e \geq 4\cdot10^3$ разница местных значений Nu не превышает 5÷10%.

Рекомендации по расчету местной и средней теплоотдачи при турбулентном течении теплоносителя в трубах с разной формой поперечного сечения для некоторых случаев приведены в теплотехнологическом справочниках.

### 1.6.8. Общий коэффициент теплопередачи

При испытании заводских теплообменников измерение температур трубы ($t_3$ и $t_4$ рис. 1.10) затруднительно. Поэтому при расчетах используют общий коэффициент теплопередачи, отнесенный к условной поверхности $dF$ , которая может быть равна величине $dF_{вн}$ или $dF_н$ или среднему значению между этими величинами.

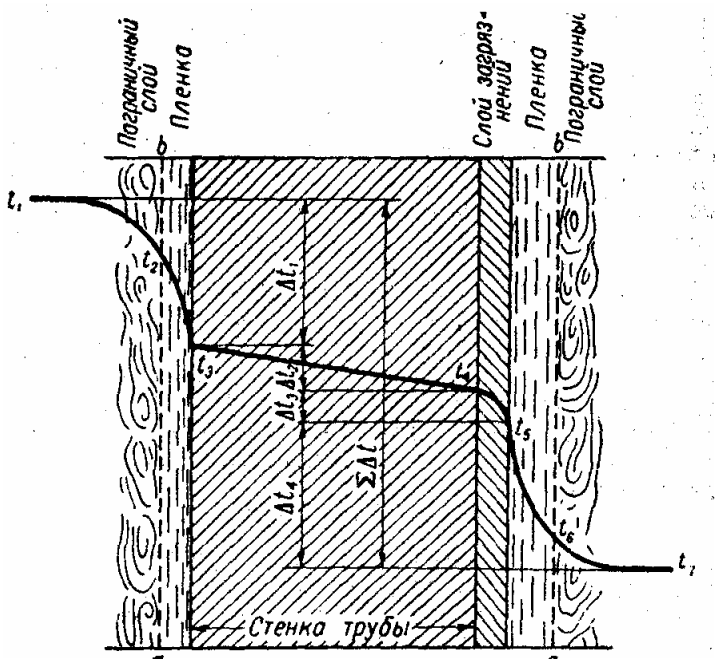


Рис. 1.10. Распределение температур при теплоотдаче конвекцией и теплопроводностью между жидкостями, разделенными твердой стенкой

Тогда по определению:

$$dq=K\,dF(t_1-t_7), \qquad (1.80)$$

где К – общий коэффициент теплопередачи или просто коэффициент теплопередачи.

Скорость передачи тепла путем теплопроводности через стенку трубы и слой накипи может быть выражена формулой:

$$dq=\frac{\lambda dF_{cp}(t_3-t_4)}{\delta}=\frac{\lambda_{отл}}{\delta_{отл}}dF(t_3-t_4), \qquad (1.81)$$

где $\delta$ и $\delta_{отл}$ - толщина стенки и отложений (накипи) соответственно.

Скорость теплообмена между жидкостью и твердым телом находится из уравнения теплоотдачи:

- уравнение слева (рис. 1.10):

$$dq=d_1\,dF_1(t_1-t_3), \qquad (1.82)$$

- уравнение справа:

$$dq=d_2\,dF_2(t_6-t_7) \qquad (1.83)$$

Из уравнений (1.81),(1.82) и (1.83) можно получить общее уравнение для установившегося теплового потока от одной жидкости к другой через стенку трубы и слой накипи, причем будут исключены все температуры, кроме $t_1$ и $t_7$.(рис. 1.10).

Это уравнение имеет вид:

$$d_q=\frac{t_1-t_7}{\frac{1}{\alpha_1 dF_1}+\frac{\delta}{\lambda dF_{cp}}+\frac{\lambda_{отл}}{\delta_{отл}dF_H}+\frac{1}{\alpha_2 dF_2}}=KdF(t_1-t_7) \qquad (1.84)$$

В непрерывнодействующем теплообменнике разность температур между горячей и холодной жидкостями изменяется вдоль поверхности теплообменника. Чтобы учесть это, необходимо проинтегрировать основное уравнение $dq=KdF\Delta t$, где $\Delta t$ – полная разность температур между теплоносителями. Обычно допускается, что коэффициент теплопередачи и массовые расходы жидкости постоянны, удельные теплоемкости сохраняют постоянные значения, а тепловые потери пренебрежительно малы.

Для прямотока или противотока жидкостей результирующе уравнение имеет вид:

$$q=KF\Delta t_{ср.лог.}=KF\frac{\Delta t_б-\Delta t_M}{\ell n\frac{\Delta t_б}{\Delta t_M}}, \qquad (1.85)$$

где $\Delta t_{ср.лог}$ – средняя логарифмическая разность температур между $\Delta t_б$ и $\Delta t_M$.

Величина *KF* может быть определена через термические сопротивления:

$$\frac{1}{KF}=\frac{1}{\alpha_1 F_1}+\frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}F_{вн}}+\frac{\delta}{\lambda F_{ср}}+\frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}F_{н}}+\frac{1}{\alpha_2 F_2} \qquad (1.86)$$

Если коэффициент *K* существенно изменяется в зависимости от температуры, то аппарат необходимо представить как бы разделенным на секции, в каждой из которых коэффициент *K* линейно связан с температурой или разностью температур. Тогда для определения поверхности теплообмена в каждой секции в случае прямотока или противотока в аппарате можно использовать зависимость:

$$q = F\frac{K_2\Delta t_1 - K_1\Delta t_2}{\ell n(K_2\Delta t_1 / K_1\Delta t_2)}, \qquad (1.87)$$

где индексы *1* и *2* относятся соответственно к входному и выходному концам аппарата (или наоборот).

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется теплоотдачей?
2. Перечислите факторы, влияющие на величину коэффициента теплоотдачи
3. Раскройте физический смысл критерия Пекле.
4. Раскройте физический смысл критерия Галилея.
5. Раскройте физический смысл критерия Прандтля.
6. Поясните смысл понятий: определяющий размер, определяющая температура.
7. В чем отличие вязкостного течения теплоносителя от вязкостно-гравитационого?

## *1.7. Теплообмен излучением*

### 1.7.1. Основные понятия и определения

Теплообмен, обусловленный превращением внутренней энергии тела в энергию электромагнитных волн, переносом этой энергии и поглощением ее другими телами, называется теплообменом и излучением.

Согласно волновой теории, излучение можно представить волновыми колебаниями, с частотой $\nu$ и длиной волны $\lambda$. Произведение частоты и длины волны есть скорость распространения, равная скорости света:

$$C \approx \lambda \cdot \nu \approx 3 \cdot 10^8 \text{м/с} \qquad (1.88)$$

Согласно корпускулярной теории, энергия излучения передается в виде порций энергий-фотонов. Каждый фотон движется со скоростью света и имеет определенную энергию, заданную соотношением:

$$e = h\nu, \qquad (1.89)$$

где h – постоянная Планка, $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Тепловое излучение сосредоточено между длинами волн от $10^{-3}$ до $0,7 \cdot 10^{-6}$м.

Большинство твердых и жидких тел имеет сплошной (непрерывный) спектр излучения, т. е. излучает энергию всех длин от 0 до $\infty$.

Газы и пары характеризуются селективным (прерывистым) спектром излучения.

Количество лучистой энергии, испускаемой с единицы площади поверхности тела в единицу времени, называются поверхностной плотностью излучения:

$$E = dQ / dF \qquad (1.90)$$

и измеряется в Вт/м$^2$. Лучистый поток с площади поверхности F определяются выражением:

$$Q = \int_F E dF \qquad (1.91)$$

В общем случае плотность потока излучения может неравномерно распределяться по поверхности тела. Она может изменяться по определенным направлениям излучения, поэтому вводится понятие интенсивности излучения.

*Интенсивностью излучения* называется количество лучистой энергии, излучаемой в определенном направлении элементарной площадкой, расположенной перпендикулярно направлению излучения, в единице телесного угла за единицу времени.

Выделим на поверхности излучаемого тела элементарную площадку *dF* и рассмотрим излучение по направлению $\vec{S}$, соответствующему угол $\varphi$ с нормалью n к площадке в элементарном телесном угле $d\omega$ (рис.1.11).

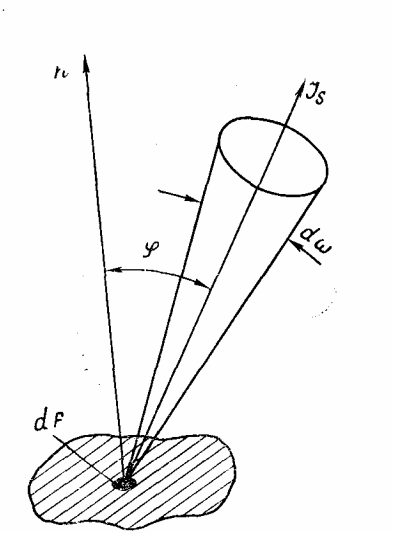



рис. 1.11

Энергия этого излучения равна $d'Q$. Проекция площадки *dF* на плоскости, перпендикулярной направлению излучения, равна $dF\cos\varphi$.

По определению интенсивность излучения может быть представлена в виде:

$$J_s = d\,'Q / dF\cos\varphi d\omega \qquad (1.92)$$

Эту величину иногда называют яркостью излучения и измеряют в Вт/($м^2_{ср}$).

Интенсивность излучения для определенной точки на поверхности тела может быть неодинаковой по различным направлениям. Если $J_S$ по всем направлениям будет одинаковой и излучение исходит из поверхности твердого тела, то оно называется *диффузионным*. Интенсивность излучения зависит от природы тела, его температуры, длины волны, состояния поверхности, а для газов – еще от толщины слоя и давления.

Понятия – плотность лучистого потока *E* и интенсивность излучения $J_S$ – относятся к интегральному (полному) излучению.

Излучения, протекающие в узком интервале длин волн (монохроматичекое излучение) от $\lambda$ до $\lambda + d\lambda$, обозначаются: $E_\lambda$ и $J_{S\lambda}$.

Если на пути теплового излучения $E_{пад}$ встречается тело (среда, обладающая плотностью), то, тепловая энергия частично отражается $E_{отр}$ и частично проходит сквозь тело $E_{пр}$ (рис. 1.12).

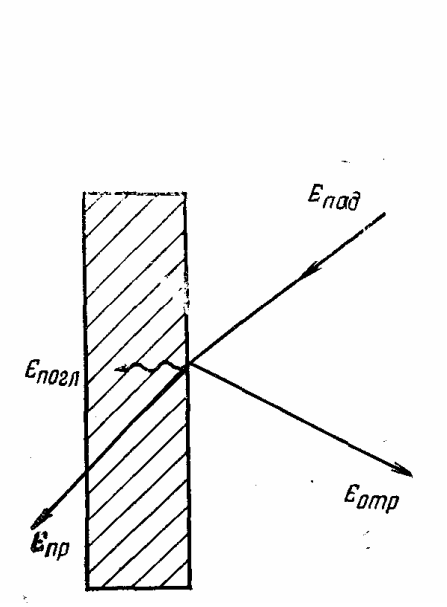



Рис. 1.12

На основании принципа сохранения энергии можно записать:

$$E_{пад} = E_{погл} + E_{пр} + E_{отр} \quad (1.93)$$

Введем обозначение:

$$A = E_{погл}/E_{пад}, \quad (1.94)$$

где $A$ – поглощательная способность поверхности тела (или коэффициент поглощения).

Аналогично выразим отражательную и пропускательную способность тела:

$$R = E_{отр}/E_{пад} \quad (1.95)$$

$$D = E_{пр}/E_{пад}, \quad (1.96)$$

где $R$ и $D$ – коэффициенты отраждения и пропускания соответственно.

Коэффициенты $A$, $R$ и $D$ связаны между собой равенством:

$$A+R+D=1.$$

Коэффициенты $A$, $R$ и $D$ определяются опытным путем. Если $R=D=0$, то $A=1$, то тело поглощает все падающие на него излучения (абсолютно черное тело). Если $D=A$, то $R=1$, то поверхность тела отражает все падающие на него излучения (абсолютно белое тело).

Если $R=A$, то $D=1$, то тело пропускает все падающие на него лучи (абсолютно прозрачное тело).

Помимо собственного излучения $E$, определяемого свойствами самого тела, участвующее в лучистом теплообмене тело отдает часть падающей на него энергии:

$$E_{отр} = R\,E_{пад}.$$

Сумма энергий собственного и отраженного излучения составляет эффективное излучение тела:

$$E_{эф}=E+ R E_{пад}.= E+(1-A) E_{пад} \quad (1.97)$$

Эффективное излучение зависит от физических свойств и температуры данного тела физических свойств и температуры окружающей среды тело, а также от формы, размеров и относительного расположения тел в пространстве.

Разность между собственным и поглощенным излучением называется результирующим излучением:

$$E_{рез}=E - A E_{пад} \quad (1.98)$$

### 1.7.2. Теплообмен излучением между телами, разделенными прозрачной средой

При анализе лучистого теплообмена между телами принимаются определенные допущения. Собственное и относительное излучение всех тел, между которыми происходит лучистый теплообмен, подчиняются закону Ламберта.

Для интенсивности излучения закон Ламберта имеет вид:

$$J_{\varphi}=J_n\cdot\cos\varphi, \quad (1.99)$$

где $J_{\varphi}$ и $J_n$ – интенсивность интегрального излучения в направлении, определяемом угол φ и направлении нормали к поверхности.

Рассмотрим теплообмен между неограниченными плоско параллельными плоскостями. Обе плоскости (с индексом 1и 2) излучают в пространство энергию, которая частично поглощается и отражается самими плоскостями, причем эти процессы многократно повторяются. Принимаем, что $T_1>T_2$. Тогда для эффективного потока излучения от первого тела ко второму запишем:

$$E_{рез1,2}=E_{эф1}-E_{эф2} \quad (1.100)$$

Согласно зависимости (8.95), получим:

$$E_{эф1}=E_1-(1-A_1) E_{эф2}; \quad E_{эф2}=E_2-(1-A_2) E_{эф1}; \quad (1.101)$$

При составлении зависимостей (1.101) предполагалось, что $E_{пад1}=E_{эф2}$.и $E_{пад2}=E_{эф1.}$

Решая систему (1.101) относительно $E_{эф2}$ и $E_{эф1.}$, получим:

$$E_{эф1}=(E_1 + E_2 - A_1E_2)/(A_1+A_2-A_1A_2) \quad (1.102)$$

$$E_{эф2}=(E_1 + E_2 - A_2E_1)/(A_1+A_2-A_1A_2)$$

Подставим из (1.102) выражения $E_{эф1}$ и $E_{эф2}$ в уравнение (1.100), получим:

$$E_{1,2}=(E_1A_2-E_2A_1)/(A_1+A_2-A_1A_2) \quad (1.103)$$

Тепловой поток $q$, переносимый излучением от первой плоскости ко второй, найдем из уравнений (1.103):

- из закона Кирхгофа для серых тел:

$$\varepsilon(T)= A(T) \quad (1.104)$$

- плотность интегрального излучения:

$$E(T)= \varepsilon(T)E_o(T)= \varepsilon C_o(T/100)^4 \quad (1.105)$$

Тогда,
$$q=\varepsilon_{пр}C_0\left[(\frac{T_1}{100})^4-(\frac{T_2}{100})^4\right], \quad (1.106)$$

где $\varepsilon_{пр}$ - приведенная степень черноты системы, определяемая формулой:

$$\varepsilon_{пр} = \frac{1}{(1/\varepsilon_1 + 1/(\varepsilon_2 - 1)} \qquad (1.107)$$

Из формулы (1.107) следует, что если одна из плоскостей обладает значительной степенью черноты по сравнению с другой: $\varepsilon_1 >> \varepsilon_2$, то $\varepsilon_{пр}$ определяется величиной меньшей степенью черноты: $\varepsilon_{пр} \approx \varepsilon_2$. Для тел с большой степенью черноты ($\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ не менее 0,8) $\varepsilon_{пр}$ приближенно может быть принята равной $\varepsilon_1, \varepsilon_2$.

### 1.7.3. Особенности излучения газов и паров. Сложный теплообмен

Одноатомные и двухатомные газы не обладают заметной излучательной способностью и являются практически прозрачными для излучения. Трехатомные газы ($H_2O$, $CO_2$ и др.) обладают значительной излучательной и поглощательной способностью, которая носит резко выраженный селективный характер.

В отличие от твердых и жидких тел излучение газов носит объемный характер.

Количество поглощаемой газом энергии зависит от толщины газового слоя и концентрации поглощающих (излучающих) молекул.

Концентрация обычно оценивается парциальным давлением газа p. Толщина газового слоя и парциальное давление газа в одинаковой мере влияют на число молекул, поэтому степень черноты газа и его поглощательную способность можно принять в зависимости от параметра $p\ell$, где $\ell$ - средняя длина луча в пределах газового слоя, которая определяется по формуле:

$$\ell = 3{,}6V/F \qquad (1.108)$$

где $V$ – газовый объем;

$F$ – площадь поверхности оболочки.

Достаточно полно изучен теплообмен излучением для $H_2O$ и $CO_2$, которые содержаться в продуктах сгорания топлив. Плотность их собственного интегрального излучения по экспериментальным данным определяется из выражений:

$$E_{CO_2} = 3{,}5\,(p\ell)^{0{,}33}(T/100)^{3{,}5} \qquad (1.109)$$

$$E_{H_2O} = 3{,}5\,(p\ell)^{0{,}8}\ell^{0{,}6}(T/100)^{3} \qquad (1.110)$$

Из уравнений (1.109) и (1.110) видно, что парциальное давление p и толщина слоя $\ell$ оказывают большее влияние на излучение $H_2O$, чем на излучение $CO_2$. Поэтому при малых толщинах слоя $\ell$ преобладает излучение $CO_2$, а при больших – излучение $H_2O$.

Выражения (1.109) и (1.110) показывают, что излучение газов не подчиняется закону Стефана-Больцмана, который устанавливает зависимость

плотности интегрального полусферического излучения от температуры абсолютно черного тела.

Плотность теплового потока, передаваемого газом, содержащим $CO_2$ и $H_2O$ определяется по эмпирической формуле:

$$q = \varepsilon_{эф} C_0 \left[ \varepsilon_p (T_Г / 100)^4 - A_Г (T_C / 100)^4 \right], \qquad (1.111)$$

где $\varepsilon_{эф}$ - эффективная степень черноты стенки;

$A_г$ – поглощательная способность газа при температуре стенки;

$T_c$ – температура стенки;

$T_Г$ – температура газов.

Степень черноты газов при температуре $T_Ж$ определяется из графика (рис. 1.13).

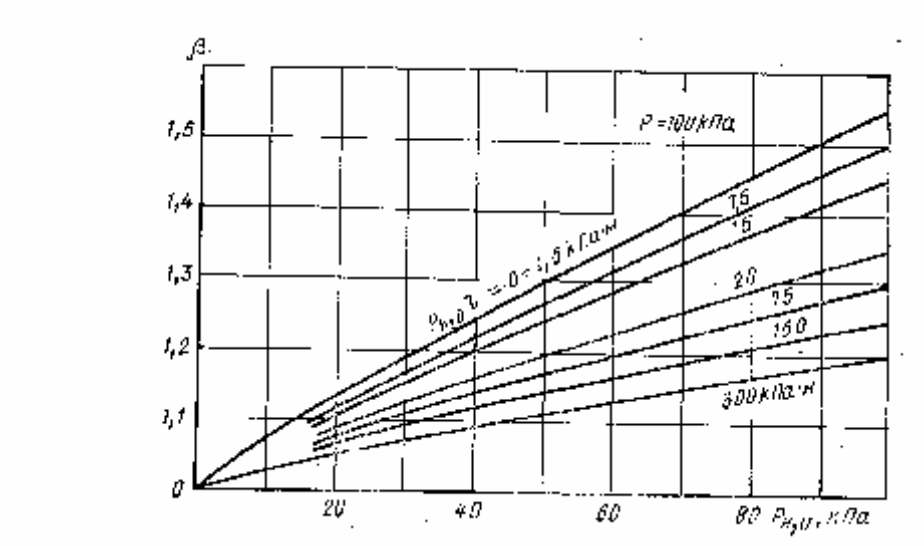



Рис.1.13

Значение степени черноты $\varepsilon_{co_2}$ и $\varepsilon_{H_2O}$ в зависимости от температуры и параметра $p\ell$ принимаются из справочника.

Сложным теплообменом называют процесс переноса теплоты, при котором теплообмен излучением протекает совместно с теплопроводностью и конвекцией. В сложном теплообмене излучение является важной составной частью.

Сложный теплообмен можно разделить на три разновидности:

1. Теплообмен излучением между потоком излучающего газа и стенками канала.
2. Радиоционно-кондуктивный теплообмен.
3. Радиоционно-конвективный теплообмен.

При теплообмене излучением между потоком излучающего газа и стенками канала обычно пренебрегают теплопроводностью и считают, что теплота переносится только конвекцией в направлении движения потока.

Здесь учитывается неравномерное распределение температуры газа по сечению канала и его длине, возникающее из-за теплообмена. Оказывается, что теплота, переданная излучением, не растет монотонно с ростом степени

черного газового объема, а имеет максимальное значение при некотором ее значении. Уменьшение количества передаваемой теплоты при большой поглотительной способности среды объясняется тем, что охладившиеся пристенные слои малопрозрачного газа выполняют роль экрана, не пропуская на стенку излучение от удаленных слоев излучающего газа.

При радиоцинно-кондуктивном теплообмене происходит процесс переноса теплоты в неподвижной ослабляющей и теплопроводящей среде путем излучения и теплопроводности. В случае нерассеивающей среды этот вид теплообмена характеризуется оптической толщиной слоя среды $k\ell$, степенью черноты тепловоспринимающих поверхностей $\varepsilon_{СГ1}$; $\varepsilon_{СГ2}$, относительной температурой поверхности, имеющей низкую температуру $\theta = T_2 / T_1$ и параметром, характеризующим взаимную интенсивность переноса теплоты теплопроводностью и излучением:

$$N = 1/K_i = \lambda k / 4\sigma_0 T^3, \qquad (1.112)$$

где $K_i$ –критерий Кирпичева.

Если $N \to \infty$, то теплота переносится только теплопроводностью, $N \to 0$ – только излучением.

*Радиационно-кондуктивный теплообмен* является весьма сложным видом теплообмена. Сравнительно простые решения задчи получаются лишь для некоторых частных случаев.

При оптически тонком слое ($k\ell$ =0) излучение не поглощается в среде, а переносится от одной поверхности к другой, как в случае прозрачной (диатермичной) среды. Полный тепловой поток определяется простым суммированием лучистого и кондуктивного потоков:

$$q = \left[ (\varepsilon_{CT1} \cdot \varepsilon_{CT2}) / (\varepsilon_{CT1} + \varepsilon_{CT2} - \varepsilon_{CT1} \cdot \varepsilon_{CT2}) \right] \sigma_0 (T_1^4 - T_2^4) + (\lambda / \delta)(T_1 - T_2) \qquad (1.113)$$

При оптически толстом слое ($k\ell \to \infty$) влияние радиационных свойств поверхностей простирается в глубь объема, а характеристики излучения в любой точке объема зависят лишь от условий в непосредственной близости от этой точки. В этом случае полный тепловой поток складывается иначе, чем в уравнении (1.113), радиационный поток несколько видоизменяется:

$$q = (4/3)(\sigma_0 / k\delta)(T_1^4 - T_2^4) + (\lambda / \delta)(T_1 - T_2) \qquad (1.114)$$

*Радиационно-конвективный теплообмен* весьма сложен в физическом отношении и описывается довольно сложной системой уравнений. Эти оба обстоятельства затрудняют как аналитические, так и экспериментальные исследования сложного теплообмена, в связи с тем, что задача его инженерного расчета еще далека от своего решения. В практических расчетах обычно используются независимо конвективный и лучистый потоки, что оказывается достаточно верным, если один из них значительно меньше другого.

Для учета теплоотдачи излучением к коэффициенту теплоотдачи конвекцией, подсчитанному обычным образом, т.е. без учета радиационного теплообмена на профили скорости и температуры, рекомендуется прибавлять

условный коэффициент теплоотдачи излучением $a_л$, поэтому суммарный коэффициент теплоотдачи равен $a = \alpha_к + \alpha_л$.

Для сложных процессов теплообмена используют ряд чисел подобия, в частности числа Больцмана – $B_0$ и Кирпичева – $Ki$, имеющие вид:

$$B_0 = \rho C_P \upsilon / \sigma_0 T^3; \; Ki = \sigma_0 T^3 / k\lambda .$$

Число Больцмана $B_0$ характеризует радиоционно-конвективный теплообмен: чем оно меньше, тем большую роль играет лучистый теплообмен в среде по сравнению с конвективным.

***Число Кирпичева* Ki *характеризует радиационно-кондуктивный теплообмен.***

Число Бургера $Bu = k\ell_0$ характеризует оптическую плотность среды, т. е. прохождение через нее лучистой энергии.

### 1.7.4. Теплообменные аппараты. Классификация теплообменных аппаратов

Теплообменными аппаратами называют устройства, предназначенные для передачи теплоты от одной среды к другой при осуществлении различных тепловых процессов (например, нагревания, охлаждения, кипячения, конденсации). Жидкие среды, воспринимающие или отдающие теплоту, именуют горячими или холодными теплоносителями.

По принципу действия теплообменные аппараты разделяются на поверхностные (рекуперативные и регенеративные), в которых тепловой перенос осуществляется с использованием разделяющих поверхностей и твердых тел, и смесительные, процессы нагревания и охлаждения в которых происходит при непосредственном контакте теплоносителей.

В *рекуперативных* теплообменниках горячий и холодный теплоносители перемещаются одновременно, а теплота передается непрерывно через разделяющую их стенку.

*Регенеративными* (регенераторами) называются теплообменные аппараты, в которых теплоносители попеременно соприкасаются с поверхностью так называемой насадки, аккумулирующей теплоту от горячего теплоносителя и отдающей ее холодному теплоносителю. Таким образом, для регенераторов характерен нестационарный теплообмен.

В зависимости от агрегатного состояния теплоносителей рекуперативные теплообменники классифицируются на газогазовые, газожидкостные, парогазовые, парожидкостные и жидкостножидкостные. В основу классификации рекуперативных теплообменников положен способ компоновки теплопередающей поверхности или ее конфигурация.: теплообменники типа «труба в трубе», кожухотрубчатые, с прямыми трубами, змеевиковые, пластинчатые, ребристые.

По относительному движению потоков теплоносителей теплообменники делят на прямоточные, противоточные и со смешанным током.

В особую группу выделяются теплообменные аппараты с внутренним источником теплоты, отвод которой осуществляется одним теплоносителем. Примером таких теплообменников могут служить электронагреватели, ядерные реакторы и др.

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется лучистым теплообменом или тепловым излучением?
2. Дайте определение поверхностной плотности излучения.
3. В чем состоит отличие в излучении твердых и жидких паро- и газообразных веществ?
4. Что называется интенсивностью излучения?
5. В чем состоит отличие абсолютно черного тела от абсолютно белого тела?
6. Что понимается под эффективным излучением?
7. От чего зависит количество поглощаемой энергии газом?
8. Перечислите разновидности сложного теплообмена?
9. Что называется теплообменным аппаратом?

## 1.8. Нестационарная теплопроводность

### 1.8.1. Основные понятия и определения

Нестационарным процессом теплопроводности называют процесс, при котором температурное поле тела изменяется с течением времени, т.е.:

$$t = f(x, y, z, \tau), \qquad (1.115)$$

где $t$ - температура;

$x$ - текущие координаты;

$\tau$ - текущее время.

Большинство инженерных задач решается для процесса одномерной теплопроводности при условии, что толщина стенки $\delta$ значительно меньше остальных геометрических размеров. При инженерных расчетах определяются:

- температура поверхностей стенки в заданный момент времени;
- предельно допустимое время нагревания стенки.

При нагревании плоской стенки поток теплоносителя принимается стационарным одномерным.

Теплообмен между теплоносителем и стенкой может осуществляться конвекцией и лучеиспусканием, тогда:

$$q = q_K + q_Л, \qquad (1.116)$$

где $q_K$ - удельный конвективный тепловой поток, направленный в нагреваемую стенку;

$q_Л$ - удельный лучистый тепловой поток между теплоносителем и стенкой.

$$q_K = \alpha_K (t_г - t_{ст}), \tag{1.117}$$

где $\alpha_K$ - коэффициент теплоотдачи конвективного теплообмена,

$$q_Л = 4{,}9\varepsilon_Г \varepsilon_{СТ} \left[1 + (1-\varepsilon_Г)(1-\varepsilon_С)\right] \left(\frac{T^2}{100}\right)^4, \tag{1.118}$$

где $\varepsilon_Г$ - суммарная степень черноты газов $CO_2$ и $H_2O$;

$\varepsilon_{СТ}$ - степень черноты стенки, например, для стальных стенок можно принять $\varepsilon_{СТ} = 0{,}75 \div 0{,}85$.

Рассмотрим качественную картину нестационарной теплопроводности плоской стенки. В этом случае, расчеты основываются на следующих допущениях:

- стенка плоская изотропная;
- поток теплоносителя одномерный, стационарный;
- процесс теплопроводности одномерный нестационарный;
- плоская стенка имеет одинаковую температуру по толщине $\delta$, равную температуре окружающей среды;
- тепловой поток, проходящий через стенку изменяется от $q = 0$ до конечной величины $q_{кон}$. В момент достижения $q = q_{кон}$ процесс теплопроводности становится стационарным. Температуры наружных поверхностей стенки достигают конечных значений $t_{С1,К}$ и $t_{С2,К}$ (рис. 1.14).

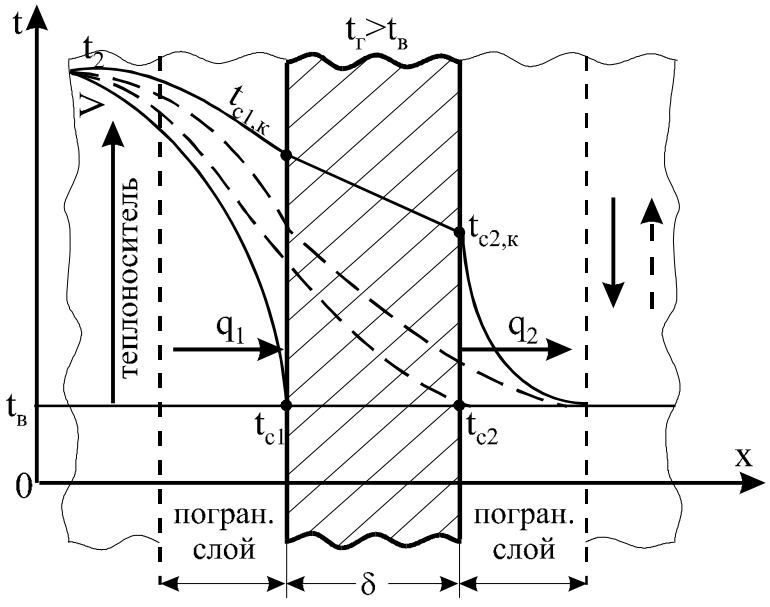



Рис. 1.14.

Схема температурного поля нестационарной
теплопроводности плоской стенки.

- Рассмотрим характер изменения температурного поля в плоской стенке; удельных тепловых потоков $q_1$ и $q_2$; температур наружных стенок $t_{C1,K}$ и $t_{C2,K}$

Обозначим:

$t_г$ – температура теплоносителя на наружной границе пограничного слоя;

$t_{C1}$- температура поверхности стенки, омываемой теплоносителем со скоростью $\upsilon$;

$t_{C2}$ – температура противоположной поверхности стенки;

$t_в$ – температура окружающей среды (воздуха);

$q_1$ и $q_2$ - удельные потоки тепла, поступающего в стенку и выходящего из стенки через наружную поверхность.

$$q_1 = \alpha_1(t_2 - t_{C1}) \quad (1.119)$$

$$q_2 = \alpha_2(t_{Cг} - t_в), \quad (1.120)$$

где $\alpha_1$ - приведенный коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке;

$\alpha_2$ - коэффициент теплоотдачи от стенки к окружающей среде.

В момент времени $\tau = 0$ имеем $t_{C1} = t_{C2} = t_в$.

При нагреве стенки температурное поле изменяется во времени (рис.1.16). Величина удельного теплового потока, проходящего через стенку, изменяется от $q = 0$ до $q = q_{кон}$. В момент равенства $q = q_{кон}$ процесс теплопроводности становится стационарным, а температуры наружных поверхностей достигают конечных значений $t_{C,1K}$, $t_{C,2K}$ и в дальнейшем остаются неизменными.

Характер изменения удельных тепловых потоков показан на рис. 1.15.

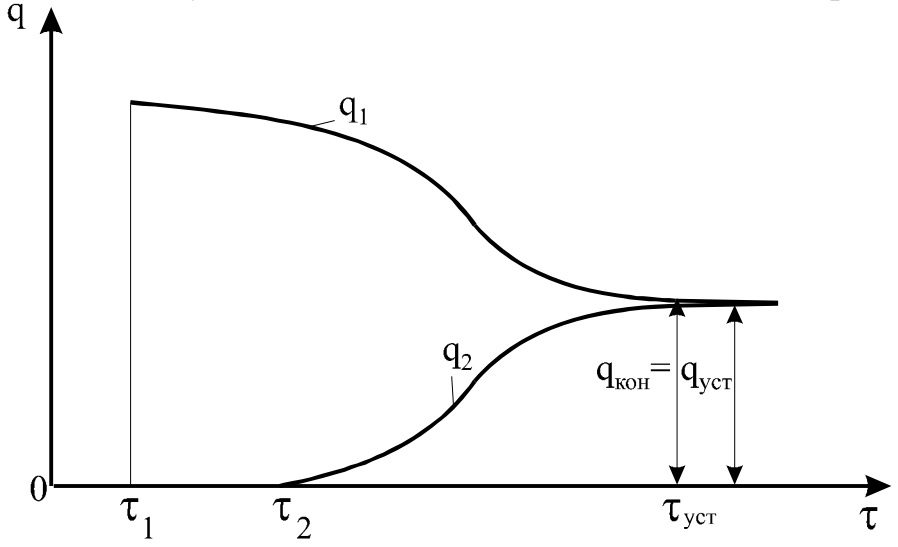



Рис. 1.15. Характер изменения удельных тепловых потоков

С течением времени температура $t_{C1}$ возрастает и достигает конечной величины $t_{C,1K}$. Так как $\alpha_1 = const$ и $t_г = const$, то величина $q_1$ уменьшается, как

показано на рис 1.15. Возрастание температуры на выходе способствует увеличению удельного теплового потока на выходе $q_2$. При $\tau_{уст}$ - процесс переходит в стационарный. Промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ соответствует времени прогрева стенки (рис. 1.16).

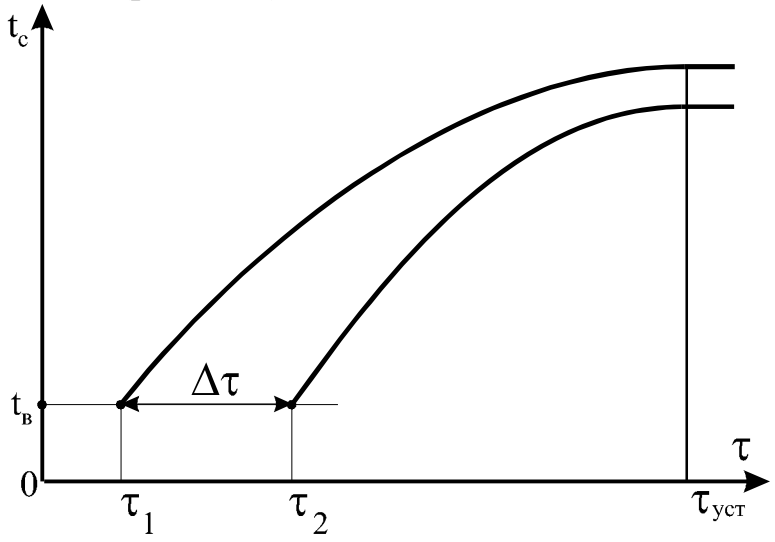



Рис.1.16. Характер изменения температур поверхностей стенки

При достижении времени $\tau_{уст}$ температуры поверхностей стенки остаются неизменными, при этом:

$$q_1 = q_2 = \frac{\lambda}{\delta}(t_{C1,K} - t_{C2,K}) \qquad (1.121)$$

При нестационарной теплопроводности скорость нагрева стенки зависит от величины коэффициента температуропроводности *a:*

$$a = \frac{\lambda}{c\gamma}, \qquad (1.122)$$

где $\lambda$ - коэффициент теплопроводности материала стенки;

$C$ – удельная теплоемкость материала стенки;

$\gamma$ - удельный вес материала стенки.

Так как $a \square \lambda$, то чем больше $a$ , тем быстрее прогревается стенка, тем меньше $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$.

*Дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности*

В общем случае дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right), \qquad (1.123)$$

где $t$ – температура стенки;

$\tau$ - время;

$a$ – коэффициент температуропроводности стенки;

$x, y, z$ - координаты.

Рассмотрим случай нестационарной теплопроводности плоской стенки. Если плоская стенка толщиной $\delta$ имеет неограниченные размеры по длине и ширине, то имеет место одномерная нестационарная теплопроводность.

Тогда уравнение (1.123) принимает вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \qquad (1.124)$$

Дифференциальное уравнение (1.124) – линейное одномерное второго порядка в частных производных.

Для решения уравнения (1.124) необходимо иметь условия однозначности, включающие дополнительные условия, характеризующие свойства рассматриваемого явления и не содержащиеся в исходном дифференциальном уравнении.

Условия однозначности включают:

1. Геометрические свойства системы (ее форму и размеры).
2. Физические свойства, содержащие физические константы тел рассматриваемой системы.
3. Временные (начальные) условия, характеризующие состояние системы в начальный момент времени.
4. Граничные условия, учитывающие взаимодействие с окружающей средой.

При решении уравнения (1.124) совместно с условиями однозначности для температурного поля, удовлетворяющую исходному уравнению (1.124) и условиям однозначности.

Для плоской стенки начальные условия обычно задаются в виде:

при $\tau = 0; t = f(x,0) = t_в;$ (1.125)

где $t_в$ – температура окружающей среды. Это означает, что в начальный момент времени температура стенки во всех точках поперечного сечения одинакова.

Граничные (пространственные) условия включают температуру окружающей среды и закон теплообмена между окружающей средой и поверхностью тела:

$$\alpha\left[t_Г - t_e(\tau)\right] = -\lambda\left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_C \qquad (1.126)$$

Первый член уравнения (8.126) представляет количество тепла (удельный тепловой поток), поступающий от теплоносителя к единице площади поверхности стенки в единицу времени посредством конвективного и лучистого теплообмена.

Второй член представляет удельный тепловой поток, поступающий во внутрь стенки от ее поверхности посредством теплопроводности.

### 1.8.3. Методы решения дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности

Задача нестационарной теплопроводности может быть решена:

1. Аналитическим методом.
2. Методом регулярного режима.
3. Методом конечных разностей.
4. Аналитическим методом с использованием критериев теплового подобия, соответствующих критериальных уравнений и номограмм.

Первые три метода изложены в учебниках по теплопередаче.

Рассмотрим четвертый метод для следующих условий теплопередачи:

1. Плоскопараллельная однородная стенка имеет неограниченные по длине и ширине размеры.
2. Теплофизические свойства материала стенки при нагревании остаются неизменными (принимаются средними значениями):

$$a = \frac{\lambda}{c\gamma} \qquad (1.127)$$

3. Температура теплоносителя $t_Г$ остается постоянной. Поток теплоносителя одномерный, стационарный.
4. Внутренняя поверхность стенки омывается теплоносителем. Наружная поверхность соприкасается с окружающей средой, имеющей постоянную температуру $t_в$, которая равномерно распределена во всех точках стенки.

Необходимо найти функциональную зависимость для температурного поля в стенке.

Выберем начало координат на наружной (внешней) поверхности стенки (рис.1.17).

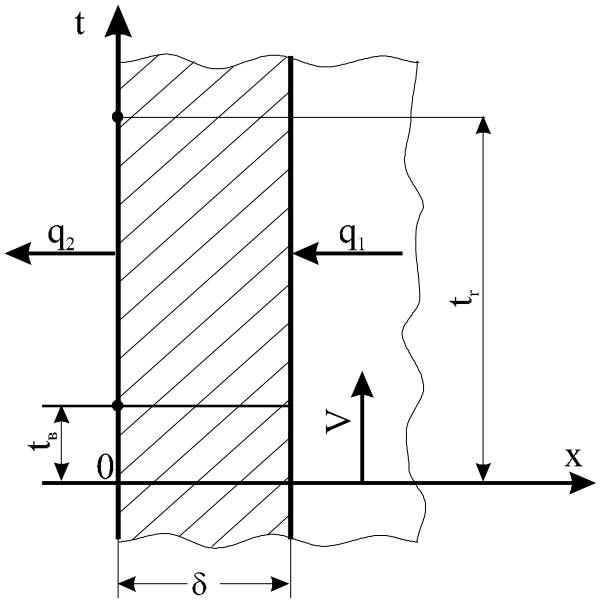



Рис. 1.17. Расчетная схема нестационарной теплопроводности

Ось *x*-ов направим по нормали к поверхности стенки в сторону противоположную направлению удельного теплового потока, поступающего в стенку.

Дифференциальное уравнение для одномерной нестационарной теплопроводности:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{1.128}$$

Условия однозначности:

1. Геометрические свойства системы – плоская стенка с неограниченными по величине шириной и длиной. Толщина стенки $\delta$.
2. Физические свойства – физические параметры: коэффициент теплопроводности $\lambda$, теплоемкость материала стенки С, удельный вес материала стенки $\gamma$.
3. Начальные условия при $\tau = 0; t = t_в$.
4. Граничные условия: для внутренней стенки $x = \delta$ имеем:

$$q = \alpha(t_Г - t_{c1}) = -\lambda\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{x=\delta}; \tag{1.129}$$

для наружной поверхности *x*=0, пренебрегая теплоотдачей в окружающую среду, имеем:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \tag{1.130}$$

Согласно закону сохранения энергии, количество тепла $q$, поступающего в стенку через ее поверхность должно быть равно количеству тепла, распространяющегося внутри стенки теплопроводностью по закону Фурье:

$$q = -\lambda\frac{\partial t}{\partial x} \tag{1.131}$$

Следовательно, можно записать:

$$\alpha(t_Г - t_{C1}) = -\lambda\frac{\partial t}{\partial x} \tag{1.132}$$

Система уравнений, описывающая процесс нестационарной теплопроводности плоской стенки имеет вид:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial \tau} &= a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \\ \alpha(t_Г - t_{C1}) &= -\lambda\frac{\partial t}{\partial x} \end{aligned}\right\} \tag{1.133}$$

Используя систему уравнений (1.133), найдем критерии теплового подобия согласно общему методу, который состоит из трех этапов.

*1й этап*. Записывается система дифференциальных уравнений (1.133) для двух подобных процессов:

- для первого процесса:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial t'}{\partial \tau'} &= d\frac{\partial^2 t'}{(\partial x^2)'} \\ \alpha'(t'_{\Gamma} - t'_{C1}) &= -\lambda'\frac{\partial t'}{\partial x'} \end{aligned}\right\} \qquad (1.134)$$

- для второго процесса:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial t''}{\partial \tau''} &= \alpha''\frac{\partial^2 t''}{(\partial x^2)''} \\ \alpha''(t''_{\Gamma} - t''_{C1}) &= -\lambda''\frac{\partial t''}{\partial x''} \end{aligned}\right\} \qquad (1.135)$$

2[й] этап. Для подобных процессов находятся константы (коэффициенты) подобия в виде:

$$\frac{t''}{t'} = k_t; \frac{\tau''}{\tau'} = k_\tau; \frac{a''}{a'} = k_a; \frac{\lambda''}{\lambda'} = k_\lambda; \frac{x''}{x'} = k_\ell; \frac{\alpha''}{\alpha'} = k_\alpha$$

Следовательно, $t'' = k_t \cdot t'; \tau'' = k_\tau \cdot \tau'; a'' = k_a a'$ и т. д.

Выразим величины входящие во второй процесс (1.135) через величины первого процесса, получим:

$$\left.\begin{aligned} \frac{k_t}{k_\tau}\cdot\frac{\partial t'}{\partial \tau'} &= k_a\frac{k_t}{k_\ell^2}\cdot a'\frac{\partial^2 t'}{(\partial x^2)'} \\ k_a \cdot k_t \cdot \alpha'(t'_{\Gamma} - t'_{C1}) &= -k_\lambda\frac{k_t}{k_\ell}\lambda'\frac{\partial t'}{\partial x'} \end{aligned}\right\} \qquad (1.136)$$

Уравнения первого процесса (1.134) и полученные уравнения (1.136) выражены через одни и те же переменные. Эти переменные должны определяться из обоих уравнений одинаково, в случае тождественности уравнений.

Тождественность уравнений будет соблюдаться при условии:

$$\begin{aligned} \frac{k_t}{k_\tau} &= k_a\frac{k_t}{k_\ell^2} \\ k_\alpha k_t &= k_\lambda\frac{k_t}{k_\ell} \end{aligned} \qquad (1.137)$$

*3[й] этап*. Комплексы, образованные коэффициентами подобия, преобразовываются в критерии подобия следующим образом:

- первое соотношение (1.137):

$$\frac{k_a k_t \cdot k_\tau}{k_\ell^2 \cdot k_t} = 1 \text{ или } \frac{k_a k_\tau}{k_\ell^2} = 1 \qquad (1.138)$$

- второе соотношение (1.137):

$$\frac{k_\alpha k_t k_\ell}{k_\lambda k_t}=1 \text{ или } \frac{k_\alpha \cdot k_\ell}{k_\lambda}=1 \qquad (1.139)$$

Заменяя коэффициенты подобия в (1.138) и (1.139) отношениями соответствующих параметров для двух процессов, получим:

$$\frac{a''\tau''(\ell')^2}{a'\tau'(\ell^2)''}=1 \text{ или } \frac{a'\tau'}{(\ell^2)}=\frac{a''\tau''}{(\ell^2)''}=idem$$

Следовательно, можно записать:

$$\frac{a\tau}{\ell^2}=const=F_0 \text{ (критерий Фурье).}$$

Для рассматриваемого случая $\ell=\delta$, тогда получим:

$$F_0=\frac{a\tau}{\delta^2} \qquad (1.140)$$

Аналогичным образом получаем из (1.139):

$$\frac{\alpha''\ell''\lambda'}{\alpha'\ell'\lambda''}=1 \text{ или } \frac{\alpha'\ell'}{\lambda'}=\frac{\alpha''\ell''}{\lambda''}=idem.$$

Следовательно, $\frac{\alpha\cdot\ell}{\lambda}=const=Bi$ (критерий Био).

Для обеспечения геометрического подобия необходимо иметь геометрический критерий $\frac{x}{\delta}$.

Функциональная зависимость для температурного поля выражается в виде:

$$\theta=\frac{t_\Gamma-t}{t_c-t_в}=f(F_0,Bi,\frac{x}{\delta}) \qquad (1.141)$$

Здесь левая часть уравнения (1.141) имеет нулевую размерность, как и критерии подобия.

Функция (1.141) может быть получена аналитическим или экспериментальным путем.

При решении задач нестационарной теплопроводности плоской стенки, необходимо знать температуры поверхностей стенки, при условии:

1. $x=\delta$ - внутренняя поверхность стенки:

$$x/\delta=\delta/\delta=1.$$

2. $x=0$ - наружная поверхность стенки:

$$x/\delta=0/\delta=0.$$

Уравнение (8.141) при заданных условиях имеет вид:

$$\frac{t_c-t_{C1}}{t_c-t_в}=f_1(F_0,Bi,1)=f_1(F_0,Bi) \qquad (1.142)$$

$$\frac{t_c-t_{C1}}{t_c-t_в}=f_2(F_0,Bi,0)=f_2(F_0,Bi) \qquad (1.143)$$

Из уравнений (1.142) и (1.143) следует, что температуры поверхностей стенки являются функциями двух критериев подобия: Фурье и Био.

Расчет температур плоской стенки основан на использование номограмм, которые построены по уравнению (1.142) – для внутренней стенки и по уравнению (1.143) – для внешней стенки (рис. 1.18).

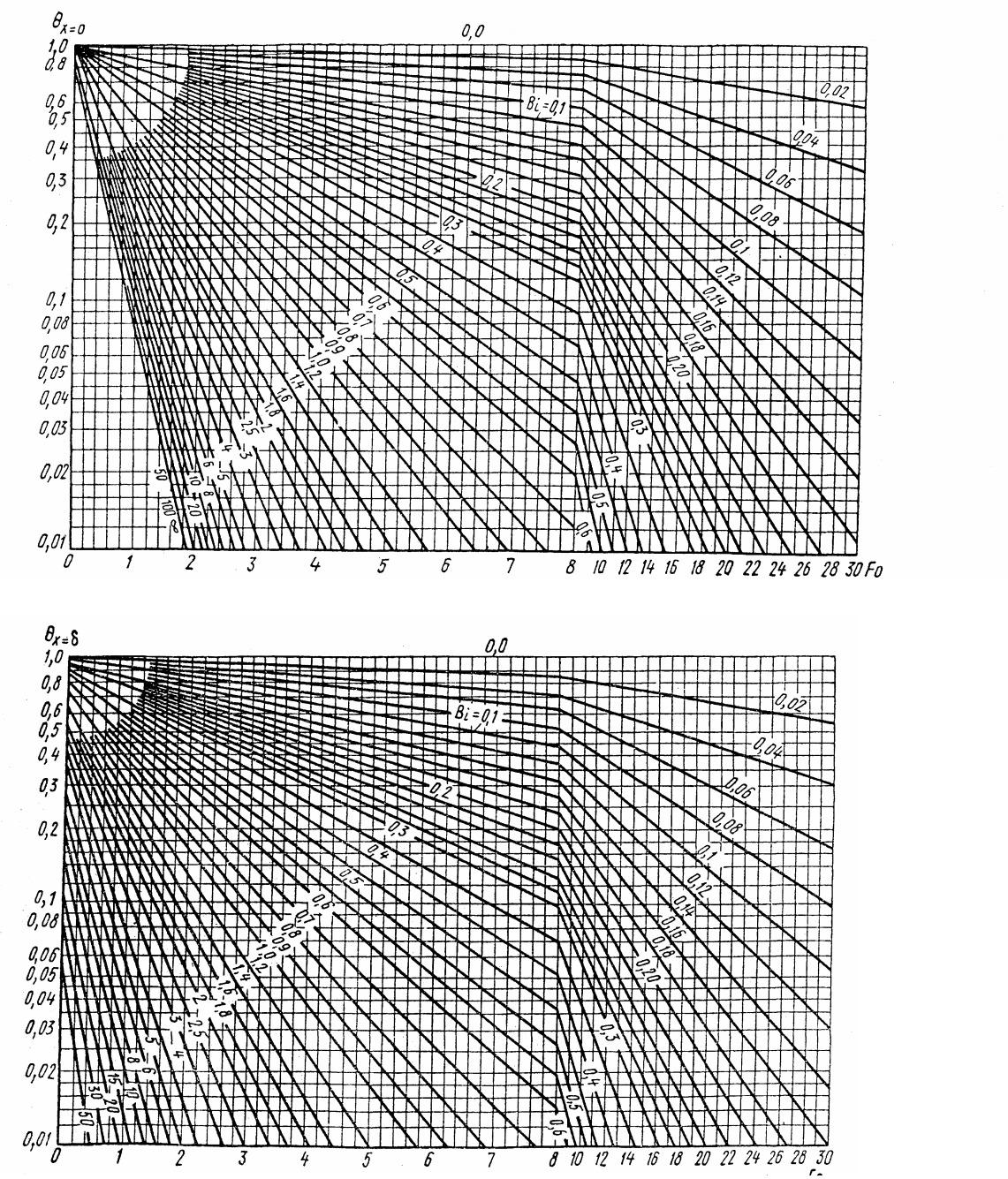



Рис. 1.18

На обеих номограммах критерии Био и Фурье изменяются в следующих интервалах:

$Bi = 0 - 50; F_0 = 0 - 30.$

Исходными величинами при решении задачи нестационарной теплопроводности при использовании времени $\tau$. При необходимости определяется допустимое время нагрева стенки:

$$\tau_{доп} = \frac{\delta^2}{\alpha} F_0.$$

*Пример*. Стальная плита неограниченных размеров по длине и ширине, толщиной 200 мм, равномерно нагревается до температуры $t_0 = 250^0 C$, помещена в воздушную среду с температурой $15^0$С. Коэффициент теплоотдачи на поверхности плиты $\alpha$ равен 30 Вт/(м$^2$·к), теплопроводность материала плиты $\lambda = 45$ Вт/(м·к); коэффициент температуропроводности $a$=1,25·10$^{-5}$ м$^2$/с.

Определить температуры в середине и на поверхности плиты через 1 час после начала охлаждения.

*Решение: 1*. Определить критерии *Bi* и $F_0$ для заданных условий:

$Bi = \alpha\delta / \lambda = 30 \cdot 0{,}1 / 45 = 0{,}07.$

$F_0 = a\tau / \delta^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot 3600 / 0{,}1^2 = 4.5.$

2. С помощью номограмм находим значения безразмерных температур в середине плиты и на ее поверхности: $\theta_{x=0} = 0{,}75; \theta_{x=\delta} = 0{,}71.$

3. Определяем температуры $t_{x=0}$ и $t_{x=\delta}$

$t_{x=0} = \theta_{x=0}(t_г - t_в) + t_в = 0{,}75(250 - 15) + 15 = 191^0 C;$

$t_{x=\delta} = \theta_{x=\delta}(t_г - t_в) + t_в = 0{,}7(250 - 15) + 15 = 182^0 C.$

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется нестационарным процессом теплообмена?
2. Раскройте сущность получения критериев нестационарной теплопроводности.
3. Поясните смысл критерия Био.
4. Поясните смысл критерия Фурье.
5. Как определяется температура стенки с помощью критериев Био и Фурье?

## 2. Основы теории массообмена

### 2.1. Общие понятия и определения

Под массообменом понимают самопроизвольный необратимый процесс переноса массы определенного компонента в пространстве с неоднородным полем химического потенциала этого компонента. В простейшем случае неоднородным является поле концентрацией или парциального давления, при этом процесс массообмена имеет определенную направленность.

Например, в смеси с одинаковой температурой и давлением процесс массопереноса (диффузии) направлен к выравниванию концентраций в системе. При этом происходит перенос вещества из области с большей концентрацией.

**Диффузия** – это перенос вещества молекулярным или молярным путем.

**Молекулярная диффузия** – это перенос вещества в смеси, обусловленный тепловым движением микрочастиц. Молярный перенос неразрывно связан с макродвижением самой смеси, т.е. конвекцией. Массообмен, обусловленный совместным действием молярной диффузии и конвективного переноса вещества, называется **конвективным массообменом.**

**Потоком массы** называется количество вещества, проходящего в единицу времени через данную поверхность в направлении нормали к ней. Он обозначается через I и измеряется в кг/с. Плотность потока массы $j$ – это поток массы, проходящий через единицу поверхности:

$$j = dI / dF \qquad (2.1)$$

Причиной возникновения потока массы являются:

- неравномерное распределение концентрации вещества, называемое концентрационной диффузией;
- неоднородное температурное поле обуславливает термодиффузию;
- неоднородное поле давления определяет возникновение бародиффзузии.

Если в двухкомпонентной смеси отсутствует макродвижение, а температура и давление остаются постоянными по всему объему системы, то плотность потока массы одного из компонентов, обусловленного молекулярной диффузией, определяется законом Фика:

$$j_{м.д.} = -D(\partial c_i / \partial n), \qquad (2.2)$$

где $D$ – коэффициент диффузии, м$^2$/с;

$c_i$ – местная концентрация данного компонента, равная отношению массы компонента к объему смеси, кг/м$^3$;

$\partial c_i / \partial n$ - градиент концентрации (вектор), кг/м$^4$.

В рассматриваемом случае движущей силой является градиент концентрации.

Знак „ -″ в выражении (2.2) обусловлен тем, что плотность потока массы направлена в сторону убывания концентрации, а градиент концентрации – в противоположную сторону.

Закон Фика описывает концентрационную диффузию, в результате которой переносится основная доля вещества.

Перенос вещества осуществляется также под действием градиента температур. Такой перенос вещества называется **термодиффузией** (эффект Соре). Молекулы компоненты с большей массой стремятся перейти в область низких температур. При одинаковых массах молекул, то в холодную область стремятся перейти более крупные молекулы.

В результате термодиффузии возникает градиент концентрации.

Суммарная плотность потока массы *i*-го компонента за счет молекулярного переноса с учетом концентрационной диффузии, термо- и бародиффузии составит:

$$j_{M.Д.}=-\rho(D\nabla m_i+\frac{D_m}{T}\nabla T+\frac{D_\sigma}{P}\nabla p), \qquad (2.3)$$

где $\rho$ - плотность смеси;

$m_i=C_i/\rho$ - относительная массовая концентрация *i*-го компонента;

$D_T=K_T D$ - коэффициент термодиффузии;

p – давление смеси;

$\nabla=\frac{\partial}{\partial x}i+\frac{\partial}{\partial y}j+\frac{\partial}{\partial z}k$ - оператор Гамильтона.

Основную роль в массообмене играет концентрационная диффузия и ее следует учитывать в первую очередь.

Доля термодиффузии в общем потоке незначительна и только при больших градиентах температуры ощущается ее влияние.

Бародиффузия проявляется при больших перепадах давления, что редко встречается в процессах тепломассообмена.

Уравнение (2.3) переноса массы справедливо для неподвижной среды, когда массообмен осуществляется только молекулярным путем.

При движении среды, кроме молекулярной диффузии будет происходить перенос вещества конвекцией. Составляющая потока массы, вызванная конвекцией, будет равна:

$$j_{ik}=C_i\upsilon, \qquad (2.4)$$

где $\upsilon$ - скорость перемещения какого-либо объема смеси.

Суммарная плотность потока массы, обусловленного молекулярным и конвективным переносами, составит:

$$j_i = j_{M.Д.} + j_{ik} \qquad (2.5)$$

## 2.2. Уравнение массообмена для бинарной смеси

Выведем дифференциальное уравнение, описывающие распределение определенного компонента в движущейся бинарной смеси, при следующих условиях:

- жидкость несжимаема и внутри нее отсутствуют источники массы;
- пренебрегаем термо - и бародиффузией.

Выделим в смеси неподвижный элементарный куб с ребрами *dx*, *dy*, *dz* (рис. 2.1).

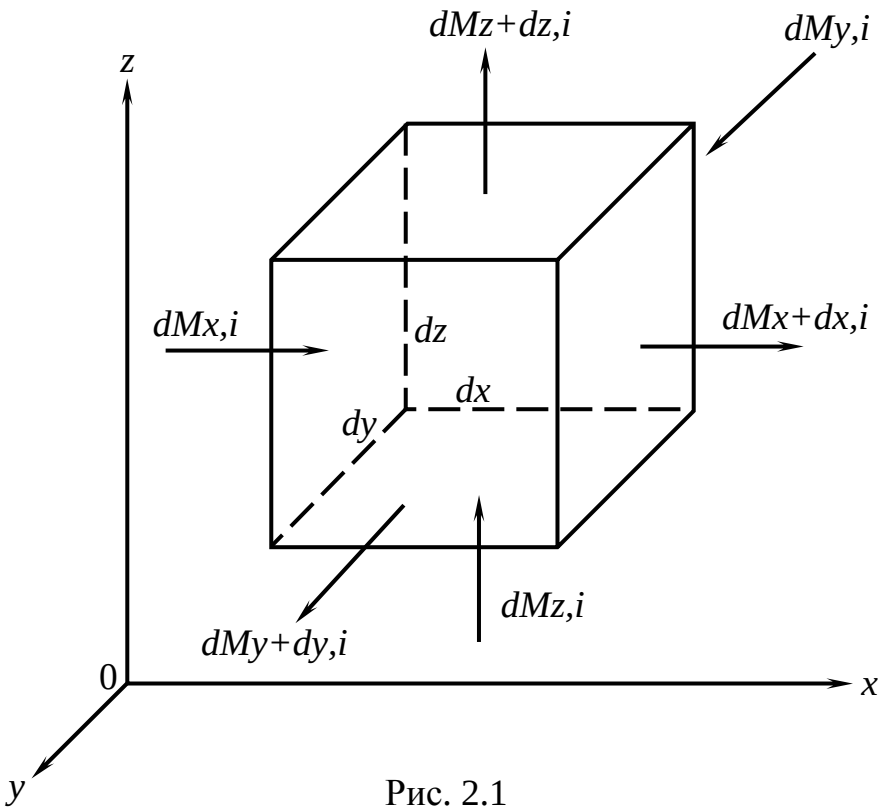



Рис. 2.1

Запишем уравнение баланса массы, считая, что $D$ и $\rho$ постоянны.

Вдоль оси $x$ в элементарный кубик за время $d\tau$ вносится масса $i$-го компонента в количестве $dM_{x,i} = j_{x,i} dy, dz d\tau$ и вытекает в количестве $dM_{x+dx,i} = j_{x+dx,i} dydz, d\tau$.

Разность количества массы $i$-го компонента, поступившей в направлении оси Ox, найдем из выражения:

$$dM_{x,i} - dM_{x+dx,i} = -\frac{\partial j_{x,i}}{\partial x} dxdydzd\tau = -\frac{\partial j_{x,i}}{\partial x} d\upsilon d\tau .$$

Аналогичные уравнения можно записать для осей O$y$ и Oz:

$$dM_{y,i} - dM_{y+dy,i} = -\frac{\partial j_{y,i}}{\partial y} d\upsilon d\tau;$$

$$dM_{z,i} - dM_{z+dz,i} = -\frac{\partial j_{z,i}}{\partial z} d\upsilon d\tau.$$

Просуммировав по трем осям, получим, что изменение массы $i$-го компонента равно:

$$dM_i = (\frac{\partial j_{x,i}}{\partial x} + \frac{\partial j_{y,i}}{\partial y} + \frac{\partial j_{z,i}}{\partial z}) d\upsilon d\tau. \qquad (2.6)$$

Так как

$$dM_i = \rho \frac{\partial m_i}{\partial \tau} d\upsilon di,$$

то уравнение (2.6) можно записать в виде:

$$\rho\frac{\partial m_i}{\partial\tau}=-(\frac{\partial j_{xi}}{\partial x}+\frac{\partial j_{yi}}{\partial y}+\frac{\partial j_{zi}}{\partial z})-div_{ji} \qquad (2.7)$$

где $m_i = C_i/\rho$ - относительная массовая концентрация *i*-го компонента. Полагая, что масса *i*-го компонента переносится только концентрационной диффузией и конвекцией, получаем:

$$j_{x,i}=-\rho D\frac{\partial m_i}{\partial x}+\rho m_i\upsilon_x;$$

$$j_{y,i}=-\rho D\frac{\partial m_i}{\partial y}+\rho m_i\upsilon_y;$$

$$j_{z,i}=-\rho D\frac{\partial m_i}{\partial z}+\rho m_i\upsilon_z. \qquad (2.8)$$

После дифференцирования уравнений (2.8), получим:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial j_{x,i}}{\partial x}&=-\rho D\frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2}+\rho(m_i\frac{\partial\upsilon_x}{\partial x}+\upsilon_x\frac{\partial m_i}{\partial x});\\ \frac{\partial j_{y,i}}{\partial y}&=-\rho D\frac{\partial^2 m_i}{\partial y^2}+\rho(m_i\frac{\partial\upsilon_y}{\partial y}+\upsilon_y\frac{\partial m_i}{\partial y});\\ \frac{\partial j_{z,i}}{\partial z}&=-\rho D\frac{\partial^2 m_i}{\partial z^2}+\rho(m_i\frac{\partial\upsilon_z}{\partial z}+\upsilon_z\frac{\partial m_i}{\partial z}).\end{aligned}\right\} \qquad (2.9)$$

Просуммировав уравнения (2.9) и решая совместно с уравнением (2.7), получим:

$$\rho\frac{\partial m_i}{\partial\tau}=\rho D(\frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 m_i}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 m_i}{\partial z^2})-\rho(\upsilon_x\frac{\partial m_i}{\partial x}+\upsilon_y\frac{\partial m_i}{\partial y}+\upsilon_z\frac{\partial m_i}{\partial z})-$$
$$-\rho m_i(\frac{\partial\upsilon_x}{\partial x}+\frac{\partial\upsilon_y}{\partial y}+\frac{\partial\upsilon_z}{\partial z}) \qquad (2.10)$$

Для несжимаемой жидкости (ρ=const) последний член правой части уравнения (2.10) равен нулю, тогда

$$\frac{\partial m_i}{\partial\tau}+\upsilon_x\frac{\partial m_i}{\partial x}+\upsilon_y\frac{\partial m_i}{\partial y}+\upsilon_z\frac{\partial m_i}{\partial z}=D(\frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 m_i}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 m_i}{\partial z^2}) \qquad (2.11)$$

Уравнение (2.11) является искомым дифференциальным уравнением массообмена, описывающее распределение массы *i*-го компонента в движущейся смеси. Это уравнение является уравнением сохранения массы *i*-го компонента.

В левой части уравнение (2.11) имеет локальную $\frac{\partial m}{\partial \tau}$ и конвективную составляющую диффузии $\upsilon_x \frac{\partial m}{\partial x} + \upsilon_y \frac{\partial m}{\partial y} + \upsilon_z \frac{\partial m}{\partial z}$, в правой части – молекулярную диффузию.

Для установившегося процесса:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = 0$$

Уравнение (2.11) носит название второго закона Фика.

В общем случае D является функцией концентрации, и второй закон Фика имеет вид:

$$\frac{Dm}{\partial \tau} = div(Dgradm) \qquad (2.12)$$

Коэффициент диффузии двух газов можно определить по формуле Больцмана:

$$D = \frac{n_1 D_2 - n_2 D_1}{n_1 + n_2}, \qquad (2.13)$$

где $D_1$ и $D_2$ – коэффициент самодиффузии газов 1 и 2.

$n_1$ и $n_2$ – мольные концентрации компонентов.

Для газов со сходными молекулами, т. е. имеющими почти равные массы и эффективные сечения молекул, Максвелл получил выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\upsilon}_a \bar{\ell}, \qquad (2.14)$$

где $\bar{\upsilon}_a$ - средняя арифметическая скорость молекул газа, равная при нормальных условиях около $10^4$-$10^5$ см/с;

$\bar{\ell}$ - средняя длина пути свободного пробега молекул, равная при тех же условиях примерно $10^{-5}$ см.

Порядок величины *D*, оцениваемой опытом, составляет примерно 0,1÷1,0 $см^2/с$.

Коэффициенты диффузии могут быть найдены из уравнений, основанных на различных предположениях о природе взаимодействия молекул при столкновение.

Расчеты показывают, что коэффициенты диффузии слабо зависят от состава смеси, что подтверждено экспериментом.

Основываясь на кинетической теории, получено модифицированное уравнение:

$$D_\Gamma = \frac{BT^{3/2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{0,5}}{pr_{12}^2 J_D}, \qquad (2.15)$$

где $D_{Г}$ - коэффициент диффузии в газах, см$^2$/с:

$$B = (1,0 - 2,46\sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}) \cdot 10^4 \qquad (2.16)$$

$T$ – абсолютная температура, К;

$M_1$ и $M_2$ – молекулярный вес компонентов 1 и 2;

$P$– абсолютное давление, ат;

$r_{12}$ – диаметр столкновения молекул, А.

$$r_{12} = \frac{(r_0)_1 + (r_0)_2}{2}, \qquad (2.17)$$

где $r_0 = 1,18V_0^{1/3}$, здесь $V_0$ – мольный объем жидкости при температуре кипения в нормальных условиях см$^3$/моль.

$J_D$ – интеграл столкновений для диффузии, функция $kT/\varepsilon_{12}$ (табличное значение)

$$\frac{\varepsilon_{12}}{k} = \sqrt{(\frac{\varepsilon_1}{k})(\frac{\varepsilon_2}{k})}, \qquad (2.18)$$

где $k$ – постоянная Больцмана, равная 1,38·10$^6$ эрг/К;

$\varepsilon_{12}$ – энергия молекулярного взаимодействия, эрг.

Мольный объем $V_0$ можно определить на основании молекулярного веса и плотности при температуре кипения в нормальных условиях, если последняя величина известна.

Кроме того, $V_0$ можно определить, суммируя атомные объемы, после чего определить $r_0$.

Экспериментальные значения коэффициента диффузии для различных газов приводятся в справочниках по массообмену.

Коэффициент диффузии в жидкостях обычно на четыре порядка меньше, чем в газах, поэтому точный замер их чрезвычайно затруднен.

Измерения коэффициентов диффузии редко производились вне температурной области 0-40$^0$С.

Для расчета коэффициентов диффузии неэлектролитов в жидкостях при низких концентрациях диффундирующего компонента рекомендуется следующее выражение:

$$\frac{D_{Ж}\mu}{T} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(XM)^{0,5}}{V_0^{0,6}}, \qquad (2.20)$$

где $D_Ж$ – коэффициент диффузии в разбавленных растворах, см$^2$/с;

$\mu$ - вязкость растворителя, спз;

$T$ – температура, К;

$X$ – параметр ассоциации растворителя;

$M$ – молекулярный вес растворителя;

$V_0$ – мольный объем растворенного вещества при нормальной температуре кипения, см$^3$/моль.

Параметр ассоциации растворителя для воды – $X$=2,6; метанола – $X$=1,5, для остальных жидкостей рекомендуется $X$=1,0, кроме электролитов.

В неидеальных растворах влияние концентрации на $D_Ж$ оценивается следующим уравнением:

$$\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_1 = \frac{d\ell n a_1}{d\ell n x_1}\left[x_1\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_2^0 + (1-x_1)\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_1^0\right], \quad (9.21)$$

где $\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_1$ - комплекс Стокса- Эйнштейна для диффузии компонента 1 в 2 при концентрации $x_1$;

$\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_1^0$ - комплекс Стокса- Эйнштейна для диффузии компонента 1 в 2 при бесконечном разбавлении компонента 1;

$\left(\frac{D_Ж\mu}{T}\right)_2^0$ - комплекс Стокса- Эйнштейна для диффузии компонента 2 в 1 при бесконечном разбавлении компонента 2;

$x_1$ – мольная концентрация компонента 1;

$a_1$ – активность компонента 1.

Отношение $d\ell n a_1 / \ell n x_1$ - может быть определено из равновесных данных пар-жидкость и для идеальных растворов равно единице. Для неидеальных растворов эта величина приближается к единице, когда концентрация $x_1 \to 1$.

Принимая в уравнении (2.11) $\upsilon_x = \upsilon_y = \upsilon_z = 0$, получим:

$$\frac{\partial m_i}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 m_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 m_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 m_i}{\partial z^2}\right) \quad (2.22)$$

Уравнение (2.22) аналогично дифференциальному уравнению теплопроводности.

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right) \quad (2.23)$$

Сравнивая (2.22) и (2.23), можно видеть, что коэффициент диффузии $D$ аналогичен коэффициенту температуропроводности $a$.

Рассмотрим аналогию процессов тепло - и массообмена для случая умеренной и высокой интенсивности массообмена.

## 2.3. Аналогия тепло - и массообмена

### 2.3.1. Умеренная интенсивность массообмена

Теоретическая основа аналогии процессов тепло - и массообмена заключается в одинаковой структуре математического описания процессов теплообмена и массообмена.

Аналогия имеет место при выполнении следующих условий:

1. Граничные условия для полей температуры и концентраций подобны (в частности, неизменные значения температур и концентраций).
2. Поперечный поток вещества имеет столь малую интенсивность, что практически не искажает основную гидродинамическую картину течения смеси.
3. Температурные перепады настолько малы, что изменение физических свойств с температурой несущественно.

Условие 2 заведомо выполняется, если во всей системе, включая границы, концентрация активного компонента невелика $Ca''<<1$ (обычно достаточно, чтобы $Ca''< 0,1$. Это условие будет выполняться и тогда, когда наибольшие перепады концентраций в системе невелики $\delta c_a'' \le 1$(практически достаточно, чтобы $\delta c_a'' \le 0,1$).

Иную оценку для условия 2 можно дать с помощью понятия параметр проницаемости поверхности:

$$b = \frac{|J|}{0,5C_{f0}\rho_\infty \upsilon_\infty} \qquad (2.24)$$

где $|J|$ - модуль плотности потока вещества, пересекающую межфазовую поверхность;

$0,5C_{f0}$ – безразмерный коэффициент трения, вычисленный в предположение отсутствия поперечного потока;

$\rho_\infty \upsilon_\infty$ - массовая скорость смеси вдали от границы.

При условии малости параметра проницаемости ($b<<1$) (практически $b\le 0,1$) искажение основного течения за счет массообмена незначительно.

При выполнении условий аналогии уравнение подобия для процесса “чистого” теплообмена (теплообмена не осложненного массообменом)

$$Nu=f(Re,Pr,Gr) \qquad (2.25)$$

совпадает с уравнением подобия для массообмена:

$$Nu_D=f(Re,Pr_D,Gr_D) \qquad (2.26)$$

В соотношениях (2.25) и (2.26) вид функции *f* тождественен. Число Рейнольдса:

$$Re = \upsilon_\infty \ell / \nu \qquad (2.27)$$

одинаково в обоих уравнениях подобия числам Нуссельта Nu и Прандтля Pr для теплообмена:

$$Nu = \frac{q_C}{T_C - T_\infty}\frac{1}{\lambda} \qquad (2.28)$$

$$Pr = C_P \mu / \lambda = \nu / a \qquad (2.29)$$

ставятся в соответствие диффузионные числа Нуссельта $Nu_D$ и Прандтля $\mathrm{Pr_D}$ процесса массообмена:

$$Nu_D = \frac{j_{ac}}{C_{ac} - C_{a\infty}} \frac{\ell}{\rho D} \tag{2.30}$$

$$\mathrm{Pr}_D = \mu / \rho D = \nu / D \tag{2.31}$$

Число Грасгофа, имеющее для процесса конвективного теплообмена вид:

$$Gr = g\beta \frac{\left|T_C - T_\infty\right|}{\nu^2} \ell^3 \tag{2.32}$$

в случае массообмена выражается через разность граничных значений плотности смеси:

$$Gr_D = g \frac{\left|\rho_C - \rho_\infty\right|}{\rho} \frac{\ell^3}{\nu^2}, \tag{2.33}$$

где $\ell$ - характерный размер системы;

индексы “С” и “∞” означает условие на стенке (границе раздела фаз) и вдали от стенки в основном потоке соответственно.

При вынужденной конвекции уравнения подобия часто записываются относительно чисел Стантона $St$. При соблюдении аналогии:

$$St = \varphi(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}) \tag{2.34}$$

$$St_D = \varphi(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}_D) \tag{2.35}$$

Здесь числу Стантона для условий теплообмена:

$$St = \frac{q_C}{C_P \rho_\infty \upsilon_\infty (T_C - T_\infty)} \equiv \frac{Nu}{\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}} \tag{2.36}$$

ставится в соответствие диффузионное число Стантона:

$$St_D = \frac{j_{aC}}{\rho_\infty \upsilon_\infty (C_{aC} - C_{a\infty})} \equiv \frac{Nu_D}{\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}_D} \tag{2.37}$$

для процессов массообмена. При выполнении аналогии вид функции (2.34) и (2.35) тождествен.

Величина $Nu$ определяет тепловой поток, отводимый от границы раздела фаз путем теплопроводности:

$$q_C = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_C; \tag{2.38}$$

а величина $Nu_D$ определяет поток массы компонента *a* на границе, обусловленной диффузией:

$$j_{ac} = -\rho D \left( \frac{\partial C_a}{\partial x_1} \right) \tag{2.39}$$

Полный поток массы компонента *a*, пересекающего границу, $J_{ac}$ слагается по определению из конвективного потока $J_c C_{ac}$ и потока вследствие диффузии $j_{ac}$, т.е.:

$$J_{ac} = J_c C_{ac} + j_{ac} \tag{2.40}$$

Для условий, когда граница проницаема лишь для компонента *a* (полупроницаемая граница), на ней $J_c = J_{ac}$, поэтому:

$$J_{ac} = \frac{1}{1 - C_{ac}} j_{ac} \tag{2.41}$$

Соотношение (2.41) должно использоваться для определения полного потока массы компонента *a* после того, как значение $j_{ac}$ найдено на основе аналогии.

Расчет массообмена на основе аналогии состоит в определении значения $Nu_D$ по соответствующему уравнению подобия для «чистого» теплообмена при постановке в него вместо Pr и Gr значений $Pr_D$ и $Gr_D$.

Например, теплообмен при продольном обтекании пластины в случае ламинарного пограничного слоя описывается формулой:

$$Nu_x = 0{,}332\,\mathrm{Re}_x^{0{,}5}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \tag{2.42}$$

Массообмен в этих условиях при соблюдении аналогии определяется зависимостью:

$$Nu_{Dx} = 0{,}332\,\mathrm{Re}_x^{0{,}5}\,\mathrm{Pr}_D^{1/3} \tag{2.43}$$

### 2.3.2. Высокая интенсивность массообмена

Аналогия имеет место при выполнении следующих условий:

1. Граничные условия для полей температур (энтальпий) и концентраций подобны.
2. Критерий Льюсиса – Семенова равен единице: Le=ρD=1, или теплоемкости компонентов смеси одинаковы:

$$Cp_a = Cp_b \tag{2.44}$$

Первая часть второго условия приближенно выполняется для ряда газовых смесей.

В этом случае существует аналогия между полем относительных концентраций и полем относительных энтальпий смеси в системе.

Условие (2.44) характерно для ряда жидких смесей и растворов. Оно приближенно выполняется также для газовых смесей многоатомных молекул с близкими молекулярными массами.

В этом случае существует аналогия между полем температурных напоров и полем относительных концентраций в системе.

Рассматриваемые условия принципиально важны, когда значительной являются плотность поперечного потока вещества $J_c$ на границе.

Определение количественного влияния поперечного потока вещества $J_c$ на подобные между собой закономерности тепло - и массообмена представляется весьма важной задачей.

При условии, что Le=1, уравнение подобия имеет вид:

$$St_h = St_D = f\left[\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}, Jc/(\rho_\infty \upsilon_\infty)\right] \qquad (2.45)$$

Причем плотность потока вещества $J_c$ принято задавать в условиях однозначности.

Уравнение (9.45) записано для сходственных точек межфазной поверхности геометрически подобных систем.

Равенство теплового и диффузионного чисел Стантона, объясняется тем, что при Le=1 $P_r=P_{r0}$ критерий Стантона, определяющий перенос энергии $St_h$ находится из выражения:

$$St_h = \frac{\dot{e}_C}{\rho_\infty \upsilon_\infty (h_C - h_\infty)}, \qquad (2.46)$$

где $\dot{e}_c$ - плотность потока энергии, переносимой от границы раздела фаз молекулярным путем (теплопроводность и диффузионный перенос энтальпии компонентов).

Величина $\dot{e}_c$ связана с полной плотностью потока энергии через границу $E_C$ соотношением:

$$E_C = J_C h_C + \dot{e}_C; \qquad (2.47)$$

$h$ – энтальпия смеси.

Диффузионный критерий Стантона, определяющий перенос массы:

$$St_D = \frac{j_{ac}}{\rho_\infty \upsilon_\infty (C_{ac} - C_{a\infty})}, \qquad (2.48)$$

где $j_{ac}$ – плотность потока массы компонента $a$, переносимого от границы раздела фаз за счет диффузии. Величина $j_{ac}$ связана с полной плотностью потока массы компонента $a$ на границе $j_{ac}$ соотношением:

$$J_{ac} = J_c C_{ac} + j_{ac} \qquad (2.49)$$

Степень влияния поперечного потока вещества на тепло- и массообмен при Le=1 удобно характеризовать отношением:

$$\psi = St_h / St_{h0} = St_D / St_{D0}, \qquad (2.50)$$

где $St_{h0} = St_{D0} = St_0$ - критерий Стантона, вычисляемый по зависимости для «чистого» теплообмена (массообмена), не осложненного поперечным потоком $J_c=0$.

В качестве безразмерной характеристики поперечного потока удобно использовать параметр проницаемости $b$ в форме:

$$b = \frac{J_C}{\rho_\infty \upsilon_\infty} \frac{1}{St_0} \qquad (2.51)$$

Опытами установлено, что влияние поперечного потока массы на интенсивность тепло - и массообмена имеет одинаковый качественный и близкий в количественном отношении характер.

Для расчета тепло- и массообмена при испарении, конденсации, сублимации и десублимации используются также часто эмпирические обобщенные соотношения, которые в большинстве случаев дают результаты, близкие к тем, которые получаются на основе методов аналогии.

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется массообменом?
2. Что называется диффузией?
3. Что называется конвективным массообменом?
4. Что такое поток массы и плотность потока массы?
5. Что является причиной возникновения потока массы?
6. Сформулируйте первый закон Фика.
7. Сформулируйте второй закон Фика.
8. При каких условиях существует аналогия тепло - и массообмена при умеренной интенсивности массообмена?
9. При каких условиях существует аналогия тепло - и массообмена при высокой интенсивности массообмена?
10. При каких условиях возможно равенство критериев Стантона при расчете тепло- и массообмена?
11. Какая существует связь между критерием Стантона, Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля?

# 2.4. Массообменные процессы и аппараты со свободной поверхностью раздела фаз

### 2.4.1. Абсорбция газов. Основные положения

Абсорбцией называется такой процесс, в котором растворимый компонент газовой смеси поглощается жидкостью. Обратной процесс называется десорбцией (или стриппинг процессом).

Он применяется в том случае, когда необходимо выделить растворенный в жидкости летучий компонент в газовую фазу.

Контакт потоков жидкости и газа осуществляется следующим образом:

- пропусканием газа через колонну с насадкой, которая орошается жидкостью;
- пропусканием газа через колонну, заполненную распыленной жидкостью;
- барботированием пузырьков газа через слой жидкости;
- пропусканием газа над поверхностью жидкости.

*Равновесные соотношения* в системах газ-жидкость характеризуются равновесным распределением растворимого газа между инертными газом и

растворяющей жидкостью. Равновесное распределение поглощаемого компонента между двумя фазами (газ-жидкость) определяется параметрами: концентрацией в жидкости ($x$), парциальной упругостью над жидкостью ($p_a$) и температурой ($t$).

При малых концентрациях распределяемого компонента связь между параметрами $p_a$ и $x$ при данной температуре выражается в форме закона Генри:

$$p_a = Hx,$$

где $H$ – константа Генри.

Значение константы Генри зависит от свойств газа, жидкости и от температуры. Линейный характер выражения закона нарушается при больших концентрациях компонента. Значения констант Генри для различных систем можно найти в справочнике по растворимости.

При анализе распределения компонентов между фазами для двухкомпонентных систем в качестве параметров выбирают следующие сочетания: состав ($x$) – давление (p); состав ($x$) – температура (t), содержание низкокипящего компонента одновременно в паре у и жидкости $x$, т.е. (у-$x$), содержание в жидкости $x$ – энтальпия J при постоянном давлении. Соответственно выбранным параметрам равновесные соотношения представляются в графиках $x$-$p$; $y$-$x$; $x$- $J$.

К основным понятиям относятся:

1. *Летучий компонент* – это такой компонент смеси, который имеет наибольшую упругость паров при данной температуре по сравнению с упругостью паров любого другого компонента смеси. Летучий компонент имеет наименьшую температуру кипения. Труднолетучий компонент имеет наивысшую температуру кипения.

2. *Относительная летучесть* компонентов определяется отношением упругости пара чистого летучего компонента ($A$) к упругости ($B$), взятых при одной и той же температуре:

$$\alpha = p_A / p_B,$$

где $p_A$, $p_B$ – упругость паров индивидуальных компонентов А и В при одинаковой температуре кипения, относительная летучесть компонентов выражается соответственно как:

$$\alpha_{AD} = \frac{p_A}{p_D}; \alpha_{BD} = \frac{p_B}{p_D}; \alpha_{CD} = \frac{p_C}{p_D}$$

Значения коэффициентов относительной летучести, вычисляются по уравнению:

$$\ell q \alpha \cong 9 \frac{T_B - T_A}{T_B + T_A}$$

Точность вычисления α тем лучше согласуется с опытом, чем ближе температуры кипения компонентов.

3. *Идеальными системами* называются такие, у которых относительная летучесть во всем интервале изменения температуры (от температуры кипения

легколетучего до температуры кипения труднолетучего компонента) сохраняется постоянной.

С достаточной степенью точности этой закономерности следуют смеси из компонентов одного гомологического ряда (например, бензол-толуол).

Идеальные системы могут быть определены так же, как системы, для которых справедлив закон Рауля.

Закон Рауля устанавливает линейную зависимость между содержанием летучего компонента в жидкости, находящейся в равновесии с паром и его парциальной упругостью над смесью:

$$p_a = x_a p_A,$$

где $p_a$ – парциальная упругость компонента А над смесью;

$x_a$ – молярная доля компонента А в жидкости;

$p_A$ – упругость паров индивидуального (чистого) компонента в мм рт. ст.

Согласно закону Дальтона равновесная концентрация летучего компонента в паре $y_a$, при общем давлении над смесью р запишется в виде:

$$y_a = \frac{p_a}{p}$$

Последние два уравнения позволяют установить связь между содержанием летучего компонента в паре и жидкости:

$$y_a = \frac{x_a p_a}{p}$$

Для двух компонентной системы общее давление равно сумме парциальных давлений компонентов $p_a$ и $p_B$:

$$p = p_a + p_{B.}$$

С учетом выражения закона Рауля имеем:

$$p = p_a + p_{B.} = x_a p_A + (1-x_a) p_B$$

так как $x_B = (1-x_a)$.

Преобразуем выражение закона Дальтона для двухкомпонентной системы к виду:

$$y_a = \frac{x_a p_a}{x_a p_a + (1-x_a) p_B}$$

Вводя относительную летучесть $\alpha = p_a / p_B$, получим:

$$y_a = \frac{\alpha x_a}{\alpha x_a + (1-x_a)}$$

или для двух компонентной системный:

$$\frac{y_a}{1-y_a} = \alpha \frac{x_a}{1-x_a},$$

где $\frac{y_a}{1-y_a}$ - выражает количество летучего компонента в паре отнесенного к количеству труднолетучего компонента в паре;

$\frac{x_a}{1-x_a}$ - выражает количество летучего компонента в жидкости к количеству труднолетучего компонента в жидкости.

Неидеальные системы не сохраняют постоянной относительную летучесть. Если в неидеальной системе относительная летучесть проходят через значение, равное единице, то такая система называется азеотропной.

Неидеальные системы характеризуются также наличием отклонения от закона Рауля, системы не подчиняются законам идеальных газов, наличием теплоты смещения и изменением объема получаемого раствора при смещении индивидуальных компонентов и т. д.

Большинство жидких систем, подвергающихся дистилляции, являются неидеальными.

В расчетах процессов дистилляции отклонение системы от идеальной характеризуется величиной так называемого *коэффициента активности*, характеризующего активность молекул в растворе, их взаимодействие.

Коэффициенты активности для компонентов А и В определяются по отношениям:

$$\gamma_a = \frac{p_a}{x_a p_a} \text{ и } \gamma_b = \frac{p_b}{x_b p_b}$$

Для идеальных систем коэффициент активности равны единице, т. е. $\gamma_a = 1$ и $\gamma_b = 1$. Для неидеальных систем они могут быть больше и меньше единицы.

Например, для компонента А в двойной смеси $\gamma_a = 1$, если $x_a$=1, так как чистые жидкости рассматриваются как идеальные растворы.

По мере того, как концентрация $x_a$ падает, $\gamma_a$ увеличивается и достигает максимума при $x_a$=0.

Введение понятия коэффициентов активности позволяет представить в следующем виде количественные соотношения между компонентами в паре и жидкости:

$$\gamma_a = \frac{p_a}{x_a p_A} = \frac{y_a p}{x_a p_A} \text{ и } \gamma_b = \frac{p_b}{x_b p_B} = \frac{y_b p}{x_b p_B}$$

### 2.4.2. Общий порядок расчета абсорбционной установки

Расчет абсорбционной колонны состоит из трех основных стадий:

1. По равновесным соотношениям газ (пар)- жидкость для данной системы определяют количество жидкости, необходимое для поглощения требуемого количества газа, или количество газа, необходимое для десорбции требуемого количества летучего компонента из жидкости.
2. На основании данных по предельным нагрузкам по газу и жидкости аппарата, принятого к расчету, находят необходимую площадь поперечного сечения каналов, через которые проходят паровой и жидкостной потоки.

3. На равновесных данных и материальном балансе базируется расчет числа равновесных ступеней контакта, необходимых для заданного (переноса) разделения. Сложность разделения обусловлена тем, какая степень извлечения наиболее желательна с тоски зрения экономики. А, именно, требуемое время контакта между взаимодействующими потоками или необходимая высота колонны могут быть рассчитаны, если данные по скорости переноса массы между газовой и жидкими фазами представлены в виде КПД тарелки или высоты единицы переноса массы.

При абсорбции необходимо знать растворимость газов в воде.

Для того чтобы найти коэффициент растворимости газов в жидкости, обычно необходимо определить температуру, равновесное парциальное давление растворяемого газа в газовой фазе и концентрацию растворяемого газа в жидкой фазе. Строго говоря, должно быть установлено общее давление системы и парциальное давление растворимого газа, но в тех случаях, когда общее давление невелико – не выше 0,5 МПа. Тогда можно с уверенностью считать, что растворимость не зависит от общего давления системы и можно вычислить ее по одному парциальному давлению растворяемого газа.

Например, растворимость аммиака при $30^0$С и парциальном давлении $NH_3$ 260 мм рт. ст. составляет 20 кг $NH_3$ на 100 кг $H_2O$. Этот метод применяется к системам, для которых не соблюдается закон Генри.

При проектировании абсорбционной установки необходимо определить:

1. Скорость газового потока.
2. Состав газа, по крайней мере, в отношении абсорбируемых компонентов.
3. Общее давление процесса и допустимые потери давления в абсорбере.
4. Минимальную степень извлечения абсорбируемых веществ.
5. Тип растворителя.

Минимально допустимую скорость жидкости легко рассчитать исходя из состава входящего газа и растворимости его в выходящем растворе для условий насыщения.

Действительное отношение жидкость-газ больше минимально допустимого на 25-100 %, его выбирают из экономических соображений.

Минимальная скорость орошения для кольцевой насадки крупнее 75×75 мм рекомендуется не менее 0,08 $м^3/(ч·м)$; для других насадок минимальную скорость орошения вычисляют как$V_ж/a$, где $V_ж$ – общий поток жидкости $м^3/(ч·м^2)$ поперечного сечения колонны и $a$ – удельная поверхность насадки, $\frac{м^2}{М^3}$.

### 2.4.3. Использование уравнений скорости массопередачи для насадочных колонн.

Рассмотрим изменение мольной доли абсорбируемого вещества в газе y в элементе насадки высотой dz, как показано на рис. 9.2.

**Ошибка!Ошибка!**

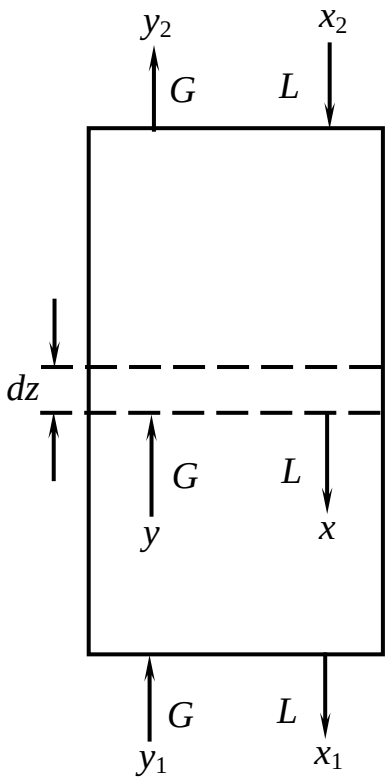



Рис. 2.2. Схема материального баланса насадочной колонны

Приравнивая скорость извлечения вещества из газа к скорости, с которой оно передается через газовую фазу к межфазовой поверхности:

$$-d(Gy) = -G' \frac{dy}{(1-y)^2} = k_Г ap \frac{y - y_i}{(1-y)_{ср.лог.}} dz, \qquad (2.52)$$

где $G$ – мольная скорость газового потока;

$G'$- мольная скорость инертного газа;

$k_Г$ – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

$a$ – межфазовая поверхность (удельная поверхность насадки);

$p$ – абсолютное давление;

$y_i$ – мольная концентрация вещества в газе на поверхности раздела фаз;

$(1-y)_{ср.лог.}$ – логарифмическое значение мольной доли инертного газа в потоке $(1-y)$ и на межфазовой поверхности $(1-y_i)$.

Высота слоя насадки z, необходимая для изменения концентрации в газе от $y_1$ на входе до $y_2$ на выходе, определяется выражением:

$$z = G' \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{ср.лог.} dy}{k_Г ap (1-y)^2 (y - y_i)} \qquad (2.53)$$

Это выражение следует использовать, когда коэффициент массоотдачи изменяется вследствие изменения скорости газа, обусловленного его растворением в жидкости, или когда имеют дело с чистым газом.

Значение $y_i$ зависит от состава жидкости и температуры.

В случае, если давление паров компонента над раствором имеет ощутимую величину, необходимо построить рабочую линию процесса, решая уравнения скорости и массопередачи материального баланса.

Общий вид уравнения материального баланса следующий:

$$-Gdy=Ldx, \qquad (2.54)$$

где $G$ – количество газа или пара;

$L$ – количество жидкости;

$y$ и $x$ – концентрации распределяемого компонента в газе (паре) и в жидкости.

Интегрирование уравнения (2.54) применительно к процессам абсорбции в заданных пределах концентраций (рис. 2.3), приводит к уравнению прямой, проходящей через две точки ($y_н$,$x_к$) и ($x_н$,$y_к$).

Линия равновесия проходит ниже рабочей линии, так как в процессе абсорбции содержание растворенного компонента в газе больше, чем его содержание в газе, приведенном в равновесное состояние с жидкостью.

Тангенс угла наклона рабочей линии представляет собой отношение L/G, называемое в технике абсорбции удельным расходом абсорбента. Чем больше удельный расход абсорбента, тем дальше рабочая линия отойдет от линии равновесия, тем больше будет разница в концентрациях $\Delta y=y- y_p$, т. е. тем больше будет движущая сила процесса. Одновременно будет увеличиваться и разность концентраций в жидкой фазе $\Delta x=x_p-x$, т.е. движущая сила процесса по жидкой фазе.

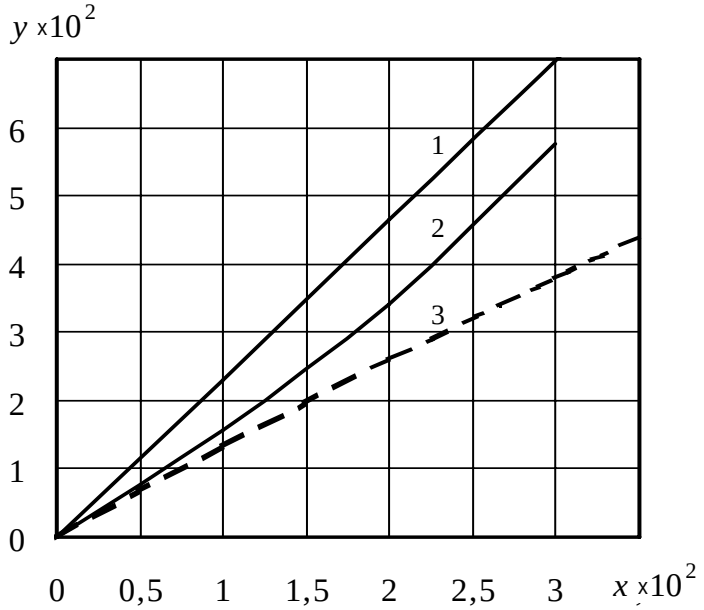



Рис. 2.3. Адсорбция ацетона

1 – рабочая линия; 2 – линия равновесия; 3 – касательная к линии равновесия в начале координат

Одновременное изменение данной концентрации до равновесной в газовой и жидкой фазе представляет собой так называемую теоретическую ступень контакта или теоретическую тарелку.

В пределах заданных концентраций, число таких у контактов или число теоретических тарелок может быть определено графическим построением или аналитическим путем.

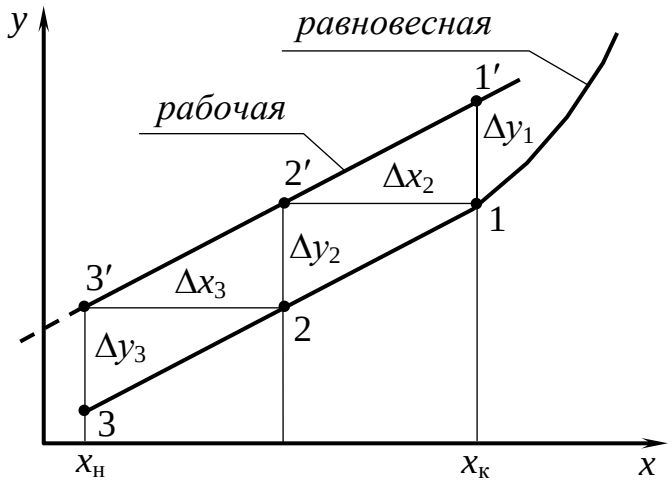


Рис. 2.3а

Графическое определение числа теоретических тарелок для процессов абсорбции представлено на рис. 2.3а

Начиная от заданной концентрации $y_н$, опускаем перпендикуляр на ось *x*-ов. Точка пересечения 1 с линией равновесия соответствует $x_к$. Из точки 1, соответствующей $x_к$., проводим горизонталь до пересечения с рабочей линией процесса. Из точки 2′ опускаем перпендикуляр до пересечения линии равновесия, получая вторую точку пересечения, отвечающую второму теоретическому контакту. Такое построение продолжаем, пока не достигнем заданных значений $y_н$ и $x_к$. Таким образом, число точек пересечения с линией равновесия дает число теоретических контактов. Из графика (рис. 2.3) следует, что число теоретических контактов в этом случае составляет величину, близкую к трем.

При увеличении удельного расхода абсорбента, рабочая линия будет отходить от равновесной, движущая сила процесса возрастает ($\Delta y$, $\Delta x$), а требуемое число теоретических тарелок уменьшается.

Если изменение скорости газа и мольной доли инертного компонента пренебрежительно малы, то из уравнения можно исключить (1-у) и $(1\text{-}y)_{ср.лог.}$.

### 2.4.4. Использование материального баланса для расчета движущей силы

При рассмотрении стационарного противоточного движения через выделенный элемент насадки высотой dz (рис. 2.3а), то материальный баланс можно найти по уравнению:

$$d(Gy) = \alpha(Lx) \tag{2.55}$$

или

$$G' \frac{dy}{(1-y)^2} = L' \frac{dx}{(1-x)^2}, \tag{2.56}$$

где $L$ – мольная массовая скорость жидкости;

$L'$- мольная массовая скорость инертной части жидкости;

$x$ – мольная концентрация жидкости.

Интегрируя дифференциальное уравнение рабочей линии (2.56), для верхней части насадки, получим уравнение рабочей линии:

$$G'\left(\frac{y}{1-y}-\frac{y_2}{1-y_2}\right)=L'\left(\frac{x}{1-x}-\frac{x_2}{1-x_2}\right) \qquad (2.57)$$

При малых мольных концентрациях у и $x$, общий мольный поток $G$ и $L$ будет почти постоянен и уравнение (2.57) примет вид:

$$G(y-y_2)=L(x-x_2) \qquad (2.58)$$

Уравнение (2.58) устанавливает соотношение между рабочими концентрациями газа и жидкости на любом уровне по высоте аппарата.

График этого уравнения в качестве типичного примера абсорбции, включающего и регенерацию растворителя, показан на рис. 2.3а.

Искривление линии равновесия происходит за счет тепла абсорбции. По данным графика может быть найдено значение интеграла в уравнении (2.53).

### 2.4.5. Массопередача между фазами

При переносе вещества из одной фазы в другую через межфазовую поверхность, сопротивление массопередаче в каждой из фаз вызывает градиент концентраций (рис. 2.4).

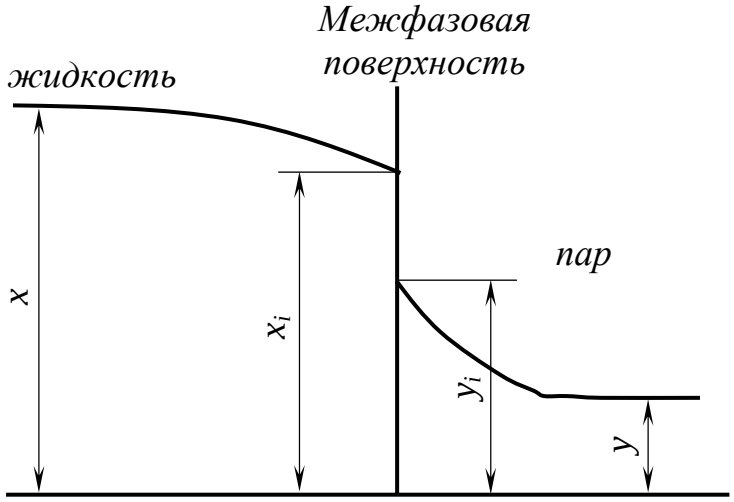



Рис. 2.4. Распределение концентраций
вблизи межфазовой поверхности

Концентрации диффундирующего вещества в области, непосредственно прилегающей к поверхности раздела фаз практически не равны, но обычно предполагают, что их соотношение определяется законом термодинамического равновесия.

Скорость массопередачи изменяется со временем и может быть выражена для ламинарного пограничного слоя с помощью уравнения Хигби:

$$k_{Ж} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D}{t}} \qquad (2.59)$$

где $k_{Ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, моль/(с·см$^2$ $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$);

$D$ – коэффициент диффузии, см$^2$/с;

$t$ – время контакта фаз.

Модель Хигби, учитывает прохождение потока через один насадочный элемент, в которой скорость пропорциональна разности концентраций в ядре потока и на поверхности раздела фаз.

Таким образом, получаем:

$$N_A = k_{Ж}(x - x_i) = k_{Г}(y_i - y), \qquad (2.60)$$

где $N_A$ – скорость массопередачи, кмоль/(ч·м$^2$);

$k_{Ж}$ и $k_{Г}$ – коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазе, кмоль/(ч·м$^2$· кмоль/ кмоль);

$x$ – мольная концентрация в массе жидкости;

$x_i$ – мольная концентрация в жидкости на межфазовой поверхности;

$y$ – мольная концентрация в массе газа;

$y_i$ – мольная концентрация в газе на межфазовой поверхности.

Уравнение (2.60) может быть использовано для определения концентраций на межфазовой поверхности, соответствующих любым значениям $x$ и $y$, при условии, что известно отношение коэффициентов $k_{Ж}/k_{Г}$:

$$\frac{y_i - y}{x - x_i} = \frac{k_{Ж}}{k_{Г}} = \frac{LH_{Г}}{GH_{Ж}}, \qquad (2.61)$$

где $L$ и $G$ – молярная и массовая скорость жидкости и газа соответственно, кмоль/(ч·м$^2$);

$H_{Ж}$ и $H_{Г}$ – высота единицы переноса, отнесенная к сопротивлению в жидкой и газовой фазе, м.

Уравнение (2.61) можно решать графически, построив график для равновесного состава газа и жидкости и нанеся на него точку, соответствующую концентрации в массе $x$ и у (рис. 2.5).

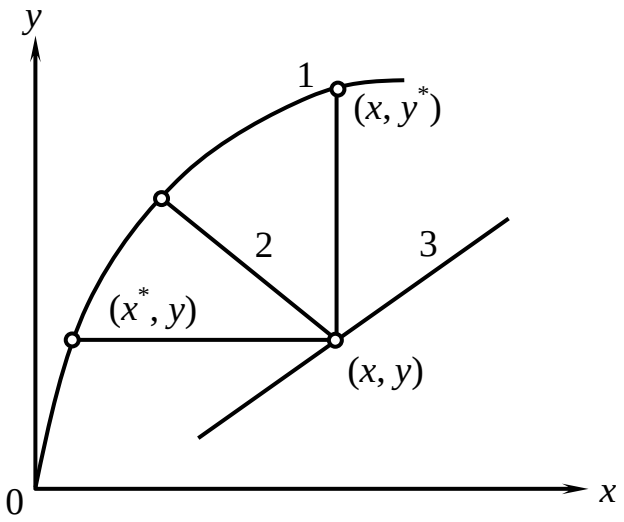



Рис. 2.5. Локальные равновесные концентрации для точки в противоточной колонне

1 – кривая равновесия $y = F(x)$; 2 – наклон $(-k_{гн}/k_г)$;
3 – рабочая линия

При расчете аппаратуры необходимо определить скорость массопередачи по известным величинам коэффициента массоотдачи и концентрации в массе.

Решая совместно уравнение: $j_M = j_Q \le \frac{t}{2}$ и уравнение равновесия $y_i=F(x_i)$, можно получить значения $y_i$ и $x_i$.

Тогда скорость массопередачи может быть рассчитана по уравнению (2.60). Здесь $j_M$ и $j_Q$ – факторы массопередачи и теплопередачи:

$$j_M = \frac{k_Г}{G}\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{2/3}; j_Q = \frac{\alpha}{C_p G}\left(\frac{C_p \mu}{\lambda}\right)^{2/3}, \qquad (2.62)$$

где $\lambda$ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·град),

$\mu$ - вязкость, Н·с/м$^2$·(Па·с);

$\alpha$ – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м$^2$·град);

$C_p$ – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/кг·град.

Если зависимость $y_i=F(x_i)$ представляет собой прямую линию, то скорость массопередачи пропорциональна разности между рабочей концентрацией в той же фазе, которая будет находиться в равновесии с содержанием этого компонента в другой фазе. Для газовой фазы эта разность равняется $y^*-y$, а для жидкой $x-x^*$. В этом случае нет необходимости определять состав фаз на поверхности раздела. Это положение подтверждается следующей зависимостью:

$$N_A=k_Г(y_i-y)=k_Ж(x-x_i)=k_Ж(y^*-y), \qquad (2.63)$$

где $k_Г$ – общий коэффициент массопередачи в газовой фазе;

$y^*$ - состав газовой фазы (мольная концентрация), равновесный с $x$ жидкой фазой в соответствии с уравнением (2.61):

$$\frac{1}{K_Г}=\frac{1}{k_Г}\left(\frac{y^*-y}{y_i-y}\right)=\frac{1}{k_Г}+\frac{1}{k_Г}\left(\frac{y^*-y_i}{y_i-y}\right)=\frac{1}{k_Г}+\frac{1}{k_Ж}\left(\frac{y^*-y_i}{x-x_i}\right) \qquad (2.64)$$

Если равновесная зависимость прямолинейна, то выражение в скобках представляет собой тангенс угла ее наклона *m*. Таким образом:

$$\frac{1}{K_Г}=\frac{1}{k_Г}+\frac{m}{k_Ж} \qquad (2.65)$$

Если размерность движущей силы, по которой установлен $k_Ж$, выразить через концентрацию в жидкой фазе в киломолях растворенного вещества на кубический метр растворителя, а размерность движущей силы для $k_Г$ - через парциальное давление в атмосферах, то уравнение (2.65) примет вид:

$$\frac{1}{K_Г}=\frac{1}{k_Г}+\frac{1}{m_C k_Ж}, \qquad (2.66)$$

где $m_C$ – модифицированная константа Генри, кмоль/(м$^2$·атм).

Когда равновесная зависимость непрямолинейна, нет логических оснований для использования коэффициента массопередачи.

В этом случае для определения скорости массопередачи необходимо рассчитывать концентрации на межфазовой поверхности по уравнению (2.63).

При расчете скорости массопередачи по общей разности концентраций, выраженной через состав жидкости $x^*$-$x$, связь коэффициента массопередачи $k_Ж$ с коэффициентом массоотдачи находится по формуле:

$$\frac{1}{K_Ж}=\frac{1}{k_Ж}+\frac{1}{mk_Г} \text{ или } \frac{1}{K_Ж}=\frac{1}{k_Ж}+\frac{m_C}{k_Г} \qquad (2.67)$$

Формулы (2.67) применяются, если равновесная линия прямая.

В большинстве насадочных или распылительных массообменных аппаратах истинную поверхность массопередачи определить невозможно. В этом случае скорость массообмена, полученную опытным путем, выражают через коэффициент массопередачи, отнесенный к единице объема аппарата, тогда уравнения (2.67) преобразуются к виду:

а) $$\frac{1}{K_Г a}=\frac{1}{k_Г a}+\frac{m}{k_Ж a} \text{ или } \frac{1}{K_Г a}=\frac{1}{k_Г a}+\frac{1}{m_C k_Ж a}$$

б) $$\frac{1}{K_Ж a}=\frac{1}{k_Ж a}+\frac{1}{mk_Г a} \text{ или } \frac{1}{K_Ж a}=\frac{1}{k_Ж a}+\frac{m_C}{k_Г a}$$

где *a* – межфазовая поверхность в единице объема аппарата.

Величина m изменяется в связи с широкими пределами растворимости газов в жидкостях. Это оказывает существенное влияние на выбор типа массообменной аппаратуры.

Например, если необходимо поглотить плохо растворимый газ, такой как кислород, водой, то при больших $m=(y^*-y_i)/(x-x_i)$ значительно возрастает доля сопротивления жидкой фазы в общем сопротивлении в распылительной

колонне, где даже слабое перемешивание жидкости приводит к низким значениям коэффициента массоотдачи $k_{Ж.}$

Различные по растворимости газы абсорбируются в разных условиях, поэтому влияние растворимости на общее сопротивление можно компенсировать изменением скорости потоков.

Контрольные вопросы:

1. Что называется абсорбцией? Когда применяется процесс абсорбции?
2. В чем состоит сущность переноса вещества между фазами?
3. Что понимается под движущей силой массообмена абсорбцией?
4. От каких факторов зависит скорость массопередачи?
5. Какими способами осуществляется контакт жидкости и газа?
6. Сущность модели Хигби для определения скорости массопередачи
7. Что называется равновесным соотношением в системе газ – жидкость?
8. Какими параметрами определяется равновесное распределение между двумя фазами (газ-жидкость)?
9. Что называется идеальными системами?
10. Сформулируйте закон Рауля.
11. Сформулируйте закон Дальтона.
12. Дайте характеристику неидеальным системам.
13. Что такое коэффициент активности, и в каких процессах он применяется?

# *2.5. Жидкостная экстракция*

## 2.5.1. Сущность и основные понятия и определения

Процессы разделения, в которых две взаимно нерастворимые или частично растворимые друг в друге фазы приводятся в контакт для перехода одного или более компонентов из одной фазы в другую, представляют собой экстракцию в системе жидкость-жидкость или, в более широком смысле слова, - экстракцию избирательными растворителями.

Процессы экстракции являются преимущественно физическими, так как подлежащие переносу из фазы в фазу вещества извлекаются обычно без химических превращений.

Вместе с тем физические равновесные соотношения в значительной мере зависят от химических характеристик растворенных веществ и избирательных растворителей (экстрагентов).

Применение экстрагента, который ближе по своей химической природе к одному из компонентов смеси, приводит к повышению концентрации этого компонента в фазе экстракта.

Экстракция избирательными растворителями проводится различными способами. В простейшем случае к жидкой смеси (исходному раствору) добавляют один экстрагент, что приводит к образованию второй жидкой фазы.

Иногда добавляют два взаимно нерастворимых экстрагента, чтобы компоненты исходного раствора распределялись между двумя жидкими фазами. В водную фазу желательно добавлять соль для повышения активности распределяемого компонента. Это способствует его переходу в неводную фазу,

в которой данная соль не растворяется. Можно изменять pH водной среды, содержащей кислые или щелочные растворенные вещества, чтобы уменьшить ионизацию некоторых из них и обеспечить их концентрирование в неводной фазе экстрагента.

Для получения наиболее благоприятного равновесного соотношения на каждой ступени экстракции изменяют температуру контролируемых фаз.

Простое выщелачивание растворимого компонента из инертного твердого вещества можно рассматривать как специальный случай жидкостной экстракции. Многие расчетные методы для систем жидкость-жидкость применимы и для систем жидкость-твердое тело.

Для увеличения интенсивности процесса массопередачи, в любом случае необходимо проводить фазы экстрагента и исходного раствора в тесный контакт.

Когда система приближается к равновесию, производится механическое разделение фаз.

После этого, желательно подвергнуть каждую из фаз дальнейшей обработке, например, в противоточном процессе. Экстрагент регенерируют для повторного использования, после выделения конечных продуктов в чистом виде.

Этот процесс связан с проведением дистилляции.

На рис. 2.6 показана простейшая схема экстракции, где экстрактор работает совместно с двумя дистилляционными установками.

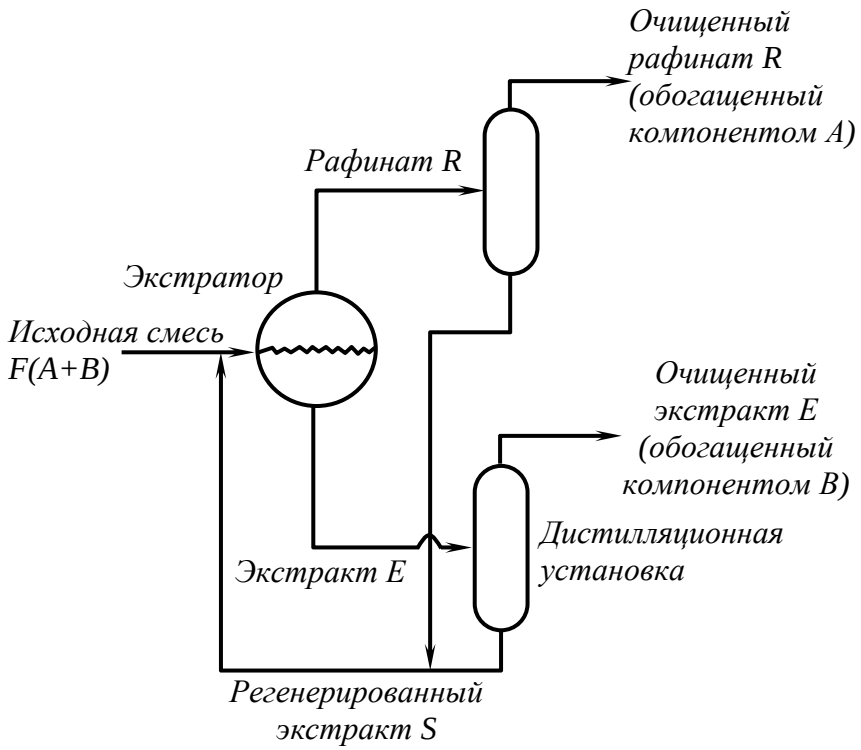



Рис. 2.6. Упрощенная схема процесса экстракции в системе жидкость–жидкость с регенерацией экстрагента

Схема позволяет проводить процесс непрерывно, получая в достаточно чистом виде легколетучие компоненты *A* и *B*.

Из экстрактора удалятся два потока.

Фаза, состоящая в основном из экстрагента (избирательного растворителя) называется фазой экстракта, а очищенный конечный продукт – очищенным экстрактом. Фаза, подвергшаяся обработке избирательным растворителем, называется фазой рафината. Рафинатом или экстрактом может быть любая из фаз.

Коэффициентом распределения в процессах экстракции называется отношение весовой или молярной доли распределенного компонента *C* в фазе, богатой *A* ($x_{Ca}$), т.е.

$$K = \frac{x_{(CB)}}{x_{(Ca)}} = const\,, \qquad (2.68)$$

где *K* – коэффициент распределения, величина большая единицы.

Соотношение (2.68) обычно хорошо оправдывается для малых концентраций распределяемого вещества и когда отсутствует диссоциация или ассоциация молекул распределяемого вещества в фазах.

В общем случае хорошо применимым является соотношение:

$$K = \frac{x_{CB}^{m}}{x_{Ca}}, \qquad (2.69))$$

где $m>1$ в общем случае величина переменная.

Графики, характеризующие величину коэффициента распределения, представлены на рис 2.7.

Так как $C$ больше растворим в $B$, чем в $A$, то точки левой ветви пограничной кривой треугольной диаграммы дают значение $x_{CA}$, а точки правой части ветви – значение $x_{CB}$, точка перегиба $Q$ лежит на диагонали прямоугольной диаграммы и ей соответствует равенство $x_{CB}= x_{CA}$.

При малых концентрациях, близко к началу координат, кривая распределения приближается к прямой (линейный закон распределения), что находится в соответствии с равенством (2.68).

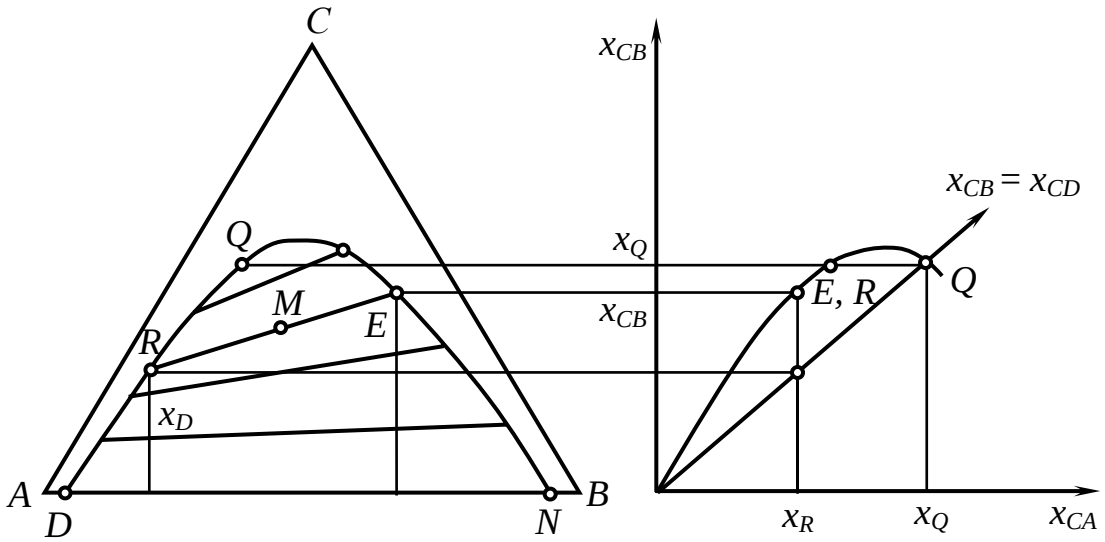



Рис. 2.7. Построение прямоугольной диаграммы из треугольной

Типичная треугольная фазовая диаграмма с изображением процесса представлена на рис. 2.8. Диаграмма (рис. 2.7) для жидкой смеси типа I, для которой область взаимной нерастворимости компонентов примыкает только к одной стороне треугольника.

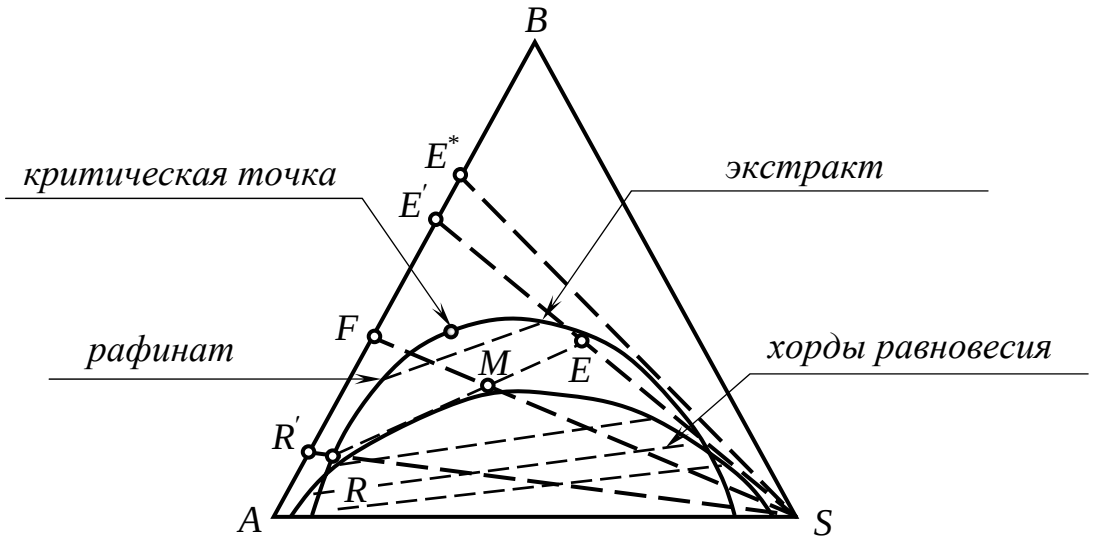



Рис. 2.8. Треугольная фазовая диаграмма

Экстрагент *S* настолько близок химически компоненту *B*, что смеси *B* и *S* полностью взаимно растворимы. Химическая природа экстрагента *S* и компонента *A* различна, в результате чего бинарные смеси *A* и *S* разделяются на две жидкие фазы.

Добавление компонента *B* к подобным смесям способствует повышению растворимости *A* в *S* и наоборот. В критической точке обе фазы превращаются в одну. Состав слоев экстракта лежат справа от критической точки. Составы слоев рафината – слева от критической точки. Линия *RE* представляет собой хорду равновесия, которая соединяет составы рафината и экстракта, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом.

Физическая смесь *M* исходного раствора и экстрагента расслаивается на фазы *R* и *E*.

После удаления экстрагента из последних получают фазы $R'$ и $E'$.

Рассмотренный процесс чаще включает многократное проточное смещение и разделение фаз, чем единичные контакты и сепарацию, показанные на диаграмме.

На рис 2.8 видно, что концентрация компонента *B* в очищенном экстракте ограничена вследствие замыкания области существования двух фаз в критической точке. Наиболее концентрированный экстракт, который может быть получен в данном случае, соответствует точке $E^*$.

Избирательный растворитель сообщает противоположные термодинамические свойства молекулам растворенного вещества в фазах экстракта и рафината.

Для облегчения сепарации желательно наличие существенной разности плотности фаз и большое межфазовое натяжение.

В экстракторе любая из фаз может диспергироваться в другую, как показано на рис 2.9.

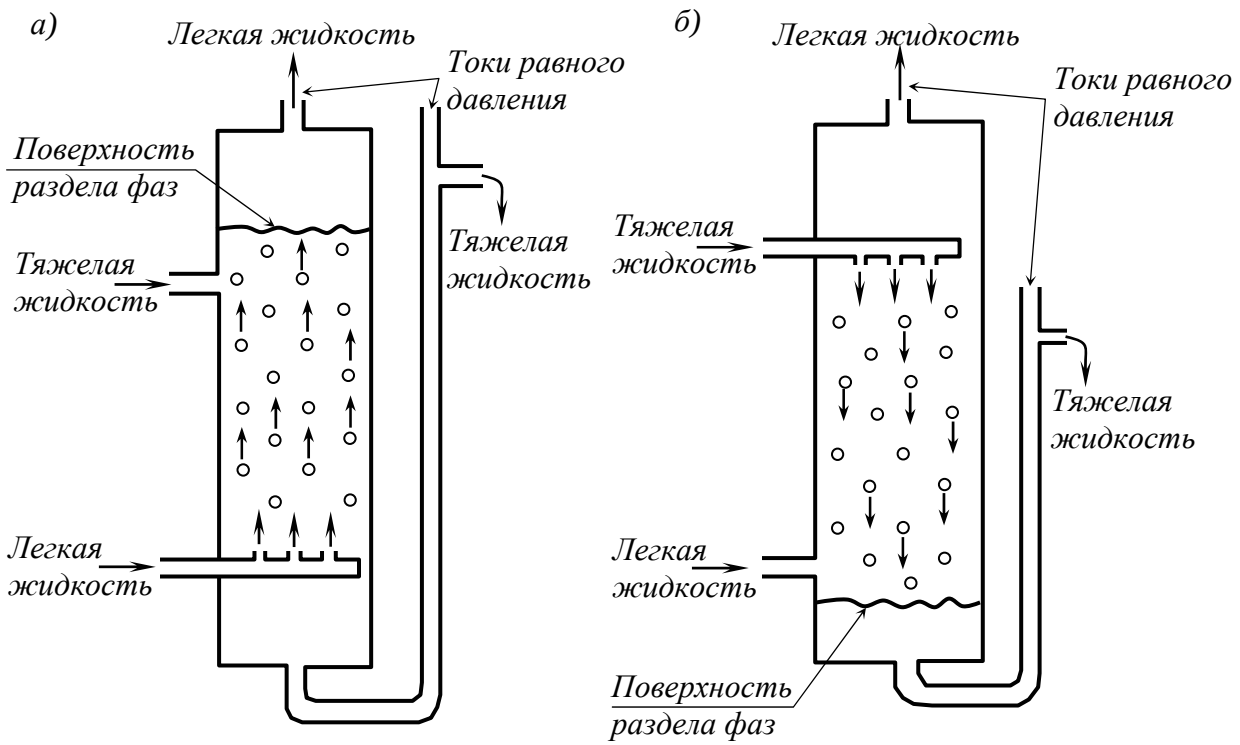



Рис. 2.9. Расположение поверхности раздела фаз в распылительных экстракторах

*а* – легкая жидкость диспергируется в тяжелой;
*б* – тяжелая жидкость диспергируется в легкой

Экстрактор представляет собой, по существу, одно из колен двухжидкостного манометра, работающего так, чтобы поверхность раздела между фазами поддерживалась в верхней или нижней части рабочего объема аппарата.

Если точка перелива (гидравлический затвор) расположена высоко, то столбы жидкости в аппарате и переливе балансируются, когда поверхность раздела фаз находится у верха аппарата (рис. 2.9а). При более низком расположении точки перелива поверхность раздела фаз поддерживается вблизи днища аппарата (рис. 2.9б).

В первом случае, при высокой точке перелива, более легкая фаза диспергируется в более тяжелой, причем последняя является сплошной.

Во втором случае, показано диспергирование более тяжелой фазы в легкой (сплошной).

Коэффициент массопередачи и скорость захлебывания в противоточном экстракторе зависит от того, какая из фаз (легкая или тяжелая) является сплошной.

При прочих равных условиях обычно лучше диспергировать фазу с большей объемной скоростью, чтобы обеспечить большую величину поверхности контакта фаз.

Проектирование аппаратуры для процессов жидкостной экстракции основывается на законах равновесия фаз, уравнениях скоростей массопередачи

и материальных балансов, а также на закономерностях, описывающих производительность оборудования.

## *2.5.2. Методы экстракции*

Для проведения жидкостной экстракции применимы любые принципиальные схемы, возможные при осуществлении других массообменных процессов.

В промышленных экстракционных процессах наиболее часто используются многоступенчатые противоточные экстракторы в батарее смесителей и отстойников или тарельчатой колонне и др.

Простейшим и наиболее широко применяемым в лабораторных условиях является *одноступенчатая экстракция* (рис. 2.10).

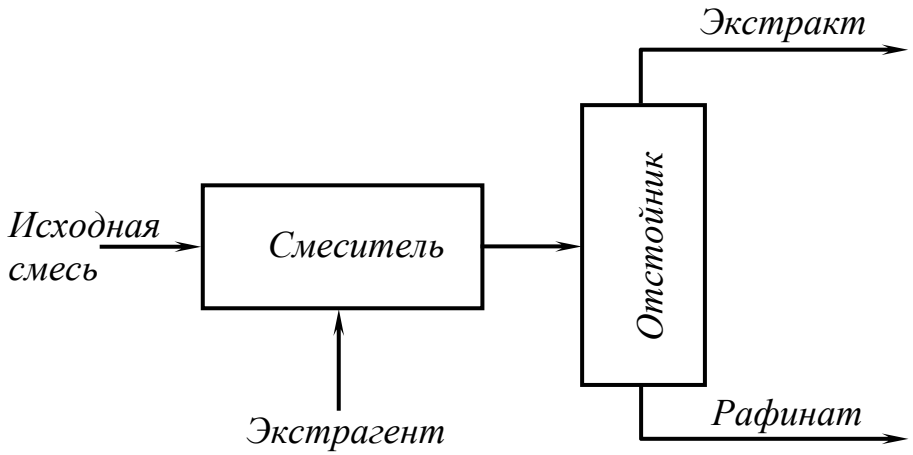



Рис. 2.10. Одноступенчатая экстракция

Этот метод наименее эффективен и редко применяется в промышленном масштабе.

В данном процессе всегда устанавливается состояние очень близкое к равновесному.

Поэтому количество экстрагируемого вещества фиксировано равновесными состояниями и количеством использованного экстрагента.

При однократной экстракции степень разделения компонентов исходного раствора относительно низка. Процесс проводится периодически или непрерывным способом.

Многоступенчатая экстракция в перекрестном токе представлена на рис. 2.11.

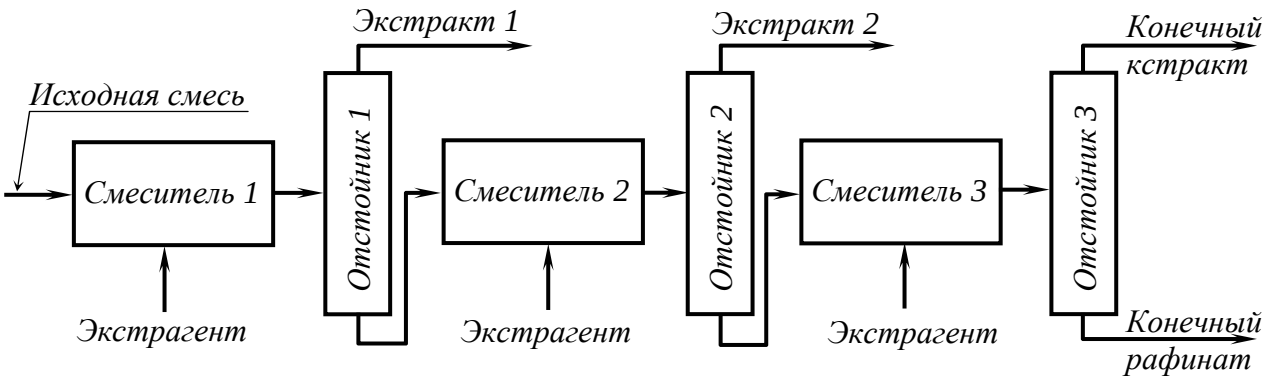



Рис. 2.11. Многоступенчатая экстракция
(прямоток или перекрестный ток)

Общее количество экстрагента делится на несколько частей. Исходный раствор обрабатывается этими частями свежего экстрагента в нескольких последовательно соединенных ступенях.

Степень извлечения зависит от распределения экстрагента по ступеням. При постоянном коэффициенте распределения наилучшие результаты достигаются в случае равномерного распределения экстрагента по ступеням.

Этот метод может применяться как в периодическом процессе, так и процессе, проводимом в единичном смесителе-отстойнике, или в непрерывном процессе при использовании ряда смесителей-отстойников, последовательно соединенных друг с другом.

Непрерывная противоточная многоступенчатая экстракция представлена на рис. 2.12.

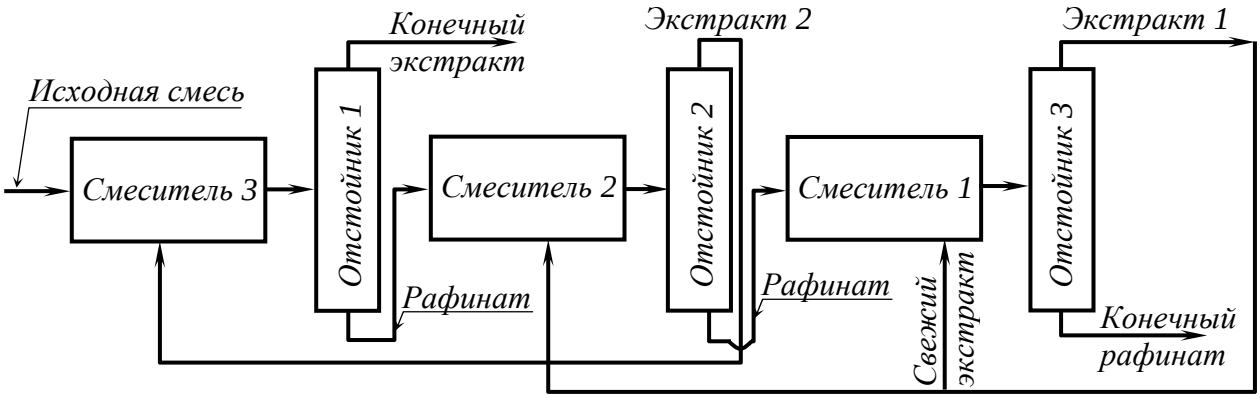



Рис. 2.12. Противоточная многоступенчатая экстракция

Противоточная многоступенчатая экстракция (рис. 2.12) аналогична процессу разделения в тарельчатой дистилляционной колонне. Экстракт и рафинат движутся непрерывно через систему, противотоком друг к другу.

При этом может быть использовано любое число ступеней (обычно 3-6). При заданном количестве экстрагента и одинаковом числе ступеней эффективность такого процесса выше эффективности многоступенчатой экстракции в перекрестном токе (рис. 2.11).

Непрерывная противоточная дифференциальная экстракция представлена на рис. 2.13.

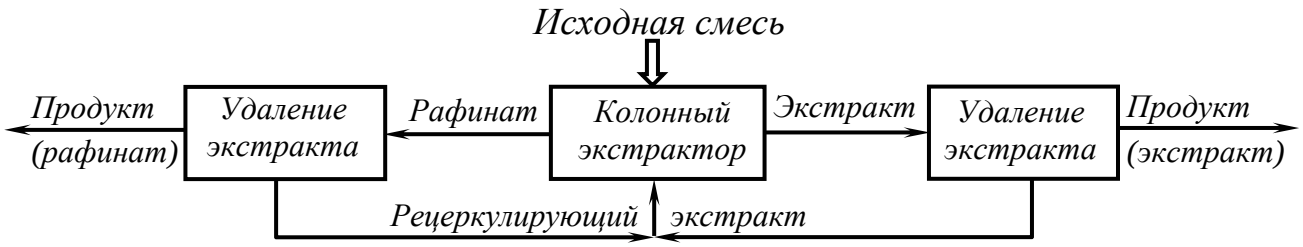



Рис. 2.13. Непрерывная противоточная экстракция с регенерацией экстрагента из экстракта

При дифференциальном методе экстракции одна из фаз распределяется (диспергируется) в другой фазе (сплошной), через которую она непрерывно движется в условиях противотока. Диспергироваться может экстрагент или исходный раствор. Процесс можно проводить в насадочной или распылительной колонне.

При наступлении равновесия в системе теоретически достигается максимальная эффективность процесса.

Непрерывная противоточная экстракция с флегмой (рис. 2.14)

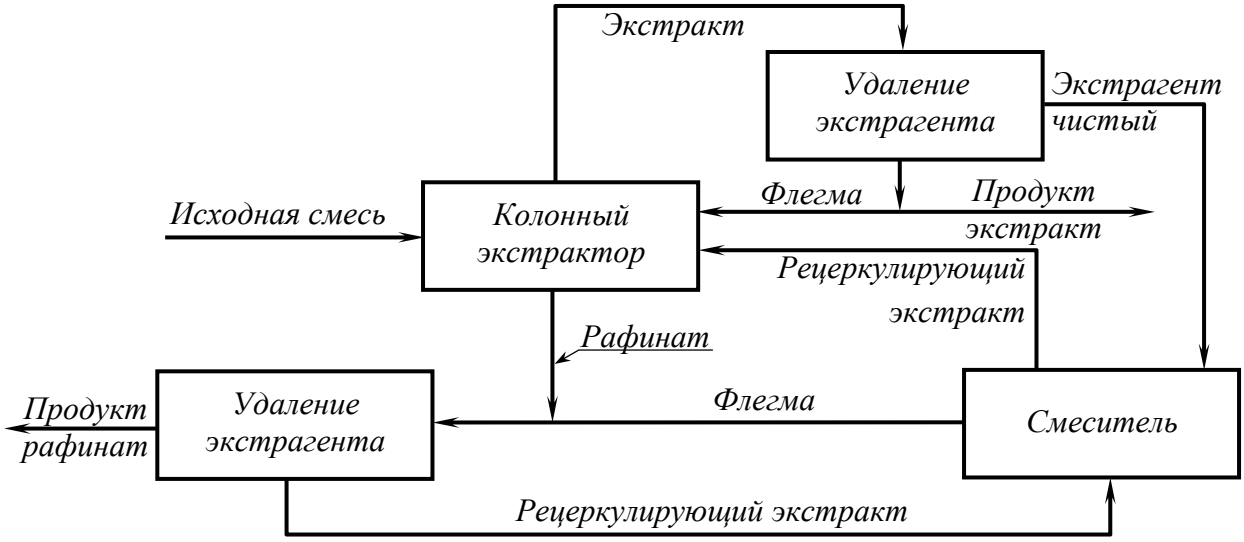



Рис. 2.14. Непрерывная противоточная экстракция с флегмой (частичным возвратом экстракта и рафината)

Если один из компонентов исходного раствора частично растворим в экстрагенте, то с помощью противоточной экстракции нельзя полностью разделить этот раствор на компоненты.

Принцип орошения флегмой в процессах экстракции и дистилляции аналогичен: конечный экстракт при использовании флегмы может находиться в равновесии с рафинатом (или с экстрактом, из которого удалена часть экстрагента). Обычно применение флегмы в процессах экстракции связано с ограничениями, которые отсутствуют в процессах дистилляции.

Возврат флегмы не должен приводить к полной взаимной растворимости компонентов на любом из концов системы, т.е. состав смесей жидкостей должен соответствовать двухфазной области. Плотность флегмы должна отличаться от плотности экстракта (или рафината).

Даже при наличии флегмы конечные экстракт и рафинат теоретически не могут содержать соответствующих чистых компонентов исходного раствора, за исключением того случая, когда экстракт ограничено смешивается с обоими компонентами исходной смеси (рис. 2.11) Если экстрагент полностью смешивается с экстрагируемым компонентом (рис.2.10), то растворитель, входящий в состав исходного раствора, теоретически может быть выделен абсолютно чистым, но конечный экстракт всегда будет представлять собой смесь двух компонентов.

Использование флегмы для более глубокого разделения исходного раствора на экстракт и рафинат требует применения больших количеств экстрагента, но позволяет достичь высокой степени разделения даже с мало селективными экстрагентами.

При возврате части рафината степень извлечения экстрагируемого вещества увеличивается даже в том случае, если экстрагент более селективен по отношению к растворителю, входящему в состав исходного раствора.

Если на экстракцию подается водный раствор, а экстрагент селективен по отношению к воде, то растворенное вещество может быть полностью извлечено при использовании экстрагента, предварительно насыщенного водой. Вода при этом является отходом. Получаемый в этом процессе экстракт является, естественно, более разбавленным, чем исходный раствор. Это соответствует использованию для экстракции флегмы рафината. Возможность применения флегмы должна быть определена применительно к конкретной экстракционной системе по имеющимся для нее равновесным данным.

## 2.6. Процессы перегонки. Дистилляция и ректификация

### 2.6.1. Основные понятия и определения

Процесс разделения компонентов жидкой смеси путем его частичного испарения и раздельного удаления пара и остатка, называется дистилляцией. Более летучие компоненты исходной смеси при этом имеют повышенную концентрацию в паре, а менее летучие – повышенную концентрацию в жидком остатке. Полнота разделения зависит от некоторых свойств компонентов и от способа проведения дистилляции.

В общем понятие «дистилляция» применяется к процессам испарения, при которых образующиеся пары обычно выделяются путем конденсации. Термин «выпаривание», как правило, обозначает удаление воды из водных растворов нелетучих веществ путем испарения. Образующиеся при этом пары не улавливаются.

*Ректификация* представляет собой многократную дистилляцию, проводимую таким образом, что пар непрерывно и в противотоке вступает в соприкосновение со сконденсированной порцией пара.

При затрате того же количества тепла этот процесс обеспечивает большее обогащение пара летучими компонентами, чем это можно достигнуть при однократной дистилляции.

Конденсат, возвращаемый в колонну и взаимодействующий (при противоточном движении) с парами, называется флегмой.

Фракционная дистилляция является синонимом ректификации. Этот термин обычно применяется в нефтяной промышленности.

Установки, в которых пары из куба по пути в конденсатор встречают поток жидкости, возвращаемый в качестве флегмы, называются ректификационными колоннами.

Питание ректификационной колонны подается обычно в среднюю часть. Часть расположенная выше ввода питания называется ректификационной, а ниже – отгонной секцией. Колонна, в которой исходная жидкость подается в верхнюю часть, называется отгонной. В таких аппаратах часть сконденсированных паров не возвращаются в качестве флегмы.

## 2.6.2. Простая периодическая дистилляция

При простой дистилляции определенное количество исходной смеси загружается в перегонный куб, в котором нагревается до кипения. Пары, при этом непрерывно удаляются, конденсируются и собираются до тех пор, пока их средний состав не будет соответствовать заданному. Если в любой момент времени в течение процесса дистилляции общее число молей жидкости в перегонном кубе (испарение) равно S, мольная доля летучего компонента в жидкости равна *x*, а в паре y, то можно написать следующее уравнение материального баланса:

$$y(-dS) = -d(Sx) = -Sdx - xdS \qquad (2.70)$$

В результате преобразования и интегрирования получим:

$$\ell n \frac{S_1}{S_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x} \qquad (2.71)$$

Если принять, что в перегонном кубе достигается равновесие между жидкостью и паром, то правая часть уравнения (2.71) может быть определена графическим построением отношения $1/(y - x)$ в зависимости от $x$ и измерением площади под кривой в пределах от $x_1$ и $x_2$.

Если относительная летучесть $\alpha$ постоянна и смесь, подлежащая дистилляции, состоит только из двух компонентов, то после подстановки зависимости для паровой фракции:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 - (\alpha - 1)x_1}$$

в правую часть уравнения (9.70), после интегрирования, получим:

$$\ell n \frac{S_1}{S_2} = \frac{1}{\alpha - 1}\left( \ell n \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ell n \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right) \qquad (2.72)$$

Для многокомпонентной смеси, характеризующейся постоянными значениями относительной летучести компонента $\alpha$, имеем:

$$\frac{-dS_A}{-dS_B} = \frac{y_a}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}, \qquad (2.73)$$

что после интегрирования дает:

$$\ell n \frac{S_{A_1}}{S_{A_2}} = \frac{y_a}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}, \qquad (2.74)$$

где $S_{A1,}$ $S_{A2}$ – число молей компонента *A*, присутствующее в перегонном кубе до и после проведения периодической дистилляции;

**$S_{B1}$, $S_{B2}$ - число молей компонента *B* в кубе до и после дистилляции.**

## 2.6.3. Простая непрерывная дистилляция

При непрерывной дистилляции исходная смесь подается в перегонный куб или испаритель. Пары непрерывно удаляются, а жидкость отбирается из куба с такой скоростью, чтобы уровень ее в кубе оставался постоянным.

При применении «трубчатого куба», в котором исходная смесь перекачивается насосом через длинные трубы, обогреваемые снаружи, парожидкостная смесь поступает в испарительную камеру, откуда отбираются порции пара и жидкости непрерывно. Этот процесс называется непрерывным равновесным испарением или равновесным однократным испарением.

При непрерывной дистилляции расчеты удобно выполнить путем комбинирования уравнения материального баланса и равновесных зависимостей.

Пусть *F*-число молей питания, поступающего в единицу времени в перегонный куб или испарительную камеру, *V* и *L* – числа молей пара и жидкости, выходящих в единицу времени из перегонного куба или испарительной камеры, а $z_F$, *y* и *x* – соответствующие составы, выраженные в мольных долях.

Тогда

$$F=V+L \qquad (2.75)$$

а для любого компонента:

$$F_{ZF}=(V+L)_{ZF}=V_y+L_x \qquad (2.76)$$

Используя к-факторы (равновесные соотношения, к=$y_1/x_1$) для выражения зависимости между у и х и подставляя в уравнение (2.76) *y/x*, вместо *x*, получаем:

$$y = \frac{\left[1+(L/V)\right]Z_F}{1+(L/KV)} \qquad (2.77)$$

Обозначая через $f, \upsilon, \ell$ количество молей компонентов в единицу времени в исходной смеси, паре и кубовом остатке соответственно и подставляя $\upsilon/V$ вместо у в уравнение (2.77) получаем:

$$\upsilon = \frac{(V+L)_{zF}}{1+(L/KV)} = \frac{f}{1+(L/KV)} \qquad (2.78)$$

и аналогично

$$\ell = \frac{f}{1+(KV/L)} \qquad (2.79)$$

Рассмотренные методы расчета часто применяются для тех процессов дистилляции, в которых участвуют легкие углеводороды.

Для более высококипящих фракций или сырой нефти такие расчеты проводить нецелесообразно.

*Пример* Рассмотрим пример простой непрерывной дистилляции 100 моль/ч исходной смеси, содержащей 30 моль % гексана, 20 моль % гентана, 50 моль % октана при $p_{абс}$=0,7 ат. Количество непрерывно испаряющейся исходной смеси равно 40 %. Рассчитать составы потоков пара и жидкого продукта и их температуры, принимая, что потоки уходят из перегонного куба (испарительной камеры) при равновесных условиях. Чтобы решить эту задачу, из соответствующих литературных источников и рассчитываем значения $\upsilon$ и $\ell$ по уравнениям (2.78) и(2.79). Проверяем, получится при принятой температуре $V/F = \sum\upsilon/\sum f = 0,40$.

| компонент | z | $K_{88,8}{}^0$,C | $\upsilon$ | y | $\ell$ | x |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Гексан | 30 | 2,56 | 18,9 | 0,473 | 11,1 | 0,185 |
| Гептан | 20 | 1,12 | 8,6 | 0,215 | 11,4 | 0,190 |
| Октан | 50 | 0,50 | 12,5 | 0,312 | 37,5 | 0,625 |
| | | | $\sum\upsilon = 40$ | | $\sum\ell = 60$ | |

Так как $\sum\upsilon/\sum f = 40/100 = 0,40$, то принятая температура $88,8^0$C является истинной.

## 2.6.4. Уравнения рабочих линий ректификационной колонны

На рис. 2.15 представлены материальные потоки в ректификационной колонне непрерывного действия:

$G_f$, $G_p$, $G_w$ и $\Phi$ – количество исходной смеси, дистиллята, кубовой жидкости и жидкости, возвращаемой в колонну (флегма) в кг·моль⁄час.

$x_f$, $x_p$ и $x_w$ – состав по летучему исходной смеси, дистиллята и кубовой жидкости в молярных долях.

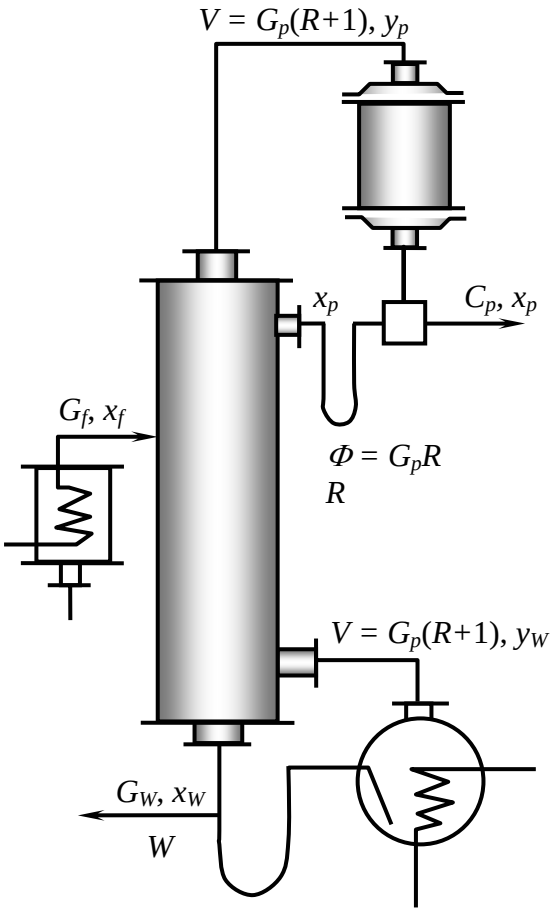



Рис. 2.15. материальные потоки в ректификационной колонне

Основные допущения:

1. Через любое сечение колонны проходит одно и тоже количество пара в единицу времени, а разделяемые компоненты обладают близкими теплотами испарения.
2. Жидкостные потоки, поступающие в колонну (исходная смесь и флегма), имеют температуру, равную их температуре кипения.
3. Разбавление смеси острым паром не происходит.
4. В дефлегматоре (конденсаторе) не происходит разделения исходной смеси и флегмы, т.е. состав жидкости, возвращаемой из дефлегматора в колонну на верхнюю тарелку, равен составу пара, поднимающегося с этой тарелки в дефлегматор.
5. Состав жидкости, стекающей с последней, нижней тарелки колонны, равен составу пара, поднимающегося из кипятильника или куба колонны на эту тарелку, т. е. принимается, что куб не производит разделяющего действия.

В действительности в куб стекает жидкость и получаемый из нее пар. Это допущение позволяет иметь в запасе одну теоретическую тарелку.

С учетом допущений 4 и 5 имеет место равенство:

$$x_p = y_p;\ x_w = y_w,$$

где $y_p$ и $y_w$ – составы пара по летучему компоненту, поднимающемуся с верхней тарелки колонны и из кипятильника.

Введем безразмерные величины:

- число питания - $F = \frac{G_f}{G_p}$;
- кубовое число - $W = \frac{G_W}{G_p}$;
- флегмовое число - $R = \frac{\Phi}{G_p}$.

Здесь базовой величиной является количество дистиллята $G_p$.

В общем виде уравнение материального баланса имеет вид:

$$Gdy = -Ldx \qquad (2.80)$$

Выразим величины $G$ и $L$, учитывая, что количество пара, поднимающегося по колонне $\upsilon$ после дефлегматора, дает жидкость на орошение верхней части колонны $\Phi$ и дистиллята $G_p$:

$$\upsilon = \Phi + G_p \qquad (2.81)$$

Вводя безразмерные отношения, получим:

$$\frac{\upsilon}{G_p} = G = R + 1 \qquad (2.82)$$

Количество жидкости, стекающей в верхней части колонны (флегма), равно $\Phi$ или в виде безразмерного отношения:

$$\frac{\Phi}{G_p} = R \qquad (2.83)$$

Таким образом, уравнение (2.80) принимает вид:

$$(R+1)dy = -Rdx \qquad (2.84)$$

Проинтегрируем уравнение (2.84), вынося за знак интеграла величины $(R+1)$ и $R$, учитывая, что в колонне непрерывного действия количество пара и количество жидкости остается неизменным:

$$(R+1)\int_y^{y_P} dy = -R\int_x^{x_P} dx \qquad (2.85)$$

откуда получаем:

$$(R+1)(y_P - y) = R(x_P - x) \qquad (2.86)$$

Учитывая, что $x_p$=$y_p$, преобразуем (9.86) к виду:

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} \qquad (2.87)$$

Уравнение (2.87) устанавливает связь между составом пара и составом жидкости в любом сечении верхней части колонны при заданных значениях орошения (флегмового числа $R$) и состава дистиллята ($x_P$). Это уравнение

является уравнением рабочей линии верхней части ректификационной колонны.

Уравнение рабочей линии нижней части колонны отличается тем, что в нижней части колонны, которая начинается после питающей тарелки, количество стекающей жидкости по сравнению с верхней колонной возрастает на величину питания

$$(R+1)\int_{y_W}^{y} dy = -R\int_{x}^{x_W} dx \qquad (2.88)$$

Откуда $(R+1)(y-y_w)=(R+F)(x-x_w)$ (2.89)

Учитывая, что $x_w=y_w$ и F=(W+1), после преобразований (2.89), находим y:

$$y = \frac{R+F}{R+1}x - W\frac{x_W}{R+1} \qquad (2.90)$$

Так как для колонны непрерывного действия остаются постоянными величины:

$$\frac{R}{R+1}=A;\frac{x_P}{R+1}=B;\frac{R+F}{R+1}=A_1;W\frac{x_W}{R+1}=B_1,$$

то уравнения (2.86) и (2.89) есть уравнения прямых линий:

$$y=Ax+B \qquad (2.91)$$

$$y=A_1x+B_1 \qquad (2.92)$$

На рис 2.16 представлены кривая равновесия для процесса ректификации в координатах y-$x$ и рабочие линии верхней и нижней частей колонны, которые пересекаются в точке, отвечающей составу исходной смеси (питающей тарелки) $x_f$ .

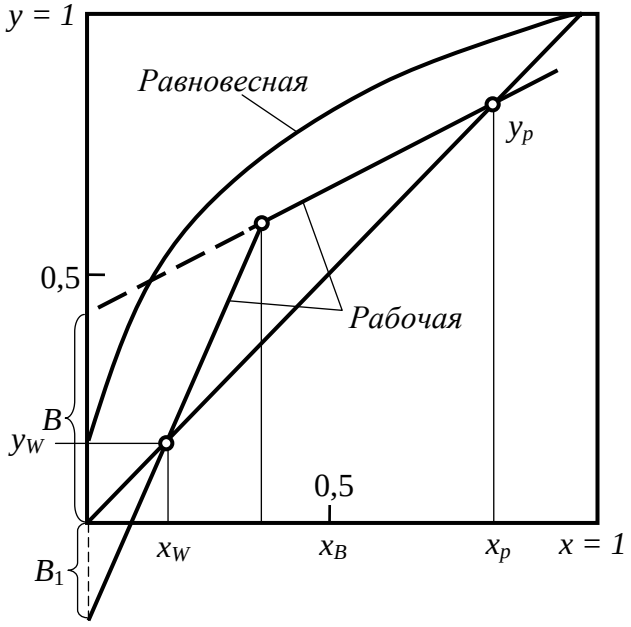



Рис. 2.16. Рабочая и равновесная линии в процессе ректификации

Верхняя рабочая линия начинается в точке $x_P=y_P$, лежащей на диагонали и отсекает на оси ординат отрезок:

$$B = \frac{x_P}{R+1},$$

имея тангенс наклона, равный:

$$A = \frac{R}{R+1}$$

Нижняя рабочая линия пересекается с верхней рабочей линией и диагональю в точке $x_W = y_W$ и отсекает на оси ординат отрезок

$$B_1 = \frac{W}{R+1} x$$

Очевидно, что неопределенным остается значение ординаты, отвечающей составу $x_f$ . Выбор этого значения является определяющим для расчета процесса ректификации.

Возможны два крайних положения точки пересечения рабочих линий:

- точка пересечения лежит на диагонали;
- точка пересечения лежит на кривой равновесия.

В первом случае угол наклона рабочей линии, совпадающий с диагональю, составит $45^0$, а $tg45^0=1$. Это соотношение может быть удовлетворено только при условии:

$$\lim_{R\to\infty} \frac{R}{R+1} = 1 \qquad (2.93)$$

Следовательно, флегмовое число $R=\infty$.

Это практически означает, что весь конденсируемый в дефлегматоре пар полностью возвращается в виде жидкости на орошение в колонну, колонна работает «на себя» и дистиллят не отбирается.

Движущая сила процесса при этом, если ее выразить как разность рабочих и равновесных концентраций ($\Delta y=y^*-y$ и $\Delta x=x-x^*$), будет максимальной, ступени изменений концентраций будут велики, а число ступеней будет минимальным.

Минимальное число ступеней можно найти путем совместного решения уравнения Рауля и рабочей линии, если равновесная кривая описывается уравнением Рауля.

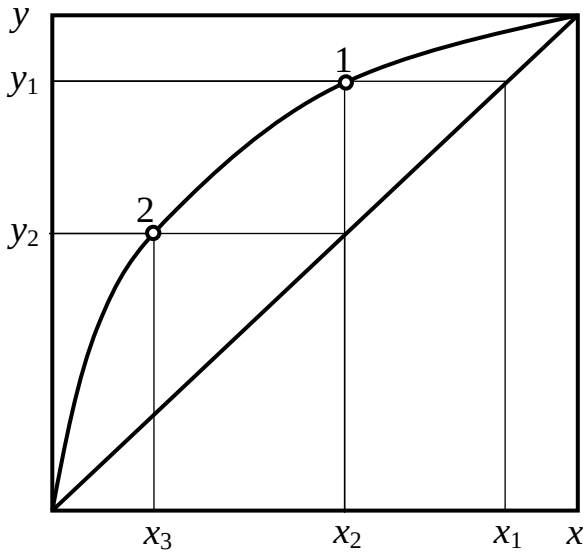



Рис. 2.17. К выводу уравнения Фенске

Для точки, лежащей на линии равновесия (рис. 2.17), имеем:

$$\frac{y_1}{1-y_1}=\alpha\frac{x_2}{1-x_2} \tag{2.94}$$

Для точки, лежащей на рабочей линии:

$$y_1=x_1 \tag{2.95}$$

Совместное решение уравнений (2.93) и (2.94) дает:

$$\frac{x_1}{1-x_1}=\alpha\frac{x_2}{1-x_2} \tag{2.96}$$

Аналогично получим для второй точки:

$$\frac{y_2}{1-y_2}=\alpha\frac{x_3}{1-x_3}$$

$$\text{или } \frac{x_2}{1-x_2}=\alpha\frac{x_3}{1-x_3},$$

но согласно уравнению (2.96), имеем:

$$\frac{x_2}{1-x_2}=\frac{1}{\alpha}\frac{x_1}{1-x_1}$$

тогда

$$\frac{1}{\alpha}\frac{x_1}{1-x_1}=\alpha\frac{x_3}{1-x_3}$$

$$\text{или } \frac{x_1}{1-x_1}=\alpha^2\frac{x_3}{1-x_3} \tag{2.97}$$

Так как согласно рис. 2.17 мы имеем две теоретические тарелки, т.е. n=2 и показатель степени при $\alpha$ соответствует числу тарелок, то в общем виде уравнение (2.97) выразим в форме:

$$\frac{x_K}{1-x_K} = \alpha^n \frac{x_H}{1-x_H} \tag{2.98}$$

Логарифмируя уравнение (2.98), получим:

$$\ell g \frac{x_K}{1-x_K} = n\ell g\alpha + \ell g \frac{x_H}{1-x_H}$$

Откуда получаем число теоретических тарелок:

$$n = \frac{\ell g \dfrac{x_K(1-x_H)}{x_H(1-x_K)}}{\ell g\alpha} \tag{2.99}$$

Уравнение (2.99) в теории дистилляции известно как уравнение Фенске, используемое для определения коэффициента полезного действия тарельчатых ректификационных колонн.

В этом случае в колонне разделяют идеальную смесь при R=∞ «на себя» и измеряют концентрации вверх ($x_K$) и внизу колонны ($x_H$).

Полученное по уравнению (2.99) число теоретических тарелок делят на число действительных тарелок, имеющихся в испытываемой колонне, и получают КПД колонны. Уравнение (2.99) используется также для установления эффективности насадочных и др. ректификационных колонн.

Для удобства проведения анализа уравнение (2.99), введем обозначения:

$$\psi = \ell g \frac{x_K(1-x_H)}{x_H(1-x_K)}, \tag{2.100}$$

Тогда уравнение (2.99) примет вид:

$$n = \frac{\psi}{\ell g\alpha} \tag{2.101}$$

Значение ψ вычисляем для часто встречающихся случаев:

- при $x_H$=10% и $x_K$=90%; $\psi \cong 2$ – грубое разделение;
- при $x_H$=10% и $x_K$=99%; $\psi = 3$ – средняя степень чистоты;
- при $x_H$=10% и $x_K$=99,9%; $\psi \cong 4$ – тонкое разделение.

Соответственно определяется число тарелок при бесконечной флегме:

- при грубом разделении:

$$n = \frac{2}{\ell g\alpha}; \tag{2.102}$$

- при средней степени чистоты:

$$n = \frac{3}{\ell g\alpha} \tag{2.103}$$

- при тонком разделении:

$$n = \frac{4}{\ell g\alpha} \tag{2.104}$$

Воспользуемся уравнением относительной летучести в виде:

$$\ell g\alpha \cong 9\frac{T_B - T_A}{T_B + T_A}$$

и уравнением (2.101) , найдем связь между необходимым числом тарелок при работе колонны «на себя» с температурой кипения компонентов смеси:

$$n \cong \frac{\varphi}{9}\left(\frac{T_B - T_A}{T_B + T_A}\right) \qquad (2.105)$$

Рассмотрим случай, когда точка пересечения рабочих линий лежит на кривой равновесия (рис. 2.18).

В этом случае движущая сила (разность концентраций) будет минимальной, ступени изменения концентраций малы, а число их будет бесконечно большим, так как в углу, при приближении к точке ($y_f$,$x_f$), лежащей на кривой, можно вписать бесконечно большое число ступеней.

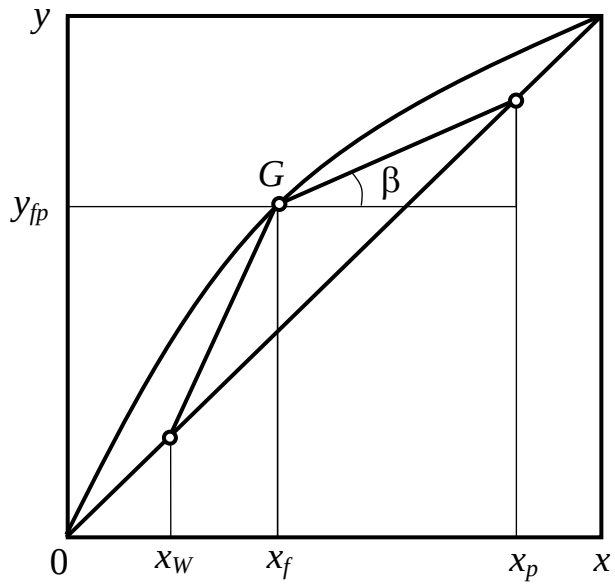



Рис. 2.18. К выводу минимального флегмового числа

Этому положению точки соответствует минимальной флегмовое число, которое непосредственно может быть определено из графика (рис.2.18).

Минимальное флегмовое число можно определить через тангенс угла наклона рабочей линии при условии, что точка пересечения рабочих линий лежит на кривой равновесия и ее ордината соответствует равновесному составу $y_{fp}$:

$$tg\beta = A = \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{y_P - y_{fp}}{x_P - x_f} \qquad (2.106)$$

Учитывая, что $y_p$=$x_p$, после преобразований получим:

$$R_{\min} = \frac{y_P - y_{fp}}{y_{fP} - x_f} \qquad (2.107)$$

В реальных условиях эксплуатации ректификационных колонн флегмовое число R, так называемое рабочее флегмовое число, задают в пределах:

$$R_\infty > R > R_{min}$$

Таким образом, точка пересечений рабочих линий может перемещаться по вертикали в пределах от $y_f = x_f$ ($R=\infty$) до $y_f = y_{fp}$ ($R=R_{min}$).

Если исходная смесь подается в колонну не при температуре кипения, перемещение точки будет происходить по наклонной прямой, описываемой уравнением:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1}, \qquad (2.108)$$

где $q$ – безразмерное отношение теплоты потребной на испарение 1 моля питания к затраченной теплоте испарения.

**При подаче жидкости в колонну при температуре кипения $q=1$ и $\frac{q}{q-1}=\infty$ и данном давлении, прямая становится вертикальной (рис.2.19 – линия *ab*).**

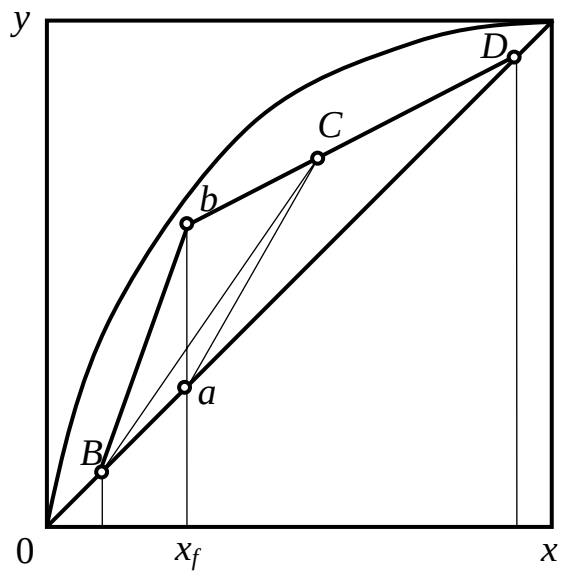



Рис. 2.19. Влияние изменения температуры питания

Таким образом, при фиксированных условиях питания точка пересечения рабочих линий, а соответственно, и число теоретических тарелок будет полностью определяться величиной флегмового числа. Наоборот, при фиксированном флегмовом числе, число теоретических тарелок будет полностью определяться условиями питания. Например, если питание подается при температуре ниже температуры кипения жидкости, точка пересечения рабочих линий переместится из точки *b* (при температуре кипения) в точку *C* (рис. 2.19) и соответственно рабочие линии будут для верхней колонны *DC* и для нижней *CB*, при этом потребное число тарелок уменьшится.

Рабочее флегмовое число может быть определено на основании построения графика изменения числа теоретических тарелок n в зависимости от флегмового числа R, путем предварительных графических построений в координатах y-*x*. Результаты таких построений представлены в виде графика (рис. 2.20)

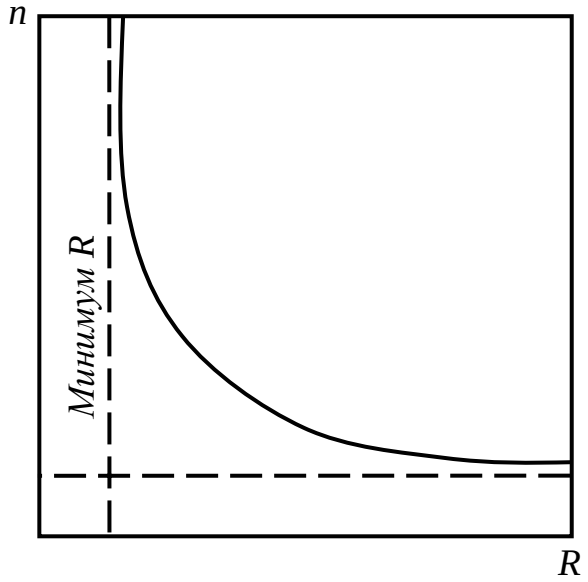



Рис. 2.20. К определению рабочего флегмового числа

### 2.6.5. Применение адсорбционных методов для очистки от вредных веществ отходящих газов

**В технологических процессах экологической безопасности абсорбционные методы применяются для очистки газов от диоксида серы, сероводорода, сероуглерода и меркаптана, оксидов азота, оксида углерода, от галогенов и их соединений.**

**Для абсорбции диоксида серы $SO_2$ используется вода, водные растворы и суспензии солей щелочных и щелочноземельных металлов.**

**В связи с низкой растворимостью диоксида серы в воде для очистки требуется большой ее расход в абсорбере с большими объемами, а удаление $SO_2$ из раствора ведут при нагревании до $100^0$С, что требует больших энергозатрат.**

**Растворимость $SO_2$ увеличивается при добавлении в воду мела, доломита, мергели для увеличения ее щелочности. При очистки газов от сероводорода $H_2S$ применяются различные хемосорбционные методы: ваккум-карбонатные методы, мышьяково-щелочные методы, щелочно-гидрохиноновый метод, а также абсорбция $H_2S$ этаноламиналис.**

**Для очистки газов, содержащих сероуглерод $CS_2$ и серооксид углерода COS, меркаптаны RSH, адсорбционные методы являются наиболее экономичными.**

**Для абсорбции оксидов азота используют воду, растворы щелочей и селективные сорбенты, кислоты и окислители. При абсорбции $NO_2$ водой в газовую фазу выделяется часть NO, скорость окисления которого при низких концентрациях мала. Для утилизации NO можно использовать разбавленные растворы пероксида водорода $H_2O_2$ с получением азотной кислоты $HNO_3$. При этом расход $H_2O_2$ равен 6 кг на 1 т кислоты в сутки.**

**Для очистки газов от NO при отсутствии в газовой фазе кислорода могут быть использованы растворы $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Na_2S_2O_3$, $NaHCO_3$. Раствор $Fe_2SO_4$ является наиболее доступным и эффективным поглотителем.**

**При температурах 20-25$^0$С раствор $Fe_2SO_4$ может поглощать NO даже при небольших концентрациях.**

**Для очистки газов, содержащих $SO_2$+ $NO_x$, которые образуются при сжигании сернистого топлива, применяются комплексные методы.**

**При очистки газов от галогенов и их соединений применяется абсорбция водой. Отходящие газы, содержащие (8-10) г/м$^3$ фтора, при 75-80$^0$С поступают в первый абсорбер, орошаемый кремнефтористоводородной кислотой. Затем газ проходит второй абсорбер и брызгоуловитель, куда подают чистую воду.**

**В брызгоуловителе происходит окончательная доочистка газа с образованием разбавленной кислоты, которую направляют на рецеркуляцию. Степень извлечения фтора превышает 99%, а концентрация его в отходящем газе составляет 30 мг/м$^3$.**

**Для абсорбции хлора и хлорсодержащих веществ, образующихся в виде промышленных выбросов, используют воду, водные растворы щелочей и органических веществ, водные суспензии и органические растворители.**

**Процесс можно проводить в абсорберах любой конструкции. Степень очистки газов достигает 70-90%.**

**Для очистки газов от оксида углерода используют абсорцию или промывку газа жидким азотом. Абсорбцию проводят также водно-аммиачнными растворами закисленых солей ацетона, формиата или карбоната меди и др.**

## *Контрольные вопросы*

1. Что называется экстракцией? Для каких целей применяется этот процесс?
2. Что называется фазой экстракта и фазой рафината?
3. Назовите известные способы экстракции.
4. Что представляет собой критическая точка на треугольной фазовой диаграмме?
5. Что представляет собой экстрактор?

6. Какие существуют методы экстракции их достоинства и недостатки?
7. Каким путем достигается глубокое разделение исходного раствора с мало селективными экстрагентами?
8. Что называется дистилляцией и от чего она зависит при разделении компонентов жидкой смеси?
9. Что представляет собой ректификация.
10. На каких устройствах осуществляются процессы дистилляции и ректификации?

# *2.7. Массообменные процессы с неподвижной поверхностью контакта фаз*

## 2.7.1. Адсорбция и ионообмен. Статика сорбционных процессов. Природа сорбентов

Твердые сорбенты для поглощения различных веществ используются в гранулах или тонкоизмельченными. Причем, наружная поверхность частиц по сравнению с внутренней обычно имеет малую сорбционную емкость.

Почти во всех сорбентах микропоры составляют от 5 до 60% общего объема пор.

Если средний диаметр микропор больше 150А, то сорбент называется микрокристаллическим или пористым, если меньше 5А – смолистым (ионитом). Межмолекулярное притяжение между твердыми частицами сорбента и отдельными частицами растворенного вещества – сорбтива может быть причиной того, что такие растворенные частицы удерживаются на сорбенте избирательно и таким образом отделяются от несущей среды. Частицы эти проникают в поры из газа или жидкости.

В табл. 2.1. приведена классификация известных сорбционных процессов в зависимости от агрегатного состояния сорбируемых веществ и структуры сорбента.

Таблица 2.1.

Классификация сорбционных процессов

| Субстат (движущая фаза) | сорбент (твердая фаза) | | |
|---|---|---|---|
| | пустоты заполняются субстатом | | Пустоты заполняются жидкостью |
| | Смола (растворение) | Микрокристал-лический сорбент (пенатрация) | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Жидкость | Ионообмен | Адсорбция (на поверхности или в решетках) | Дробная экстракция |
| Газ | Абсорбция | Адсорбция | Дробная абсорбция |

Ионообмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе.

В качестве ионитов использовались природные соединения типа неорганических полимеров, силикатов микрокристаллической структуры – алюмосиликаты, называемые цеолитами («зеленые пески»). Однако применение их ограничивалось тем, что они неустойчивы в сильных кислотах и щелочах, а также обладает плохой воспроизводимостью явлений. На смену им пришли оксидированные (карбоксилированные) или сульфированные угли.

В настоящее время большинство наиболее часто используемых ионитов получено из синтетических смол – обычно из полистирола, полимеризованного с дивинилбензолом. Эти иониты проницаемы только для молекул, размеры которых меньше диаметра пор.

Ионообмен между сильными электролитами обычно идет до тех пор, пока не используется стехиометрическая емкость ионита.

Полная сорбционная емкость практически постоянна, не зависит от состава обрабатываемого раствора.

Исключение наблюдается только, когда слабая кислота или основание вводится в смолу или в раствор (или в обе фазы), тогда действительная емкость смолы может быть намного меньше, чем стехиометрическая. Например, это наблюдается при деминерализации воды в ионообменной установке – неполное удаление кислоты $H_2SiO_3$ в анионной ступени.

*Адсорбция*. В процессе адсорбции применяются в качестве поглощающих веществ естественные или синтетические материалы микрокристаллической структуры.

Твердое (сорбент) и растворенное (сорбтив) вещества селективно взаимодействуют на поверхностях пор по всей структуре твердой фазы. Причем площадь поверхности пор достигает 100 $м^2/см^3$ для цилиндрической поры диаметром меньше 200А при $2 \cdot 10^{-6}$см.

При температуре выше $200^0$С адсорбция может осуществляться с помощью химических реакций (или за счет химических связей) – это так называемая *хемсорбция*.

Разделение обычно идет, когда силы притяжения слабее и менее определены, чем химические связи. В этом случае имеет место физическая адсорбция.

Существует аналогия между процессом адсорбции и процессом конденсации молекул газа или кристаллизации из жидкости.

Селективное действие адсорбции наиболее четко выражено в мономолекулярном слое сорбента, находящемуся у твердой поверхности сорбента. Однако селективность может существовать и при высоте слоя в три или четыре молекулы.

Адсорбционная емкость сорбента по растворенному веществу склонна к увеличению с ростом концентрации растворенного вещества в жидкой фазе.

В качестве адсорбентов большей частью используют активированный уголь, силикагель, алюмогель, фуллерову землю и другие глины.

Молекулярные сита избирательно адсорбируют только небольшие молекулы определенной формы и представляют собой класс синтетических адсорбентов, получаемых из алюмосиликатов, подвергнутых нагреванию для удаления гидротационной воды.

Они обладают высокой пористостью одинакового размера, близкого к размерам молекул.

Вакансия решетки может иметь диаметр, равный 4 или 5 $\overset{\circ}{A}$, в зависимости от того, находится исходный алюмосиликат в натриевой или кальциевой форме. Молекулярные сита первоначально применялись при обработке газов, но они также эффективны для сушки органических жидкостей.

*Диализ* представляет собой также один из способов разделения веществ, основанный на различии размеров молекул, находящихся в исходном растворе. Способ заключается в использовании гранул проницаемого и сильно сольватированного материала (какие, в частности, используются при мембранном диализе), как, например, целлюлоза. Гранула поглощает «кристаллоидные» частицы растворенного вещества (ионы или молекулы) диаметром 10-15 $\overset{\circ}{A}$, но полностью отталкивает частицы «коллоидных» материалов, более крупных по размеру.

### 2.7.2. Адсорбционный и экстракционный методы разделения

В основе этих методов, проводимых с использованием твердых сорбентов, лежит различие в растворимости. Фазовое состояние молекул растворенного вещества изменяется – каждая молекула растворенного вещества окружается плотным слоем молекул сорбента. При этом сохраняются характерные особенности процессов абсорбции и экстракции. В первом случае несущая растворенное вещество фаза (субстрат) – газ, во втором – жидкость. Основой этого процесса является пропитывание аморфных полимерных материалов, причем молекулярный перенос идет быстрее в случае применения мембран или пленок.

Например, разделение сжиженных газов или легких органических гомологов ($CH_4$, $CH_3Br$) с помощью поливинилхлорида, этилцеллюлозы или силиконового каучука.

Особым случаем сорбционной экстракции является процесс ионного извлечения (или электролитического извлечения), который осуществляется с применением обычных ионитов.

Ионообменная смола пересыщается такими же подвижными ионами (катионами или анионами – в зависимости от типа смолы), какие находятся в растворе. Таким образом, экстрагируются нейтральные неводные вещества – спирты, карбоновые кислоты и кетоны с относительно низким молекулярным весом.

Другим случаем сорбционной экстракции является так называемое ионное торможение. Для этой цели катионный мономер полимеризуется внутри сетчатой структуры (матрицы) предварительно полученной анионообменной смолы, или наоборот, полученная структура иногда называется – полиэлектролитом. В регенерированном виде эта матрица может содержать катионные группы в гидроксильной форме. При введении сильного электролита вытесняются ионы $H^+$ и $OH^-$ и происходит нейтрализация. Смола, таким образом, становится насыщенной ионами, содержащимися в обрабатываемом растворе. Регенерация производится водой.

При гидролизе групп смолы и субстрат выделяются освобождающиеся ионы.

### 2.7.3. Межфазовое равновесие

Характеристика твердого сорбирующего агента при обработке жидкости или газа определяется четырьмя факторами:

1. Стехиометрической емкостью твердого материала, которая может быть всегда измерена.
2. Режимом равновесия, который определяется использованием полной стехиометрической емкости.
3. Скоростью процесса, которая часто ограничивает характеристику системы.
4. Механизмом процесса с выводом уравнения материального баланса.

Иногда могущая быть реализованной адсорбционная емкость имеет почти постоянное значение. Например, для ионообмена, адсорбции из газовой фазы. В других случаях эффективная адсорбционная емкость зависит от концентрации растворенного вещества (сорбтива) в исходной смеси и, таким образом, должна определяться из условия равновесия.

Зависимость концентрации растворимого вещества в твердой фазе можно выразить графически, для систем, включающих только два жидкофазных компонента – растворитель, или носитель и растворенное вещество.

Кривые на графиках называются изотермами, так как строятся при постоянной температуре.

Концентрация в твердой фазе q может быть выражена в молях на единицу массы, а концентрация в газовой или жидкой фазе C – в молях на единицу объема.

Если поток – газ, то по оси абсцисс часто откладывается парциальное давление растворенного вещества. Обобщенная концентрация жидкой (газовой) фазы, выраженная через С или р обозначается символом Х.

Интенсивность разделения зависит от кривизны изотермы. Кривая, обращенная выпуклостью вверх, называется выпуклой (положительной) изотермой (рис. 2.21), а кривая, обращенная выпуклостью вниз – вогнутой (отрицательной) изотермой.

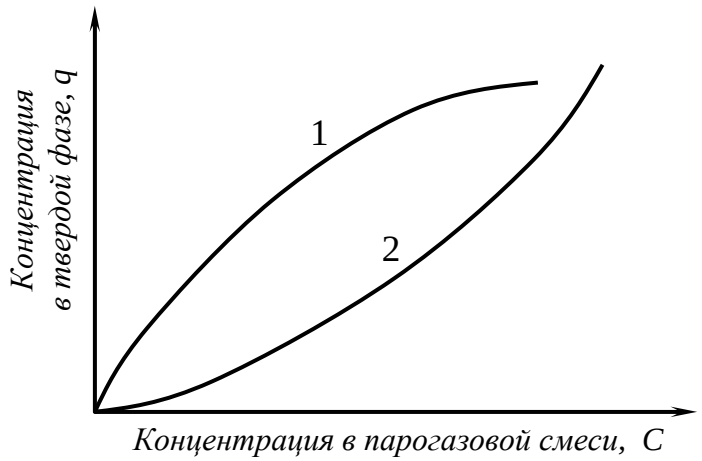



Рис.2.21. Простейшие формы изотерм адсорбции

1 – выпуклая изотерма; 2 – вогнутая изотерма

Для расчетных целей изотермы можно получить одним из трех способов:

1. Чисто графической регистрацией измеренных опытным данных. Точность этого метода определяется процедурами графического расчета.
2. Нанесением на эмпирическую зависимость (в алгебраической форме) зависимость данных обычно выбранных для обобщения и упрощения последующих расчетов.
3. По уравнению, которое правильно отражает молекулярно-статистические характеристики, вызывающие взаимодействие поверхности частиц с растворенным веществом. Строгость такой зависимости не всегда возможна, но модели, процесса, основанные на молекулярной теории, можно в действительности использовать для проверки опытных данных.

Значения концентраций обычно применяются в безразмерной форме.

При этом используются в качестве верхнего предела для парогазовой фазы равновесная концентрация $X_0$, а для твердой фазы – равновесная концентрация $q^*_0$.

При адсорбции твердым адсорбетом, еще не содержащим адсорбтива, концентрация поступающей парогазовой смеси соответствует ее высшему предельному значению.

Безразмерная концентрация парогазовой фазы:

$$\bar{X} = \frac{X}{X_0} \tag{2.109}$$

в твердой фазе: $$\bar{Y} = \frac{q}{q_0^*} \tag{2.110}$$

При ионообмене на современных промышленных сорбентах, которые всегда содержат определенное количество функциональных групп, емкость твердой фазы, в грамм-эквивалентах на единицу массы, обычно остается постоянной, пока продолжается обмен. Обменная емкость смолы представляет собой фиксированное значение *Q*. Общая «эквивалентная» концентрация ионов в жидкости также постоянна и обозначается $C_0$. Безразмерная концентрация в жидкости:

$$x = \frac{c}{C_0} \tag{2.111}$$

Безразмерная концентрация в твердой фазе:

$$y = \frac{q}{Q} \tag{2.112}$$

Эти безразмерные концентрации изменяются в пределах от 0 до 1.

Обычно объемную емкость выражают числом грамм-эквивалентов на килограмм сухой смолы.

### 2.7.4. Безразмерная форма уравнений изотермы адсорбции

Системы с однородными поверхностями и незначительными силами взаимодействия между адсорбированными молекулами описываются уравнением Лангмюра:

$$q^* / q_{пред} = \frac{K_L X}{1 + K_L X}, \tag{2.113}$$

где $K_L$ – константа равновесия, см$^3$/м·моль;

$X$ – обобщенная концентрация жидкой (газовой фазы), м·моль/см$^3$;

$q_{пред}$ – предельная концентрация;

$q^*$ - равновесная концентрация.

Безразмерная равновесная концентрация в твердой фазе:

$$Y^* = \frac{(1 + K_L X_0) X}{1 + K_L X_0 X}, \tag{2.114}$$

где $X_0$ – верхний предел для парогазовой фазы равновесной концентрации.

Безразмерная равновесная концентрация в парогазовой фазе:

$$X^* = \frac{Y}{1 + K_L X_0 (1 - Y)}, \tag{2.115}$$

где $Y$ – безразмерная концентрация в твердой фазе.

Для расчета типовых кривых насыщения используется уравнение:

$$\frac{dY^*}{dx} = \frac{1+K_L X_0}{(1+K_L X_0)^2} \qquad (2.116)$$

Изотермы, рассчитанные с помощью уравнений Лангмюра (показаны на рис. 2.21) соответствуют экспериментальным зависимостям.

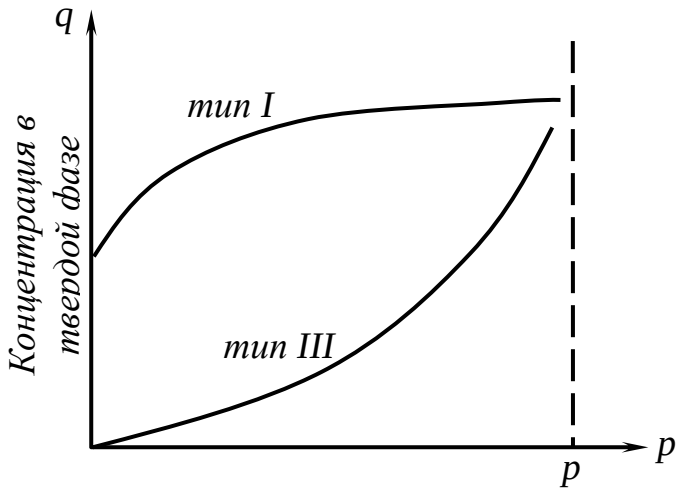



Рис. 2.22. Характерные типы изотерм физической адсорбции

Константы уравнения Лангмюра $K_L>0$ для изотермы тип I(рис.2.22). Для изотермы тип III значение константы изменяется в пределах:

$$0>K_L X_0>-1.$$

### 2.7.5. Уравнения ионообмена и фактора разделения

*Уравнения ионообмена*. Обменная реакция описывается в общем виде уравнением:

$$mA+R_mB \leftrightarrows mRA+B \qquad (2.117)$$

где $R_m$ - одновалентный анион в полиэлектролитной решетке обменной фазы.

$A$ и $B$ – соответствующие вещества.

Тогда, практически, равновесие можно выразить формулой:

$$K_{AB} = \left(\frac{q_a}{C_a}\right)^n \left(\frac{C_B}{q_B}\right) = \left(\frac{y_A}{x_A}\right)^n \left(\frac{x_B}{y_B}\right)\left(\frac{Q}{C_0}\right)^{n-1}, \qquad (2.117)$$

где значение n находится в пределах между $m$ и 1 (при $n=m$ справедлива форма закона действующих масс).

Концентрации $C$ и $q$ чаще выражены в грамм-эквивалентах, чем в молях; для бинарных смесей $x_A + x_B = 1$ и $y_A + y_B = 1$.

*Уравнения фактора разделения* Постоянный фактор разделения (или, иначе, параметр равновесия) вводится для характеристики нелинейной адсорбции или ионообмена по аналогии с относительной летучестью, используемую в процессе дистилляции бинарных систем. В случае адсорбции

фактор разделения *R* может быть определен как постоянная величина, если для процесса справедливо уравнение изотермы Лангмюра:

$$R = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} = \frac{1}{1+K_L X_0} \qquad (2.119)$$

Очевидно, что величина *R* не инвариантна для данной адсорбционной системы, но увеличивается, когда концентрация паро-газовой фазы $X_0$ уменьшается.

Для ионообмена фактор разделения находится из выражения:

$$r_{AB} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B} = \frac{x_A(1-y_A)}{y_A(1-x_A)} \qquad (2.120)$$

Правые части уравнений (2.118) и (2.120) идентичны при *n*=1, например, при обмене ионов одинаковой валентности, откуда:

$$r = \frac{1}{K_{n-1}} \qquad (2.121)$$

Уравнения (2.121), а также (2.111), (2.112), (2.119) и (2.120) применимы только к ионообменной адсорбции, когда жидкая фаза состоит из двух способных адсорбироваться компонентов, причем последние вместе полностью насыщают поверхность адсорбента так, что: $q_1 + q_2 = Q$ и $c_1 + c_2 = C_0$.

Когда n≠1, соответствующее среднее значение r можно получить с помощью изотеры в точке, где y=1-*x*. В этом случае:

$$r = \left[\frac{1}{K}\left(\frac{Q}{C_0}\right)^{n-1}\right]^{2/(n+1)} \qquad (2.122)$$

Зависимость (2.122) при *m*=*n*=1/3 представлена на рис. 2.23.

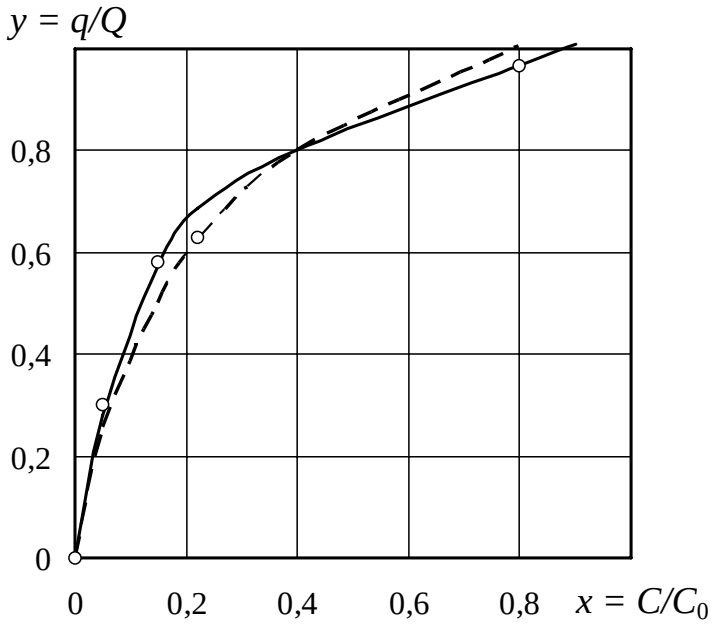



Рис. 2.23. Приближение к экспериментальному равновесию с помощью кривой фактора разделения *r*

Опытные данные для $Fe^{3+}$, замещенного $H^+$ на смоле дауэкс-50
$1 - K^3(Q_0/C_0)^2 = 52{,}3$; $2 - 1/r = 7{,}2$

На основе уравнения (2.120) можно получить уравнения для безразмерных концентраций:

$$y^* = \frac{x}{r + (1-r)x} \tag{2.123}$$

$$x^* = \frac{ry}{1 + (r-1)y}, \tag{2.124}$$

а также:

$$\frac{dy^*}{dx} = \frac{r}{\left[(1-r)x + r\right]^2} \tag{2.125}$$

Подобные зависимости существуют и между *X*,*Y* и *R*.

Изменения форм изотерм для ряда значений r показаны на рис. 2.24 в линейных координатах *x*, y и r могут быть заменены значениями $X, Y^*$ и *R*.

Такие кривые часто используются для подбора значений r к экспериментальным данным.

При r<1 – выпуклые кривые,

при r>1 – вогнутые кривые.

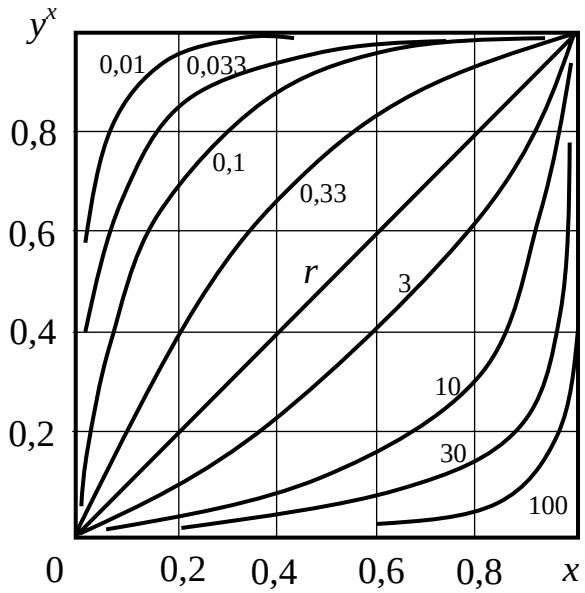



Рис. 2.24. Изотермы адсорбции (для безразмерных коэффициентов (концентраций) в зависимости от фактора разделения *r*)

Простейший случай адсорбционного равновесия почти для всех типов изотерм, очень важный, но не часто встречающийся – это линейная изотерма Генри. $Y^* = X$ или для ионообменной адсорбции $y^* = x$, когда

$$K(C_0 / Q)^{n-1} = 1 \qquad (2.126)$$

Простота расчета в этом случае делает его ценным сравнительной оценки других случаев. Линейная изотерма соответствует значению $r$=1.

### 2.7.6. Ионообмен бинарной смеси

При ионообмене бинарной смеси, содержащей компоненты *A* и *B*, исходный раствор с концентрацией $(C_A)_0$ (меньшей $C_0$) может обрабатываться смолой, предварительно насыщенной только одним компонентом, т.е. $(q_A)_0$=0. В этом случае вместо замены $C_A$ на $C_0$ и $q_A$ на Q можно построить новую изотерму, отнеся значение $C_A$ к исходной концентрации, а $q_A$ – к равновесной с ней концентрации в сорбенте, получив уравнения, аналогичные уравнениям адсорбции:

$$X = \frac{C_A}{(C_A)_0} = \frac{x_A}{(x_A)_0} \qquad (2.127)$$

$$Y = \frac{q_A}{(q_A)_0^*} = \frac{y_A}{(y_A)_0^*} \qquad (2.128)$$

где $(y_A)_0^*$ - находится из уравнения (2.123) при значении $(x_A)_0$.

Полученные значения $X$ и $Y$ могут использоваться в уравнении (2.120) с целью определения нового фактора разделения $R$ для ионообмена. Величина $R$ связанна с $r$ следующим уравнением:

$$R = \frac{1}{(1+(x_A)_0(\frac{1}{r_{AB}}-1)} \qquad (2.129)$$

Следует отметить подобие уравнений (2.129) и (2.119).

### 2.7.7. Равновесие многокомпонентных систем при адсорбции и ионообмене. Расчет изотермы

Принимая фактор разделения постоянным для каждого компонента, можно вывести уравнение равновесия, применимые для большого числа компонентов. Рассмотрим соотношения для одного дополнительного компонента.

Порядок расчета изотермы следующий. Для двух поглощаемых компонентов 1 и 2 определяются соответствующие значения концентраций в парогазовой фазе $(X_1)_0$ и $(X_2)_0$, а также значения равновесных концентраций в твердой фазе $(q_1)_0^*$ и $(q_2)_0^*$. Затем рассчитываются факторы разделения $R_1$ и $R_2$ для каждого компонента независимо один от другого. Если в потоке присутствуют совместно оба компонента, то уравнение Лангмюра принимает вид:

$$\frac{q_1^*}{q_{пред}} = \frac{K_1 X_1}{1+K_1X_1+K_2X_2} \qquad (2.130)$$

Подставляя значения $X_1 = (X_1)_0\bar{X}_1; (q_1)_0/q_{пред} = 1-R_1;$ $K_1(X_1)_0 = (1-R_1)/R_1,$ а также $X_2 = (X_2)_0\bar{X}_2; (q_2)_0/q_{пред} = 1-R_2;$ $K_2(X_2)_0 = (1-R_2)/R_2,$ в уравнении (2.130), получим:

$$Y_1^* = \frac{q_1^*}{(q_1)_0^*} = \frac{\bar{X}_1}{R_1+(1-R_1)X_1+(R_1/R_2)(1-R_2)\bar{X}_2} \qquad (2.130)$$

Несмотря на подобие процессов однокомпонентной адсорбции и двухкомпонентного ионообмена, для многокомпонентной адсорбции используются различные зависимости. Для таких систем общие концентрации $C_0$ и Q являются характеристиками чистой системы, а концентрации отдельных компонентов выражаются относительно этих величин. Пусть в смеси находится три компонента – *A*, *B* и *C*. Безразмерные концентрации компонента А, находятся из выражений:

$$x_A = \frac{c_A}{\sum c_i} = \frac{c_A}{c_0} \qquad (2.132)$$

$$y_A = \frac{q_A}{\sum q_i} = \frac{q_A}{Q} \qquad (2.133)$$

Аналогичные зависимости применимы для компонентов *B* и *C*.

Фактор разделения определяется для каждой пары компонентов по аналогии с уравнением (2.120):

$$r_{AB} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B}. \qquad (2.134)$$

Соответственно могут быть записаны уравнения для $r_{AB}$ и $r_{BC}$. При использовании зависимости $\sum y_i = 1$, получим:

$$y_A^* = \frac{x_A}{x_A + r_{AB} x_d + r_{AC} x_C}. \qquad (2.135)$$

Следует отметить, что уравнения (2.131) и (2.135) приводятся к виду уравнения (2.123), когда компонент *C* отсутствует. Аналогично зависимость для x можно привести к уравнению (2.124).

Условия равновесия процесса могут быть выражены с помощью безразмерного коэффициента $\bar{D}$. Для адсорбции коэффициент распределения рассчитывается из относительных количеств каждой фазы, находящейся в равновесии:

$$\bar{D}_i = \frac{(q_i)_0^* W}{(x_i)_0 \upsilon\varepsilon}, \qquad (2.136)$$

где $W/\upsilon\varepsilon$ - отношение массы твердой фазы к объему жидкости (газа) $\upsilon\varepsilon$ в системе ($\upsilon$-объем слоя сорбента, $\varepsilon$ - порозность).

Сорбтив распределяется в несущей фазе и в сорбенте пропорционально концентрациям (или растворимости) первого в каждой из фаз в соответствии с законом действующих масс.

Коэффициент распределения определяются обычно статистическим или динамическим методами. Для простого бинарного ионообмена:

$$\bar{D}_\sum = \frac{QW}{C_0 \upsilon\varepsilon}, \qquad (2.136)$$

причем наивысшей концентрацией в твердой фазе, которая может быть достигнута в равновесии $C\ (C_i)_0$ (равной в этом случае $C_0$) ,будет $Q$ – т. е. предельная емкость смолы.

Из уравнения (2.122) и фактора разделения:

$$R = \frac{1}{1 + (x_A)_0 (\frac{1}{r_{AB}} - 1)}$$

можно видеть, что отношение $(q_A)_0^* / (C_A)_0$ приближается к $Q/r_{AB} C_0$. В этом случае:

$$\bar{D}_A = \frac{QW}{r_{AB} C_0 \upsilon\varepsilon} = \frac{\bar{D}_\sum}{r_{AB}} \qquad (2.138)$$

Коэффициент распределения $\overline{D}$ можно сравнить с коэффициентом $K_\alpha = (Q/C_0)$, применяемым многими авторами при рассмотрении ионообменной хромотографии.

### 2.7.8. Особенности кинетики сорбционных процессов

Действительная скорость адсорбции или ионообмена определяется различными стадиями процесса диффузии.

Ранее мы рассматривали математическое описание процесса диффузии для одиночной частицы сорбента. В реальных условиях при сорбции содержится большое количество отдельных частиц. Поэтому процесс сорбции зависит не только от поведения одной частицы, но также и от типа и размеров аппарата и от общего хода процесса.

Рассмотрим отдельные стадии механизма переноса, любая из которых может быть определяющей в ходе процесса:

1. Диффузия в твердой фазе или для адсорбента – диффузия в поверхностном адсорбционном слое.
2. Реакция в пограничной фазе. Хотя обычно процесс на межфазовой поверхности идет очень быстро, однако в некоторых способах массопередачи часто выражен с помощью кажущейся скорости реакции с целью упрощения математического решения задачи. Этот вопрос должен рассматриваться для всех механизмов диффузии.
3. Паровая диффузия в жидкой фазе внутри частиц характерна для большинства адсорбентов, неорганических цеолитов и некоторых ионообменных смол.
4. Массопередача из движущейся фазы к наружной поверхности частиц сорбента.
5. Перемешивание или его отсутствие обусловлены конструктивными особенностями контактирующего оборудования. Например, в колонне, работающей с низкими скоростями потока, выходные кривые могут быть расширены за счет вихревой дисперсии или молекулярной диффузии в осевом направлении на тарелке.

Существенное различие между 1-й и 3-й стадиями заключается в том, что они имеют место в различных фазах. Скорости первых двух стадий не зависят от режима процесса для данного сорбента при постоянной движущей силе. В противоположность этому интенсивность 4-й и 5-й стадии зависит главным образом от типа аппарата.

### 2.7.9. Диффузия в твердой фазе сорбента

Диффузия, которая происходит вследствие градиента концентраций внутри частиц данного сорбента после того, как определенное растворенное

вещество (сорбтив) извлечено из несущей фазы, называется диффузией в фазе частиц, в твердой фазе, в фазе сорбента или внутренней.

Этот способ переноса включает диффузию через однородную, проницаемую адсорбирующую твердую фазу (такую как, например, ионообменная смола) или в подвижном адсорбционном слое, покрывающем поверхности внутренних пор пористого твердого материала, или в абсорбирующей жидкости, которая применяется для пропитки пористых твердых частиц.

В условиях точной сферической симметрии скорость диффузии описывается уравнением:

$$D_{тв}\left(\frac{\partial^2 y_r}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial y_r}{\partial r}\right)=\frac{\partial y_r}{\partial \tau}, \qquad (2.139)$$

где $D_{тв}$ - коэффициент диффузии в твердой фазе;

$y_r$ - безразмерная концентрация в твердой фазе на расстоянии некоторого внутреннего радиуса r;

$\tau$ - продолжительность реакции.

Это уравнение преобразуется с помощью выражения линейной движущейся силы: $\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{тв}=\frac{k_{тв}F^{a_{тв}}}{\bar{D}_{\sum}\varepsilon}(y^*-y),$ (2.140)

где $y$ – безразмерная концентрация в долях растворенного вещества, распределенного в объеме частицы;

$y^*$ - безразмерная концентрация, равновесная с мгновенным значением концентрации в потоке жидкой или газовой фазы снаружи частицы;

$k_{тв}$ – коэффициент массоотдачи (в единицах длины на единицу времени) от твердой к жидкой фазе;

$\bar{D}_{\sum}$ - коэффициент распределения;

$F^{a_{тв}}$ - наружная (межфазная) поверхность частиц сорбента на единицу объема контактирующей системы;

$\varepsilon$ - порозность.

Произведение $k_{тв},F^{a_{тв}}$ связано с коэффициентом диффузии и эквивалентным диаметром частицы $d_э$ уравнением:

$$k_{тв},F^{a_{тв}}=\frac{60D_{тв}\bar{D}_{\sum}\varepsilon}{d_э{}^2} \qquad (2.141)$$

Лучшим приближением к режиму, описываемому уравнением (9.138), является уравнение, в котором используется движущая сила в форме средней квадратичной величины:

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{тв}=\frac{k_{тв},F^{a_{тв}}}{\bar{D}_{\sum}\varepsilon}\psi\left(\frac{(y^*)^2-y^2}{2y-y_0}\right), \qquad (2.142)$$

где $y_0$ – безразмерная концентрация в твердой фазе в начале процесса (часто равна 0 или 1) и:

$$\psi = \frac{1}{r + 15(1-r)\pi^2} \qquad (2.143)$$

Коэффициент диффузии в твердой фазе для использования в уравнениях (2.139) и (2.141) приводятся в справочной литературе обычно только для некоторых марок ионообменных смол.

$D_{тв}$ при эквимолярной противоточной диффузии будет иметь в качестве верхнего предела значения коэффициента диффузии в жидкой (газовой) фазе $D_{Ж}$.

Отношение $D_{тв} / D_{Ж}$ обычно находится в пределах от $10^{-1}$ до $10^{-4}$ и в значительной мере зависит от природы обменивающихся ионов.

Так, например, обмен водорода с другими катионами, на слабокислых катионитах идет очень медленно. Многовалентные ионы показывают заметно более низкую подвижность в обменивающейся фазе, чем одновалентные ионы, и эта зависимость тем интенсивнее, чем больше валентность.

### 2.7.10. Влияние жидкой (газовой) фазы на скорость диффузии

Скорость диффузии в случае, когда количество вещества, содержащееся в порах незначительно, по сравнению с количеством вещества, содержащегося в твердой фазе, выражается уравнением:

$$\frac{\partial y_r}{\partial \tau} = \frac{D_n(1-\varepsilon)}{\bar{D}_{\sum}\,\varepsilon}\left(\frac{\partial^2 x_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial x_r}{\partial r}\right) \qquad (2.144)$$

Уравнение (2.144) можно решить аналитически только для нескольких случаев. Коэффициент диффузии в порах может быть выражен уравнением Уилера:

$$D_n = \frac{D_{Ж} x}{2}\left\{1 - \exp\left[-\frac{\bar{4}r}{3D_{Ж}}\left(\frac{8RT}{M}\right)^{0,5}\right]\right\}, \qquad (2.145)$$

где $x$ – внутренняя пористость частиц;

r – средний радиус пор;

$(8RT/M)^{0,5}$ - соотношение, характеризующее молекулярную скорость, выраженное через газовую постоянную, абсолютную температуру и молекулярную массу газа.

Для жидкостей показатель степени уменьшен.

При использовании линейной движущей силы (с большой степенью приближения), уравнение для скорости диффузии в отдельных частицах сорбента имеет вид:

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{TB} = \frac{k_{П_1} F^{a_{TB}} (x - x^*)}{\bar{D}_{\sum} \varepsilon}, \qquad (2.146)$$

где

$$k_{П,} F^{a_{TB}} = \frac{60 D_{П}}{d_{Э}^2} (1 - \varepsilon) \qquad (2.147)$$

Скорость внешнего переноса сорбтива между массой жидкой (газовой) фазы и наружными поверхностями гранул сорбента регулируется молекулярной или ионной диффузией. В турбулентном потоке – вихревой диффузией, которая контролируется эффективной толщиной пограничного слоя.

Скорость массопереноса сорбтива приведена в классической форме, включая движущую силу между массой жидкой (газовой) фазы и поверхностью гранулы:

$$\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{TB} = \frac{k_{Ж_1} F^{a_{тв}}}{\bar{D}_{\sum} \varepsilon} (x - x^*), \qquad (2.148)$$

где $k_{Ж,}F$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;

$x^*$ - безразмерная концентрация жидкой фазы в равновесии с концентрацией на внешней поверхности твердой фазы.

Для процессов, протекающих в плотном слое коэффициент массопередачи определяется по выражению:

$$k_{Ж,} F^{a_{тв}} = \frac{10,9 F (1 - \varepsilon)}{d_{Э} S \eta} \left[\frac{D_{Ж}}{d_{Э} (F / S)}\right]^{0,5} \left(\frac{D_{Ж} \rho_{Ж}}{\mu}\right)^{0,16} \qquad (2.149)$$

где $\eta$ - среднее логарифмическое (1-у);

$y$ – мольная доля диффундирующего компонента в сплошной фазе (обычно η близко к единице);

$F/S$ – удельная поверхностная скорость – объемный расход жидкой (газовой) фазы F на единицу площади S поперечного сечения аппарата;

$D_{Ж}$ – коэффициент диффузии жидкой (газовой) фазы;

$\rho$ - плотность;

$\mu$ - вязкость.

Уравнение (2.149) справедливо для ламинарного режима системы газ-твердое вещество, а также должно дать низкие результаты для системы жидкость-твердое вещество. Для водных растворов при $20^0$С уравнение (9.149) имеет вид:

$$k_{Ж,F}{}^{a_{тв}} = \frac{2,62(D_{Ж}F/S)^{0,5}}{d_{Э}^{1,5}}, \qquad (2.150)$$

Для точных расчетов скорости внешнего переноса следует учитывать влияние градиента концентрации ионов (т.е. электрического заряда) вдоль пути переноса.

В процессах со стандартным (неподвижным) слоем влияние продольной дисперсии и молекулярной диффузии может быть выражено эмпирически через кажущуюся проводимость $k_{l,}F$, которая является функцией фактора разделения r:

$$k_{l,}F^{a_{тв}} = \frac{F\bar{q}}{S\ell}, \qquad (2.151)$$

где $\ell$ - осевая длина пути перемешивания;

$\bar{q}$ - поправочный коэффициент, учитывающий отличие данной проводимости при изменении r от полной проводимости.

Когда $r \geq 1$, $\bar{q} = 1$. Осевая длина пути перемешивания определяется по уравнению:

$$\ell = \frac{d_{Э}}{Pe} + \frac{D_{Ж}}{\sqrt{2}(F/S)}, \qquad (2.152)$$

где $Pe$ – критерий Пекле для насадки в случае осевого перемешивания, приблизительно равный 0,7 для жидкостей, движущихся в ламинарном режиме (когда $Re = d_{Э}\rho_{Э}F/S_{\mu}$ - критерий Рейнольдса, в котором определяющим размером является диаметр частицы меньше 200), $Pe$=1,8 для жидкостей, движущихся в турбулентном режиме, и $Pe$ =1,8 для газов в обоих режимах.

В уравнение (2.148) можно использовать суммарный коэффициент массопередачи в жидкой фазе для выражения скорости передачи.

Если учитывать только сопротивление жидкой фазы, то эквивалентный коэффициент массопередачи в жидкой фазе $k_{C,F}$ можно определить суммируя сопротивления:

$$\frac{1}{k_{C,}F^{a_{тв}}} = \frac{1}{k_{Ж,}F^{a_{ND}}} + \frac{1}{k_{П}F^{a_{тв}}} + \frac{1}{k_{\ell,}F^{a_{тв}}}, \qquad (2.153)$$

Установлено, что линеаризация диффузии в порах и осевая дисперсия «проводимость» дают только приближенное решение. Следует только проверить уравнение (2.153) в тех случаях, когда сопротивление внешнего переноса относительно велико.

Общее сопротивление нельзя рассчитывать непосредственным суммированием в случае, когда сопротивление твердой фазы (сорбента) также поддается оценке.

### 2.7.11. Определение скорости реакции для процессов ионообмена или обменной адсорбции

Для процесса адсорбции одного компонента, характеризующегося изотермой Лангмюра, скорость может быть определена для частиц сорбента по уравнению:

$$\left(\frac{dq}{d\tau}\right)_{тв} = k\left[X(q_{пред} - q) - \frac{1}{K_L}q\right] \qquad (2.154)$$

или

$$\left(\frac{dV}{dt_R}\right)_{тв} = X(1-Y) - RY(1-X), \qquad (2.155)$$

где

$$t_R = \frac{k_\Gamma \tau}{D_\varepsilon} \qquad (2.156)$$

$$k_F = \frac{kX_0 D_\varepsilon}{1-R} \qquad (2.157)$$

Индекс $F$ у коэффициента $k$ показывает, что этот коэффициент, аналогичен приведенным выше коэффициентам массоотдачи, относится к парогазовой фазе. Этим объясняется необходимость введения $D_\varepsilon$ в выражениях (2.156) и (2.157).

Скорость реакции для процессов ионообмена или обменной адсорбции между двумя компонентами определяется по уравнению:

$$\left[\frac{dq}{dt}\right]_{тв} = k_\sum \left[C(Q-q) - rq(C_0 - C)\right] \qquad (2.158)$$

или

$$\left[\frac{dy}{dt_R}\right]_{тв} = x(1-y) - ry(1-x), \qquad (2.159)$$

где $t_R$ определяется по формуле (2.156) и

$$k_F = k_\sum C_0 \bar{D}_\sum \varepsilon \qquad (2.160)$$

Суммарное влияние сопротивлений парогазовой (жидкой) и твердой фаз на режим скорости процесса можно оценить при следующих условиях. Когда существует ощутимое сопротивление по обе стороны границ фаз, достаточно точные уравнения могут быть применены для неподвижных слоев только в двух предельных случаях: если значение параметра разделения $r$=1 или $r$=0.

При $r$=1 коэффициент массопередачи для парогазовой фазы с высокой степенью точности определяется по уравнению:

$$\frac{1}{k_F} = \frac{1}{k_{Ж,} F^{a_{тв}}} + \frac{1}{k_{\ell,} F^{a_{тв}}} + \frac{1}{k_{n,} F^{a_{тв}}} + \frac{1}{k_{ТВ,} F^{a_{тв}}} \qquad (2.161)$$

При введении равновесных соотношений (2.123), (2.124) линейные уравнения для движущей силы (2.140) и (2.148) можно преобразовать к виду:

$$k_F = bk_Г a_{тв}, \qquad (2.162)$$

где $k_Г$ - символизирует или $k_{ж,}F$ или $k_{тв,}F$ ;

$b$ – поправочный коэффициент в общем случае не является постоянным, за исключением, когда $r=1$, $b=1$.

В общем случае используют среднее значение, определенное при X=0,5, считая его постоянным.

Если процесс определяется диффузией в твердой фазе, поправочный коэффициент $b$ находится по зависимости:

$$b_{тв} = \frac{1}{r+(1-r)x} = \frac{2}{1+r} \qquad (2.163)$$

Если процесс определяется массопередачей в парогазовой фазе, то:

$$b_{Ж} = \frac{1}{1+r(r-1)y} \qquad (2.164)$$

При $r<1$, приближенно:

$$b_{Ж} = \frac{1}{1+(r-1)x} \approx \frac{2}{1+r} \qquad (2.165)$$

При $r>1$, приближенно:

$$b_{Ж} = 1-(1-\frac{1}{r})x \approx \frac{r+1}{2r} \qquad (2.166)$$

Эти зависимости получены для предельного режима неподвижного слоя при условии равновесия.

Когда сопротивления в парогазовой и твердой фазе влияют на режим скорости процесса, $k_{тв,}F$ или $k_{C,}F$ . Последняя величина определяется без учета $k_{n,}F$ . Из уравнения:

$k_{тв,}F^{a_{тв}} = \dfrac{60D_{тв}\bar{D}_{\sum}\varepsilon}{d_{Э}^2}$ и уравнения (2.153) получен параметр механизма адсорбции $\xi$:

$$\xi = \frac{k_{тв,}F}{k_{C,}F}. \qquad (2.167)$$

### 2.7.12. Методы расчета адсорбции

При расчете характерных процессов, уравнения, включающие $x$, $y$,$r$ и $\overline{D}_{\sum}$ , равноценны уравнениям, в которых эти величины заменены соответственно величинами $X$, $Y$,$R$ и $D$.

Рассмотрим приближенное равновесие в единичной ступени. При обесцвечивании жидкости в системе жидкость-твердая фаза адсорбент добавляется к раствору, смесь перемешивается, затем ей дают отстояться таким образом, чтобы осветленную жидкость можно было декантировать (франц. сцеживать). Этот процесс описывается простым уравнением материального баланса:

$$W(q)_{нач} + V(C)_{нач} = W(q)_{равн} + V(C)_{равн} = \quad (2.168)$$
$$= Wq + V_C$$
$$= W_Q y + VC_0 x,$$

где $W$ – масса загрузки адсорбента;

$V$ – объем загруженной жидкости;

$Q$ – концентрация адсорбированного вещества (сорбтива) в твердой фазе;

$C$ – концентрация сорбтива в жидкой или парогазовой фазе;

$Q$ – общая концентрация сорбтива в твердой фазе;

$C_0$ – общая концентрация сорбтива в жидкой или парогазовой фазе;

$y$ – безразмерная концентрация (доля) сорбтива в твердой фазе по отношению к общей концентрации $Q$;

$x$ – безразмерная концентрация (доля) сорбтива в жидкой или парогазовой фазе по отношению к общей концентрации $C_0$.

В дифференциальной форме:

$$\bar{D}_{\sum} dy = -dx, \quad (2.169)$$

где $D_{\sum} = WQ/VC_0$ - коэффициент распределения для бинарного ионообмена в соответствии с уравнением $\bar{D}_{\sum} = QW/C_0 \upsilon\varepsilon$.

При бесконечном времени процесса две фазы приходят в равновесие друг с другом и их концентрации можно найти, путем решения уравнения материального баланса (2.167) и уравнения равновесия (2.123):

$$\bar{D}_{\sum} y_{равн} + x_{равн} = D_{\sum} y_{нач} + x_{нач} \quad (2.170)$$

$$y_{равн} = \frac{x_{равн}}{r + (1-r)x_{равн}}, \quad (2.171)$$

где $r$ – фактор разделения, определяемый по уравнению (2.120).

Рабочая линия – прямая материального баланса и равновесная кривая могут быть изображены на диаграмме $y$-$x$ и найдены точки их пересечения. При определении времени для получения более полного равновесия (например, $x$=0,99$x_{равн}$) в системе жидкость-твердое, можно определить графическим методом число противоположных равновесий, требуемых для того, чтобы обеспечить желаемую обработку исходной смеси.

Скорость процесса для фазы раствора (газа) определяется по формуле:

$$t_R = -\frac{1}{\bar{D}_{\sum} + 1} \ell n \frac{x - x_{равн}}{x_{нач} - x_{равн}} \qquad (2.172)$$

*Ионообменное разделение* применяют при производстве более чем одного насыщения и одного вымывания. Например, при ионообмене, когда два насыщенных компонента в различной степени вымываются третьим и, таким образом, разделяются.

Для расчета используется ступенчатый метод проб и ошибок с числом ступеней, соответствующим числу компонентов.

Расчет основан на предположении, что фактор разделения постоянен для каждой пары присутствующих компонентов.

Из уравнения:

$$y_A^* = \frac{x_A}{x_A + r_{AB} x_B + r_{AC} x_C}$$

в отношении компонентов $A$, $B$ и растворителя $E$, можно определить равновесный коэффициент вымывания $\beta$:

$$\beta = \frac{y_E^x}{x} = r_{AE} \frac{y_A^*}{x_A} = r_{BE} \frac{y_B^*}{x_B} = \frac{1 - y_A^* - y_B^*}{1 - x_A - x_B}, \qquad (2.173)$$

где $y$ и $x$ определяются в зависимости от $Q$ и $C_0$. Исключение из уравнения (2.172) $x$ через его зависимость от $r$, $\beta$ и $y$ приводит к выражению:

$$\beta = 1 - (1 - r_{AE}) y_A - (1 - r_{BE}) y_B \qquad (2.174)$$

Зависимости (2.173) и (2.174), описывающие равновесный процесс, могут быть применены к какой-либо ступени, например, к $n$-ой, совместно с уравнением материального баланса, подобно уравнению (2.167), могут быть использованы для решения специальных задач.

Рассмотрим уравнение сохранения энергии для противоточной системы, представленной на рис 2.25.

В безразмерной форме уравнение запишется в виде:

$$\bar{D}_{\sum} (y_A)_{нач} + (x_A)_{n-1} = \bar{D}_{\sum} (y_A)_n + (x_A)_{кон} \qquad (2.175)$$

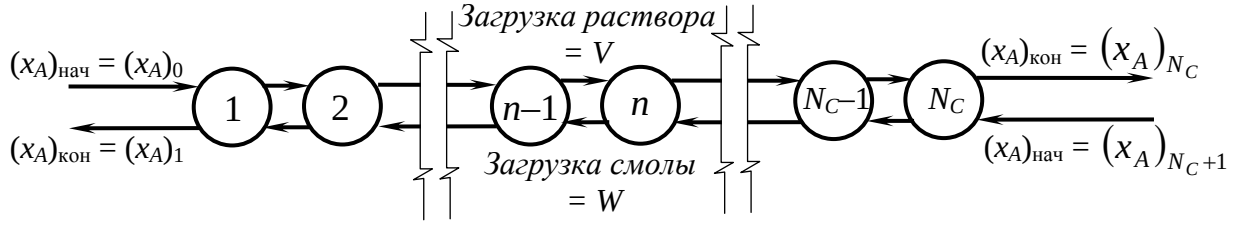



Рис. 2.25. Схема потоков в многоступенчатом противоточном ионообменнике периодического действия

*Пример*. Ионообменная смола преимущественно в водородной форме ($y_E = y_H = 0{,}9952$; $y_A = y_{Li} = 0{,}0025$; $y_B = y_K = 0{,}0023$) используется для разделения кислотного раствора, содержащего приблизительно равные количества $L_i^+$ и $K^+$ ($x_A = x_{Li} = 0{,}308$; $x_B = x_K = 0{,}302$; $x_E = x_H = 0{,}390$). $\bar{D}_{\sum}$, полученное на основе

относительных количеств двух разделяемых фаз и их ионных емкостей, равно 0,725. Тогда $r_{AE}$=1 и $r_{BE}$=0,316. Какова степень разделения $L_i^+$ и $K^+$ в вытекающем растворе после двух контактов? (N=2).

*Решение.* 1. Принимаем значение концентраций вытекающего раствора для ступени N:

$$(x_A)_{кон} = 160; (x_B)_{кон} = 0.052.$$

2. Определяем концентрацию извлекаемого вещества в смоле, выходящей из ступени I для всей системы из уравнения материального баланса:

$$(y_A)_{кон} = (y_A)_{нач} + \frac{1}{\bar{D}_\Sigma}\left[(x_A)_{нач} - (x_A)_{кон}\right] =$$

$$= 0,0025 + \frac{1}{0,725}\left[0,308 - 0,160\right] = 0,207.$$

$$(y_B)_{кон} = (y_B)_{нач} + \frac{1}{\bar{D}_\Sigma}\left[(x_B)_{нач} - (x_B)_{кон}\right] =$$

$$= 0,0023 + \frac{1}{0,725}(0,302 - 0,52) = 0,347$$

3. Определяем равновесный коэффициент вымываемости для первой ступени:

$$\beta_1 = 1-(1-r_{AE})y_A - (1-r_{BE})y_B = 1-(1-1)0,207-(1-0,316)0,347 = 0,763.$$ Определяем концентрации вытекающего раствора из первой ступени:

$$(x_A)_I = \frac{r_{AE}}{\beta_1}(y_A)_{кон} = \frac{1}{0,763}0,207 = 0,27.$$

$$(x_B)_I = \frac{r_{AE}}{\beta_1}(y_B)_{кон} = \frac{0,316}{0,763}0,347 = 0,144.$$

4. Определяем концентрацию извлекаемого вещества в смоле, выходящей и ступени II по уравнению материального баланса:

$$(y_A)_2 = (y_A)_{нач} + \frac{1}{\bar{D}_\Sigma}\left[(x_A)_1 - (x_A)_{кон}\right] = 0,0025 + \frac{1}{0,725}(0,27 - 0,160) = 0,156;$$

$$(y_B)_2 = (y_B)_{нач} + \frac{1}{\bar{D}_\Sigma}\left[(x_B)_1 - (x_B)_{кон}\right] = 0,0023 + \frac{1}{0,725}(0,144 - 0,052) = 0,129.$$

5. Расчеты по п.п. 3 и 4 повторяем для второй ступени:

$$\beta_2 = 1-(1-r_{AE})y_A - (1-r_{BE})y_B = (1-(1-1)0,156-(1-0,316)0,129 = 0,910.$$

$$(x_A)_2 = \frac{r_{AE}}{\beta_2} = \frac{1}{0,910} = 0,171 \neq (x_A)_{KOH};$$

$$(x_B)_2 = \frac{r_{BE}}{\beta_2} = \frac{0,316}{0,910} = 0,045 \neq (x_B)_{KOH}.$$

6. Принятые в пункте 1 значения $(x_A)_{КОН}$ и $(x_B)_{КОН}$ не совпадают со значением, вычисленными в пункте 6. Принимаем новые средние значения:

$$(x_A)_{КОН}=0,165;\ (x_B)_{КОН}=0,049.$$

и повторяем вычисления по пунктам 2 до 6.

7. Расчет по п.7 повторяется до тех пор, пока принятые и вычисленные значения $(x_A)_{КОН}$ и $(x_B)_{КОН}$ совпадут.

$$(x_A)_{КОН}=0,163;\ (x_B)_{КОН}=0,049.$$

Таким образом, отношение $L_i^+ / K^+$ в вытекающем из второй ступени растворе увеличивается до 3,33, вместо 1,02 в исходном растворе.

### 2.7.13. Применение адсорбции для очистки газов и жидкости

Адсорбционные и хемосорбционные методы очистки отходящих газов используют для очистки газов от оксидов азота, диоксида серы, галогенов и их соединений, сероводорода и сероорганических соединений, от паров ртути.

Адсорбция $NO_x$ составляющих выбросов контуров энергетических установок с теплоносителем на основе диссоциирующего тетраоксида азота осуществляется с применением цеолита на основе Н-морденита. Выбросы таких энергетических установок представляют собой концентрированные воздушные смеси $N_2O$, NO и $NO_2$ (содержание $NO_2$ 96-98%). Вначале их охлаждают до 265 К с целью выделения основного количества (до 83-87% $NO_2$) $NO_x$, возвращаемого в контур энергетической установки. Затем газовую смесь, содержащую несконденсировавшиеся $N_2O$, NO и $NO_2$, при 375-350 К подвергают адсорбционной очистки с целью полного поглощения NO и $NO_2$. Газовоздушную смесь после адсорбции при 670-770 К катализатора цеолит на основе Н-морденита, и выбрасывают в атмосферу. Насыщенный цеолит регенерируют острым паром.

Для улавливания $NO_x$ из отводящих газов используют метод адсорбции торфощелочными сорбентами в аппаратах кипящего слоя. Степень очистки газов от $NO_x$ сорбентом (смесь торфа и извести-пушонки), при содержании $NO_x$ 0,1-2,0% и времени контакта фаз 1,6-3,0 с достигает пушонки 96-99%. Больший эффект достигается при обработке торфа аммиаком, или при введении аммиака в кипящий слой торфа. Торф способствует окислению нитритов до нитратов.

При адсорбционной очистке газов от диоксида серы $SO_2$ используют твердые хемосорбенты, путем их введения в пылевидной форме в топки и (или) газоходы теплоэнергетических агрегатов.

В качестве хемосоорбентов используют известняк, доломит или известь и др.

*Адсорбционный метод очистки газов от галогенов и их соединений.*

Более глубокую очистку отходящих газов могут обеспечить хемосорбционные и ионообменные методы. Наиболее доступными твердыми хемосорбентами фторида водорода HF являются известняк, алюмогели, нефелиновые сиениты, фторид натрия.

Ионообменный метод обеспечивает более тонкую очистку. Сорбционная способность ионообменных волокнистых материалов по HF может достигать 12 мг-экв на 1 г сухого сорбента. Регенерация ионитов производится щелочными растворами NaOH и $NH_4OH$.

Очистка от хлора и хлорида водорода осуществляется лигнином и лигносульфонатом кальция, которые образуются в виде отходов химической переработки древесины и другого растительного сырья.

В качестве твердых поглотителей хлорида водорода из отходящих газов промышленности могут быть использованы хлорид железа и хлорид закисной меди в смеси с оксидом магния и др.

В современной промышленной практике для очистки от сероводорода $H_2S$ и сероорганических соединений используют массу, приготовленную из болотной руды или отходов производства глинозема из бокситов – красных шламов влажностью 50-55%, содержащих 45-48% $Fe_2O_3$, в качестве адсорбента. Эффективным адсорбентом $H_2S$ является активный уголь. Для нейтрализации образующейся в угле серной кислоты используют раствор карбоната натрия (соды) или иодообразный аммиак и др.

Предотвращение загрязнения атмосферы сероорганическими соединениями (сероуглерод $CS_2$, серооксид углерода COS, тиофены $C_4H_4S$, меркаптаны тиоспирты общей формулы RSH, тиоэфиры R-S-R и др.) осуществляют хемосорбционными и адсорбционными способами.

При очистки газов от паров ртути применяют методы, которые условно разделяют на физические (конденсационные, абсорбционные, адсорбционные, улавливания аэрозолей) и химические (хемосорбционные, газофазные). При демеркуризации отходящих газов активные угли предварительно модифицируют путем их обработки различными сульфатирующими, галоидирующими, сульфидирующими и другими реагентами: серной кислотой, хлоридами железа и ртути, серой, сульфидами металлов и т. п.

Адсорбент готовят в реакторе путем обработки активного угля типа АР водным раствором хлорида натрия, приготовляемым в смесительной емкости, с последующей его подсушкой горячим воздухом, поступающим из калорифера.

Для хемосорбции паров ртути используют адсорбенты (силикагели, цеолиты, глинозем) и вещества с высокоразвитой поверхностью (пемза, оксид магния, кремнозем и др.), а также различные волокнистые материалы.

Адсорбционные методы широко применяются для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика, и они биологически не разлагаются или являются сильнотоксичными.

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений ПВА красителей и др. В качестве адсорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки и пр.)

Ионообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод металлов (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия,

марганца и др.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений и радиоактивных веществ.

Ионный обмен широко применяется при обессоливании в процессе водоподготовки.

Жидкостную экстракцию применяют для очистки сточных вод, содержащих фенолы, органические кислоты, ионы металлов и др. Экстракция может быть экономически выгодным процессом, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение.

Десорбция летучих примесей, содержащихся в сточной воде, может проводиться в тарельчатых, насадочных и распылительных колоннах от неорганических и органических примесей: сероводорода, диоксида серы, сероуглерода, аммиака, диоксида углерода и др.

**Контрольные вопросы:**

1. В чем состоит сущность ионообмена?
2. Какие вещества используются в качестве ионитов?
3. При каких условиях протекает процесс хемсорбции?
4. Какие вещества используются в качестве сорбентов?
5. Что называется диализом?
6. От чего зависит интенсивность разделения?
7. Поясните графические изотермы Лангмюра?
8. Для каких целей используется фактор разделения?
9. В чем состоит сущность ионообмена бинарной смеси?
10. От каких факторов зависит процесс адсорбции или ионообмена?

# 2.8. Сушка твердых материалов термообработкой

## 2.8.1. Общие понятия и определения

Сушкой называется процесс удаления влаги (жидкости) из твердого материала путем испарения. Необходимое тепло подводится путем теплопроводности, конвекции и излучением.

Материал, содержащий преимущественно связанную влагу, называется гигроскопическим. Материал, содержащий несвязанную влагу, называется негигроскопическим.

Гигроскопической называется влага, при наличии которой парциальное давление над высушиваемым твердым материалом становится меньше давления насыщенного пара при той же температуре.

Несвязанная влага, содержащаяся в гигроскопическом материале, представляет собой избыточную влагу (сверх равновесного влагосодержания, соответствующего насыщения).

Связанная влага создает над поверхностью твердого материала давление пара, меньшее, чем над чистой жидкостью при той же температуре. Жидкость становится связанной при удержании ее в мелких капиллярах, при растворение в стенках клеток или волокон, при гомогенном растворении во всем объеме твердого тела и при химической или физической адсорбции на поверхности твердого вещества.

Влагосодержание (влажность) твердого материала обычно выражается количеством влаги, содержащейся в единице массы или объема сухого вещества.

Обычно расчет ведется на единицу массы.

Влагосодержание может быть выражено в процентах от общей массы, высушиваемого материала.

Если приинять за основу только массу сухого вещества, то наблюдаются одинаковые процентные измерения влаги на всех уровнях процесса сушки. При расчете на общую массу 2-3% изменения влагосодержания при высоком содержании влаги (свыше 70%) в действительности представляют изменение нагрузки испарения на 15-20%. Такие изменения подвергают чрезмерным напряжениям работу сушилки. На рис. 9.26 представлена диаграмма соотношения между влагосодержанием, рассчитанным на общую массу и на массу абсолютно сухого вещества.

Пересчет влагосодержаний производится по формулам:

$$\omega = \frac{\omega'}{1+\omega'}; \omega' = \frac{\omega}{1-\omega},$$

где $\omega$ - влагосодержание, рассчитанное на общую массу влажного материала, кг влаги/кг влажного вещества.

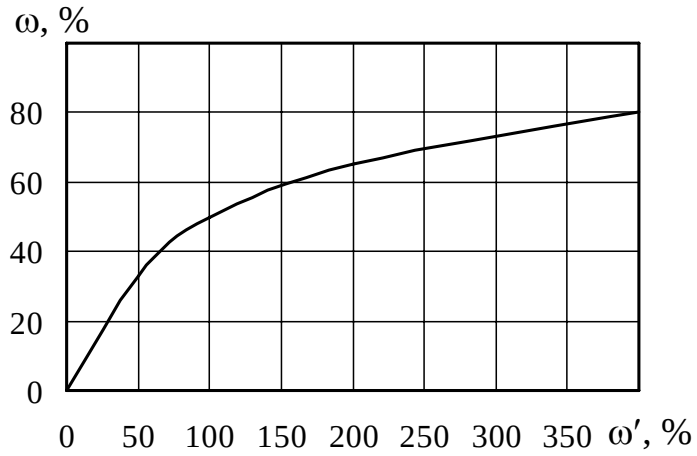



Рис. 2.26. Зависимость между влажностью, рассчитанную на общую массу и на абсолютно сухое вещество

*Градиент влаги* указывает на распределение влаги в каждый данный момент процесса сушки. Его величина зависит от природы твердого материала и от времени, прошедшего от начала процесса.

*Период постоянной скорости* представляет собой первый период процесса сушки, в течение которого скорость удаления воды с единицы высушенной поверхности остается постоянной.

*Критическое влагосодержание* - среднее влагосодержание материала в момент, когда заканчивается период постоянной скорости сушки.

*Период падающей скорости* - второй период сушки, когда мгновенная скорость высушивания начнет непрерывно уменьшаться.

*Критическое влагосодержание* – среднее влагосодержание материала в момент, когда заканчивается период постоянной скорости сушки.

*Период падающей скорости* – второй период сушки, когда мгновенная скорость высушивания начнет непрерывно уменьшаться.

*Равновесное влагосодержание* – предел, до которого может быть высушен материал при данных условиях температуры и относительной влажности воздуха.

*Свободная влага* – влага, которая может быть удалена при данных температуре и давлении. Сюда включаются и связанная и несвязанная влага.

*Первоначальное распределение влаги* показывает распределение влаги по всему твердому материалу при наличии сушки.

*Незавершенный цикл влаги* показывает собой отношение свободной влаги, содержащейся в материале в любой данный момент, к ее первоначальному содержанию.

*Внутренняя диффузия* при сушке может быть определена как движение жидкости или газа (пара) в порах твердого вещества под действием разности концентраций.

*Капиллярный поток* – поток жидкости через промежутки в твердом веществе и по его поверхности, вызванный молекулярные притяжением «жидкость-твердое вещество».

*Точка насыщения волокна* – это содержание влаги в клеточном материале (например, древесине), когда стенки клеток насыщены, а полости свободны от влаги. Ее можно определить так же, как равновесное содержание влаги в волокне, когда окружающая атмосфера близка к насыщению.

*Состояние всасывания* - такое состояние пористого тела во время сушки, когда капиллярное всасывание приводит к всасыванию воздуха в поры. Состояние жидкости, при котором невозможно капиллярное течение, наблюдается в порах твердого материала, когда уже исчезла сплошная пленка жидкости вокруг и между отдельными частицами, так что за счет капиллярных сил движение влаги уже не может осуществляться.

*Коэффициент полезного действия* сушилки определяется из отношения количества тепла, пошедшего на испарение воды, к количеству подведенного тепла. Термин «общего коэффициента полезного действия» указывает на эффективность всей системы в отличие от «коэффициента полезного действия сушильного пространства».

### 2.8.2. Теоретические основы сушки термообработкой

Рассмотрим два основных одновременно происходящих процесса: передачу тепла для испарения жидкости и перенос массы внутри твердого тела и с его поверхности. Факторы, влияющие на скорость этих процессов, определяют и скорость высушивания. В процессах промышленной сушки передача тепла осуществляется путем конвекции, теплопроводности или лучеиспускания. При этом поток тепла должен прийти в соприкосновение с внешней поверхностью, а затем проникнуть внутрь твердого материала. Исключение составляет сушка токами высокой частоты, когда тепло генерируется внутри твердого материала и создает там более высокую температуру, чем на его поверхности.

Во время сушки масса передается внутри твердого материала, как в виде жидкости, так и в виде пара, и только в виде пара уходит с его нагреваемой поверхности.

Движение внутри твердого материала происходит под влиянием градиента концентраций, который зависит от характерных свойств высушиваемого материала.

При изучении влияния внутреннего механизма движения потока жидкости на скорость сушки твердых материалов необходимо фундаментальное изучение внутренних условий.

В этом варианте следует рассматривать несколько случаев:

1. Диффузию в непрерывном гомогенном твердом теле.
2. Капиллярный поток в зернистых и пористых твердых материалах.
3. Поток, вызываемый градиентами уменьшения объема и давления.
4. Поток, вызываемый последовательной сменной процессов испарения-конденсации.

В процессе сушки в каждый момент времени преобладает один из способов движения потока, причем в разные периоды процесса эти способы могут быть разными.

При изучении внутреннего механизма движения потока жидкости необходимо опытным путем определять кривые градиентов влагосодержания, что не всегда удается.

Внешние условия включают температуру, влажность, поток воздуха, степень дробления и т. д. Их влияние на процесс сушки с высокой степенью достоверности может быть установлено.

Рассмотрим основные периоды сушки при внешнем подводе тепла, представленные в виде диаграммы влагосодержания (на сухое вещество).

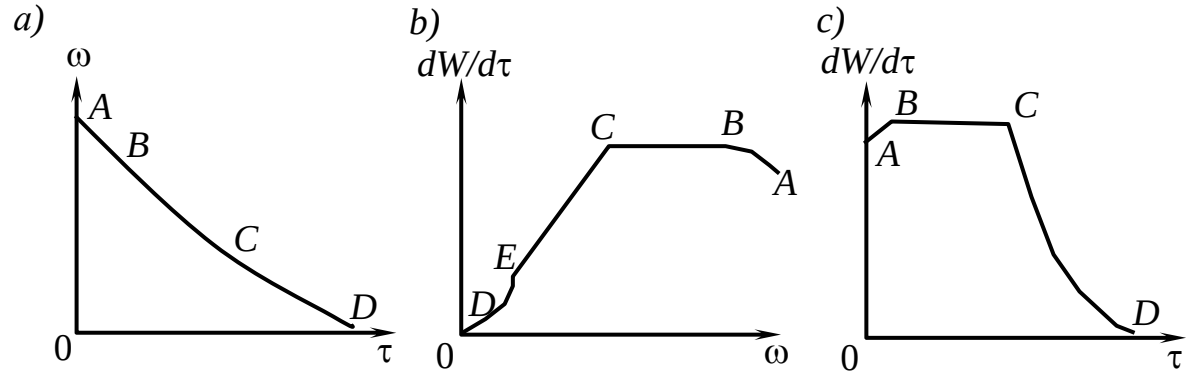



Рис. 2.27. Зависимости:

*a* – влагосодержания от периода сушки; *b* – скорости сушки от влагосодержания по сухому веществу; *c* – скорости сушки от периода сушки

Отрезок AB (рис.2.27 a, c) представляет период нагревания, который может оказать некоторое влияние на весь процесс. Отрезок *BC* на всех кривых представляет период постоянной скорости. Отрезок *CD* представляет период падающей скорости, для которого характерно непрерывное изменение скорости сушки до конца процесса. *B* точке *E* (рис. 2.27, b) нагреваемая поверхность материала становится полностью насыщенной, когда скорость процесса зависит только от скорости движения влаги внутри твердого тела. Точку *C* называют критической, а влагосодержание материала в этой точке – критическим влагосодержанием материала.

Рассмотрим период постоянной скорости. В этом периоде высушивание происходит путем диффузии пара с насыщенной влагой поверхности материала через инертную пленку воздуха в окружающую среду.

Скорость сушки зависит только от скорости подведения тепла к поверхности испарения.

Скорость массопередачи находится в равновесии со скоростью теплопередачи, а температура насыщенной поверхности остается постоянной.

При подводе теплоты путем лучеиспускания, теплопроводности и их комбинаций с конвекцией температура насыщенной поверхности возрастает, а в результате – и скорость сушки.

Когда тепло для испарения влаги в постоянном периоде сушки поступает от горячего газа, наступает динамическое равновесие между скоростью теплопередачи к материалу и скоростью удаления пара от поверхности.

Равновесие между скоростями тепло - и массообмена можно представить в виде уравнения:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{общ} F \Delta t}{r} = k_г F \Delta p, \qquad (2.176)$$

где $dW/d\tau$ - скорость сушки, кг/с (кг/час);

$\alpha_{общ}$ - общий коэффициент теплоотдачи, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$r$ – теплота испарения при $t'_{нас}$, дж/кг;

$k_г$ – коэффициент массоотдачи воздуха, кг/(м$^2$·с·Па);

$\Delta t = t - t'_{нас}$ – температура газа по сухому термометру, $^0$С;

$t'_{нас}$ - температура поверхности насыщения, $^0$С;

$\Delta p = p_{нас} - p : p_{нас}$ - давление водяного пара над поверхностью с температурой $t'_{нас}$, Па;

$p$ – парциальное давление водяного пара в газе, Па.

Из уравнения (2.176) следует, что величина постоянной скорости зависит от коэффициентов тепло- и массообмена, открытой поверхности, на которую действует высушивающая среда, и разности температур или влажности газового потока и мокрой поверхности твердого вещества.

Для многих случаев коэффициент теплоотдачи можно выразить формулой:

$$\alpha_K = \frac{AG^n}{D^m}, \qquad (2.177)$$

где $\alpha_K$ - коэффициент теплоотдачи конвекцией, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$G$ – массовая скорость газа-теплоносителя, кг/(с· м$^2$·);

$D$ – характерный для системы линейный размер, м;

$A$, $n$, $m$ – эмпирические постоянные.

Когда лучеиспускание и теплопроводность ничтожно малы, постоянная скорость сушки с поверхности может быть выражена с помощью коэффициента теплоотдачи по уравнению:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{AG^n F}{rD^m}(t - t'_{нас}) \qquad (2.178)$$

Когда испаряется вода, а газом-теплоносителем служит воздух, $t'_{нас}$ равна температуре мокрого термометра.

Для определения скорости сушки по формуле (2.178) необходимо знать величины эмпирических постоянных для данного случая и рассматриваемых геометрических форм.

Для потока, параллельного горизонтальным пластинкам, показатель n=0,35-0,80. Различия в показателях n объясняются различными режимами движения потока в пространстве над поверхностью испарения.

При отсутствии данных, коэффициент теплоотдачи для сушки параллельного потока можно приближенно определить по формуле:

$$\alpha_K = \frac{8.7G^n}{D^{0,2}}, \frac{Вт}{м^2 \cdot град}; \qquad (2.179)$$

где $n$=0,80 – экспериментальная величина для температуры воздуха $95^0$С.

В условиях установившегося режима температура поверхности испарения будет увеличиваться до тех пор, пока не наступит равновесие между скоростью теплопередачи к поверхности и скоростью теплоотдачи поверхностью на испарение. Преобразуем уравнение (2.176) путем замены разности парциальных давлений на разность влагосодержаний, учитывая, что:

$$k_г(p_{нас} - p) = k'(x_{нас} - x) \qquad (2.180)$$

$$k' = pk_г(M_{B.} / M_H) \qquad (2.181)$$

являются удовлетворительным приближением при низких влагосодержащих.

Здесь $k'$ - коэффициент массоотдачи, кг/(м$^2$·с· $\frac{кг}{кг}$);

$k_Г$ – коэффициент массоотдачи, , кг/(м$^2$·с· $\frac{н}{м^2}$);

$M_П$ – молекулярная масса диффундирующего пара;

$p_{нас}$ – давление пара жидкости при температуре поверхности испарения, Па;

$p$ – парциальное давление пара в воздухе, Па;

$x_{нас}$ – влагосодержание воздуха в условиях насыщения при температуре поверхности сушки, кг/кг сухого воздуха;

$x$ – влагосодержание воздух-теплоносителя, кг/кг сухого воздуха;

$p$ – общее давление, Па;

Для смесей воздух-вода при атмосферном давлении $k'$ =1,6 кг.

При наличии лучеиспускания скорости испарения и теплоотдачи балансируются следующим образом:

$$rk'(x_{нас} - x) = \alpha_K F(t - t'_{нас}) + \alpha_Л \varepsilon F(t_Л - t'_{нас}), \qquad (2.182)$$

где $r$ – теплота испарения, дж/кг, при температуре насыщения $t'_{нас}$;

$F$ – поверхность тепло- и массоотдачи, м$^2$;

$\alpha_K$ - коэффициент конвективной теплоотдачи, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$\alpha_Л$ - коэффициент лучистой теплоотдачи, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$t$ – температура газотеплоносителя, $^0$C;

$t_Л$ – температура источника лучистой теплоты, идущей на влажную поверхность, $^0$C;

$t_{нас}$ – температура влажной поверхности, $^0$C;

$\varepsilon$ - коэффициент черноты.

Уравнение (2.182) можно преобразовать для системы воздух-водяной пар с помощью психометрического отношения: $\alpha_K / k' = C_{нас}$, где $C_{нас}$ – теплоемкость влажного воздуха дж/(кг·град), тогда:

$$\frac{r}{C_{нас}}(x_{нас} - x) = (t - t'_{нас}) + \frac{\alpha_Л \varepsilon}{\alpha_K}(t_Л - t'_{нас}) \qquad (2.183)$$

Уравнение (9.183) решается методом последовательных приближений или графически. Искомыми величинами являются $x_{нас}, t'_{нас}$ и истинная скорость испарения.

Для определения скорости сушки выразим уравнение (2.176) через уменьшение содержания влаги, а не количества испаренной воды.

Для испарения с поверхности влажного материала, лежащего на противне, если объем его не изменяется уравнение (2.176) можно записать в виде:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{общ}}{\rho_{тв} r d}(t - t'_{нас}), \qquad (2.184)$$

где $dW/dt$ – скорость сушки, кг воды/(с·кг сухого вещества);

$\alpha_{общ}$ - общий коэффициент теплоотдачи, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$$\alpha_{общ} = (\alpha_K + \alpha_Л)\left[1 + \frac{\overline{F}'}{1 + d(\alpha_K + \alpha_Л)/\lambda}\right], \qquad (2.185)$$

где $\overline{F'}$ - отношение площади внешней неувлажненной поверхности к площади поверхности испарения;

$d$ – толщина слоя материала в противне, м;

$\lambda$ - теплопроводность влажного материала, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$;

$\rho_{тв}$ - насыщенная плотность сухого материала, кг/м$^3$;

$r$ – теплота испарения , дж/кг;

$t$ – температура горячего воздуха, $^0$C;

$t'$ - температура поверхности испарения, $^0$C.

Аналогичное уравнение можно получить для непрерывного процесса:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{общ} a}{\rho_{тв}}(t - t'_{нас}), \qquad (2.186)$$

где $a$ – удельная поверхность теплоотдачи, м$^2$/м$^3$; слоя или М$^{-1}$.

В уравнениях (2.184) и (2.186) неизвестными величинами являются $\rho_{тв}$ и (или) $a$.

Величина *a* определяется экспериментально.

Если известна доля пустот (порозность), то для сферических частиц можно определить по зависимости:

$$a = \frac{6(1-\varepsilon')}{(D_r)_{ср}}. \qquad (2.187)$$

Для одинаковых цилиндрических частиц:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{общ}}{\rho_{тв} r d}(t - t'_{нас}),\ a = \frac{4(0,5D_0 + z)(1-\varepsilon')}{D_0 z}, \qquad (2.188)$$

где $\varepsilon'$ - доля пустоты;

$(D_r)_{ср}$ - средний диаметр сферических частиц, м;

$D_0$ – диаметр цилиндрика, м;

$z$ – высота цилиндрика.

Для цилиндрических частиц, длина которых значительно превышает диаметр, членом 0,5 $D_0$ в уравнение (2.188) можно пренебречь.

*Пример* Неорганический пигмент с насыпной плотностью 640,6 кг/м$^3$ сушится в туннельной сушилке, состоящей из двух ярусов, в каждом по 44 противня из нержавеющей стали глубиной 32 мм, промежутки между ними по 38 мм. Площадь противня 0,0168 м$^2$, эквивалентный диаметр канала для потока воздуха 0,072 м$^2$. Скорость входящего воздуха 1,52 м/с, что соответствует массовой скорости 1,36 , кг/(с· м$^2$). Температура входящего воздуха 121$^0$С и его влагосодержание 0,072 кг/кг, что соответствует температуре мокрого термометра 53$^0$С. рассчитать начальную и среднюю скорость сушки в периоде постоянной скорости.

*Решение.* 1. Коэффициент теплоотдачи путем конвекции рассчитывается по уравнению (9.188):

$$\alpha_K = \frac{8,7G^n}{D^{0,2}} = \frac{8,7(1,36)^{0,8}}{(0,072)^{0,2}} = 18,7\ \frac{Вт}{м^2 \cdot град}.$$

2. Скорректируем величину $\alpha_K$ с учетом лучеиспускания и теплопроводности в соответствии с уравнением (9.184), принимая F′ для противней указанных размеров F′=1,2 и d=0,032, $\alpha_Л$ =8,4 $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$ (если $t'_{нас}$ рассчитана, то эту величину можно проверить и повторить расчет, если это окажется необходимым). Значение λ обычно трудно определить. Для данного случая можно принять λ=1,38 $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$.

$$\alpha_{общ} = (\alpha_K + \alpha_Л)\left[1 + \frac{F'}{1 + d(\alpha_K + \alpha_Л)/\lambda}\right] = (18,7 + 8,4)\left[1 + \frac{1,2}{1 + 0,032(18,7 + 8,4)/1,38}\right] =$$

$$= 46,9\ \frac{Вт}{м^2 \cdot град}.$$

3. Температура поверхности испарения определяется по уравнению:

$$(x_{нас} - x) = \frac{\alpha_{общ} C_{нас}}{r\alpha_K}(t - t'_{нас})$$

По методу последовательного приближения находим $t'_{нас}$ =59$^0$C; $x'_{нас}$ =0,146 кг/кг.

5. Начальная скорость сушки определяется по уравнению (9.183):

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\alpha_{общ}}{\rho_{тв} rd}(t - t'_{нас}) = \frac{46,9(121-59)}{640 \cdot 0,032 \cdot 2,36 \cdot 10^6} = 0,061$$

$$(dW / d\tau = 0,061 \frac{кг.воды}{С \cdot кг.сух.вещ - ва})$$

При прохождении воздуха вдоль противней его температура падает. Если потери тепла незначительны, то температура воздуха, прошедшего над противнем, определяется путем интегрирования уравнения дифференциального баланса тепла вдоль длины противня:

$$t = t'_{нас} + (t_1 - t'_{нас}) exp \frac{-\alpha_{общ} L}{GbC_{нас}} = 59 + (121-59) \frac{-46,9 \cdot 0,66}{1,356 \cdot 0,038 \cdot 1121} = 95^0 C.$$

Среднее логарифмическое значение разности температур равно30$^0$C, а средняя скорость сушки, вычисленная по уравнению составляет 0,46·10$^{-4}$кг воды/(с·кг сухого вещества).

### Контрольные вопросы

1. Чем отличается гигроскопический материал от негигроскопического?
2. Что называется гигроскопической влагой?
3. Какая влага называется несвязанной, а какая – связанной?
4. Каким образом выражается влагосодержание?
5. От каких факторов зависит градиент влаги?
6. Что представляет собой период постоянной скорости?
7. Что называется критическим влагосодержанием?
8. Что называется точкой насыщения волокна?
9. Что называется капиллярным потоком?
10. Что такое КПД сушки?
11. От чего зависит величина постоянной скорости?

## 2.9. Сушка вымораживанием

# 2.9.1. Основные сведения

Сушка вымораживанием применяется в тех случаях, когда обычные методы удаления влаги из материала оказываются неудовлетворительными.

Вымораживанием высушивают некоторые пищевые продукты. Например, фруктовые и овощные соки, мясо, молоко, рыбу, чайный экстракт, а также медицинские препараты, например, плазму и сыворотку крови, бактериальные и вирусные культуры и вакцины, антибиотики, гормоны, аминокислоты, витамины, гистологические и цитологические препараты.

Основные преимущества сушки вымораживанием заключаются в том, что этот процесс позволяет:

1. Избежать химических изменений компонентов в условиях низких температур.
2. Свести к минимуму потери летучих компонентов.
3. Высушить продукты без вспенивания.
4. Сохранить дисперсность составных частей высушиваемого материала.
5. Свести к минимуму коагулирование составных частей.
6. Исключить агломерацию (спекание, объединение) частиц.
7. Поддерживать стерильность продукта.
8. Свести к минимуму или исключить окисление продукта.

## 2.9.2.Теоретические основы сушки

Сушка вымораживанием представляет собой особый случай сублимации, когда вода, находящаяся в замороженном (твердом) состоянии, сублимируется и удаляется из материала непосредственно в виде пара, минуя жидкую фазу.

Сушку необходимо проводить в условиях глубокого вакуума, так как давление насыщенного пара над поверхностью льда значительно ниже атмосферного.

Если бы вода находилось в материале в чистом состоянии, то высушивать его вымораживанием можно было бы при температуре близкой к $0^0$С и давлении 4,6 мм рт. ст. Обычно вода в материале находится либо в виде раствора (эвтектической смеси), либо в связанном состоянии.

Чтобы вода все время оставалась в твердой фазе, материал нужно охлаждать ниже $0^0$С. Обычно на практике в большинстве случаев поддерживают температуру от –10 до -$40^0$С и остаточное давление от 2 до 0,1 мм рт. ст. (табл. 2.2).

Таблица 2.2

***Давление насыщенного пара и теплота сублимации льда***

| Температура $^0$С | Давление пара | | Теплота сублимации $r_{суб}\cdot10^{-3}$дж/кг |
|---|---|---|---|
| | мм рт. ст. | Н/м$^2$(Па) | |
| 0 | 4,579 | 610,38 | 2835 |
| -10 | 1,950 | 259,94 | 2812 |
| -20 | 0,776 | 103,44 | 2789 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| -30 | 0,286 | 38,12 | 2770 |
| -40 | 0,097 | 12,93 | 2759 |

В процессе сушки можно выделить два основных периода: период постоянной скорости сушки и период падающей скорости (рис. 2.28).

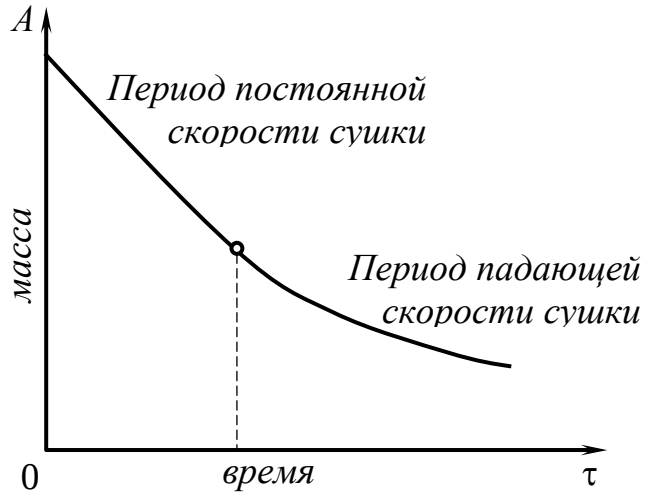



Рис. 2.28. Кривая сушки вымораживанием

В первом периоде сушки лед сублимируется со скоростью, зависящей от количества поступающего тепла и тепла поглощаемого в процессе сублимации.

Скорость сублимации $dW/d\tau$ выражается следующим уравнением:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{Q}{r_0} = \frac{KF\Delta t}{r_0}, кг/с, \qquad (2.188)$$

где $Q$ – тепловая нагрузка, Вт;

$r_0$ – теплота сублимации, дж/кг;

$K$ – общий коэффициент теплопередачи, $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$.

$F$ – поверхность теплопередачи, м$^2$;

$\Delta t$ – разность температур между источником тепла и льдом, град.

Скорость поглощения тепла пропорциональна поверхности теплопередачи и разности температур между источником тепла и льдом. Величина $K$ зависит от способа передачи тепла. Если в процессе сушки обеспечен хороший контакт между материалом и поверхностью теплопередачи, то кинетика переноса будет определяться механизмом теплопроводности.

При плохом контакте передача тепла будет осуществляться, главным образом, радиацией. Этот способ является основным при применении специальных источников лучистой энергии. Коэффициент теплопередачи колеблется в пределах 3-11 $\frac{Вт}{м^2 \cdot град}$, когда в кинетике теплопередачи преобладает теплопроводность.

При радиации величину $K$ можно рассчитать, пользуясь значениями комбинированного коэффициента излучения.

Поверхность теплопередачи зависит от конструкции аппарата.

Разность температур определяется между греющей средой и льдом. Максимальная температура греющей среды не должна быть выше предела, при котором начинается подтаивание льда в высушиваемом материале.

При мягких режимах сушки влажные материалы толщиной до 30 мм в периоде постоянной скорости (при температуре от –10 до -20$^0$С) высушиваются на глубину 1 мм за один час.

Тонкие слои такого материала обычно высушиваются быстрее в 2-4 раза.

В трудно высушиваемых материалах интенсивность удаления влаги может доходить до 0,2 мм за час.

Для многих материалов на удаление 95% содержащейся в ней влаги требуется всего 80% времени, необходимого для полной сушки в периоде постоянной скорости.

На удаление остальных 5% влаги затрачивается примерно 20% общего времени сушки.

На рис. 2.29 показана схема процесса сушки вымораживание.

Для замораживания обычно используются наружное охлаждение и самозамораживание, которое имеет место в условиях глубокого вакуума в результате интенсивного испарения воды.

Если из материала тепла уходит больше, чем поступает в него из окружающей среды, то происходит самозамораживание.

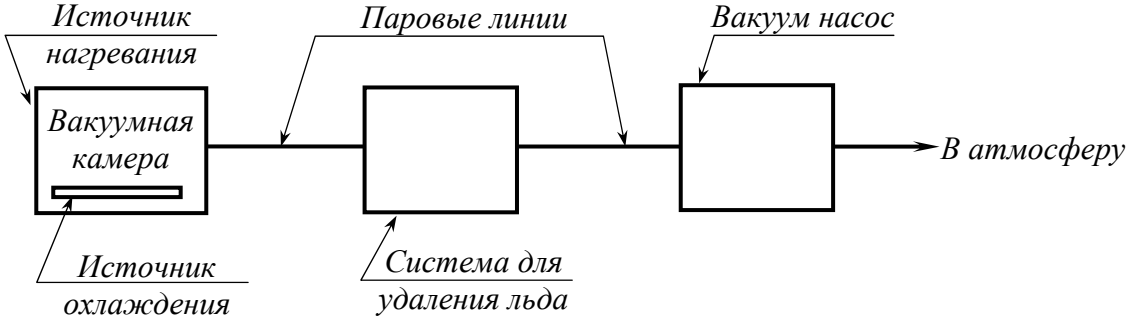



Рис. 2.21. Схема установки для сушки вымораживанием

В противном случае необходимо предварительное замораживание материала путем специального охлаждения в отдельном аппарате или в основном аппарате (вакуумной камере) с помощью хладагента, циркулирующего через рубашку или змеевик.

Для сублимации 1 кг льда требуется примерно 2790 кДж тепловой энергии (табл. 2.2).

Для небольших тел иногда бывает достаточно теплоты окружающей среды.

В большинстве случаев нагрев производится с помощью внешних источников тепла, к числу которых относится горячая вода, циркулирующая через змеевик и рубашки, электрические нагревательные элементы, инфракрасные нагреватели.

*Вакуумная камера* должна отвечать следующим требованиям:

1. Высокая степень герметичности.
2. Обеспечивать постоянство режима сушки.

3. Иметь источник тепла для сублимации.
4. Иметь отверстие достаточных размеров для удаления водяных паров с минимальным понижением давления.
5. Иметь устройства для загрузки и выгрузки продукта.

*Паровые линии* служат для отвода водяного пара и неконденсирующихся газов из вакуумной камеры. Удельный объем воздуха и водяного пара при глубоком вакууме представлен в табл. 2.3.

Диаметры труб паровых линий должны быть существенно больше диаметра труб для транспортировки жидкостей.

Система для удаления воды. Применяют три метода удаления воды: конденсацию, поглощение и откачивание насосом.

Таблица 2.3

## *Удельный объем воздуха и водяного пара при глубоком вакууме*

| Абсолютное давление | | Удельный объем (при $0^0$C) $\upsilon \cdot 10^{-3}, м^3/кг$ | |
|---|---|---|---|
| мм рт. ст. | Н/м$^2$ | воздух | водяной пар |
| 1 | 133,3 | 0,58 | 0,93 |
| 0,5 | 66,7 | 1,16 | 1,87 |
| 0,1 | 13,3 | 5,84 | 9,36 |
| 0,05 | 6,7 | 11,65 | 18,72 |
| 0,01 | 1,3 | 58,40 | 93,62 |
| 0,005 | 0,7 | 116,56 | 187,24 |
| 0,001 | 0,1 | 584,04 | 936,20 |

При конденсации поверхность теплообмена охлаждается хладагентом. Водяной пар конденсируется на поверхности в виде тонкого слоя льда. При низких температурах для непосредственного удаления водяных паров могут быть использованы гигроскопические жидкости. Химические поглотители удаляют воду в виде химических соединений. Например, пятиокись фосфора, реагирует с водой, образует метафосфорную кислоту, хлорид кальция, сульфат кальция и хлорид лития образуют гидраты. Такие поглотители применяются на малых производствах.

Физические поглотители удаляют водные пары путем адсорбции на активных поверхностях.

## *Расчет вакуумной линии*

Перепад давления Δp определяется по формуле:

$$\Delta p = \lambda \frac{\ell}{d} \frac{\rho \upsilon^2}{2}, \qquad (2.189)$$

где $\lambda$ - коэффициент трения;

$\ell$ - длина линии;

$\rho$ - плотность пара при средних величинах температуры и давления;

$\upsilon$ - скорость потока;

$d$ – внутренний диаметр трубопровода.

Уравнение (2.189) можно преобразовать к виду:

$$\Delta p = \frac{31,8VLZ}{d^4} = \frac{32,1WLZ}{\rho d^4}, н/м^2 (Па), \qquad (2.190)$$

где $V$ – объемная производительность;

$Z$ – вязкость пара при средней температуре в линии кг/(м·с);

$D$ – внутренний диаметр трубопровода, м;

$W$ – массовый расход пара, кг/с.

$$\Delta p = \frac{0,0003(1,81+0,0055t)VL}{d^4} = \frac{0,02(1,81+0,0055t)WL}{60\rho d^4} \qquad (2.191)$$

где t – средняя температура воздуха.

Для водяного пара:

$$\Delta p = \frac{0,0003(0,99+0,0037t)}{d^4} = \frac{0,02(0,94+0,003t)WL}{60\rho d^4} \qquad (2.192)$$

Уравнения (2.191) и (2.192) справедливы при температурах потока от –50 до $+50^0$C.

Когда известен перепад давления, по этим уравнениям можно рассчитывать диаметр трубопровода. Для проектных целей размеры трубопроводов можно оценить, исходя из предположения, что перепад давления составляет 10% абсолютного давления в системе.

Приближенно диаметры трубопроводов можно определить по формулам:

- для воздуха

$$d = \left( \frac{5,4 \cdot 10^8 \rho VL}{p^2} \right)^{0,25} = \left( \frac{546 \cdot 10^6 WL}{p^2} \right)^{0,25}$$

- для водяного пара

$$d = \left( \frac{4,5 \cdot 10^8 \rho VL}{p^2} \right)^{0,25} = \left( \frac{455 \cdot 10^6 WL}{p^2} \right)^{0,25}.$$

# 2.10. Растворимость газов в воде

Для того, чтобы найти коэффициент растворимости газа в жидкости, обычно необходимо установить температуру, равновесное парциальной давление растворяемого газа в газовой фазе и концентрацию растворяемого газа в жидкой фазе. Строго говоря, должно быть установлено общее давление системы и парциальное давление растворимого газа, но в тех случаях, когда общее давление невелико – не выше 5 атм, можно с уверенностью считать, что

растворимость не зависит от общего давления системы, и вычислить ее по одному парциальному давлению растворяемого газа. Например, растворимость аммиака при $30^0$C и парциальном давлении $NH_3$ 260 мм рт. ст. составляет 20 кг $NH_3$ на 100 кг воды $H_2O$.

Этот метод применяется к системам, для которых не соблюдается закон Генри.

Если закон Генри соблюдается, то растворимость определяется константой Генри H и температурой, причем $H = p_A/x_A$ атм/моль ($x_A$ – мольная доля газа в растворе). Для целого ряда газов закон Генри соблюдается очень хорошо, пока парциальное давление газа не превышает 1 атм.

Если парциальное давление больше 1 атм, данная величина H может быть использована только в узком интервале парциальных давлений. Определение растворимости газа при повышенных давлениях требует точного установления парциального давления растворяемого газа, температура и величины H.

Растворимость газов в воде приведена в справочниках в виде таблиц.

Пользуясь приведенными таблицами растворимости, следует помнить, что если парциальное давление растворяемого газа не указано, величину H можно с уверенностью применять только для давлений не выше 1 атм.

Там, где парциальное давление указано, данная величина H может быть использована для давлений, отличающейся от указанной величины не более чем на ±1 атм.

Рассмотрим несколько примеров использования константы Генри.

*Пример 1.* 1. Определить, какое количество водорода может растворяться в 100 кг воды из газовой смеси. Давление газовой смеси 760 мм рт. ст., температура $20^0$C. Для парциального давления 1 атм и температуры $20^0$C $H=6{,}83\cdot10^4$.

*Решение.* 1. Мольная доля водорода в жидкой фазе:

$$x_A = \frac{p_A}{H};\ p_A = \frac{200}{760} = 0{,}263 атм.$$

тогда $x_A = \frac{p_A}{H} = \frac{0{,}263}{68300} = 0{,}00000385.$

2. Количество водорода, приходящегося на 100 кг воды:

$$\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right)\frac{M_A}{M_S}\cdot 100 = \frac{0{,}00000385}{1-0{,}00000385}\cdot\frac{2{,}02}{18{,}02}\cdot 100 = 0{,}0000431 кг$$

здесь $M$ – молекулярный вес.

Таким образом, 0,0000431 кг водорода может раствориться в 100 кг воды при $20^0$C из газовой смеси, имеющей парциальное давление 200 мм рт. ст.

*Пример 2.* Концентрация кислорода, растворенного в воде, составляет 0,03 кг на 100 кг $H_2O$.

Какое равновесное парциальное давление кислорода будет иметь этот раствор при $20^0$C?

*Решение:* Если парциальное давление $p_A$ больше 1 атм, то его величина должна быть известна – иначе нельзя правильно выбрать H. В этом случае принимается метод последовательного приближения.

1. В первом приближении принимаем $p_A<1$ атм и по таблице выбираем H, соответствующее $25^0$C. $H=4{,}38\cdot10^4$

$$p_A= 43800\cdot0{,}0001688=7{,}39 \text{ атм}$$

2. Выбираем другое значение H для парциального давления 7,39 атм (5620 мм рт. ст.) путем интерполяции этой величины при $25^0$C.

$$H=4{,}89\cdot10^4$$

$$p_A= 48900\cdot0{,}0001688=6280 \text{ мм рт. ст.}$$

3. Третье приближение, сделанное в предположении, что $p_A=8{,}35$ атм, позволит получить значение H с достаточной степенью точности:

$$H=4{,}95\cdot10^4$$

$$p_A=49500\cdot0{,}0001688=8{,}35 \text{ атм}=6350 \text{ мм рт. ст.}$$

Таким образом, 0,03 кг кислорода, растворенным в 100 кг воды при $25^0$C, соответствует парциальное давление 6350 мм рт. ст.

Существует также приближенная пропорциональность между концентрацией газа в жидкости и в газовой фазе, когда составы выражены в других единицах измерения, особенно для сравнительно разбавленных растворов. Применимость закона Генри в этих случаях должна проверяться экспериментально.

# 2.11. Кристаллизация

### 2.11.1. Равновесные соотношения

Процесс кристаллизации имеет большое значение в промышленности, так как ряд веществ находят практическое применение именно в форме кристаллов. Этот процесс широко используется при очистке веществ, так как он обеспечивает высокую степень разделения на одной ступени. С помощью кристаллизации удается получать твердые химические вещества в чистом и удобном для обращения виде.

Кристаллизацию веществ можно проводить из паров, расплава или раствора.

В промышленности в большинстве случаев кристаллизацию ведут из раствора.

Для расчетных целей необходимо знать равновесные соотношения или располагать достаточными сведениями о растворимости.

Для составления тепловых балансов желательно иметь энтальпийные диаграммы.

Равновесные соотношения в процессе кристаллизации непосредственно связаны с данными по растворимости, на основании которых строят фазовые диаграммы. Эти данные приводят обычно в относительных массовых единицах, учитывающих относительные массы безводного вещества к массе растворителя.

При наличии кристаллизационной воды указывают также состав кристалла.

Во многих случаях процесс кристаллизации протекает медленно. Маточный раствор в конце процесса находиться в контакте со сравнительно большой поверхностью кристаллов. Это приводит к тому, что концентрация жидкости становится практически равной концентрации насыщенного раствора при конечной температуре процесса.

В этих случаях выход кристаллов определяется по составу исходного раствора и растворимости вещества при конечной температуре.

При малой скорости роста кристаллов, для достижения равновесия требуется значительное время.

Это характерно для высоковязких растворов и при оседании кристаллов на дно. При этом маточный раствор перенасыщается, и выход кристаллов уменьшается. Выгруженная из кристаллизатора масса содержит часть маточного раствора.

При гидратации выпавших кристаллов необходимо учитывать кристаллизационную воду.

Для теоретического расчета процесса кристаллизации можно использовать формулу:

$$C = R\frac{100W_0 - S(H_0 - E)}{100 - S(R-1)},$$

где $C$ – масса образовавшихся кристаллов;

$R$ – отношение молекулярных масс водной и безводной солей;

$S$ – растворимость вещества при конечной температуре процесса;

$W_0$ – масса безводного вещества в исходном растворе;

$H_0$ – общая масса растворителя в исходном растворе;

$E$ – масса растворителя, испарившегося в процессе кристаллизации.

*Пример*. 10000 кг 30% раствора $Na_2CO_3$ медленно охлаждают до $20^0$С. При этом образуются кристаллы водной соли $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Растворимость $Na_2CO_3$ при $20^0$С составляет 21,5 частей безводной соли на 100 частей воды. Во время охлаждения 3% от массы начального раствора теряется за счет испарения.

Определить массовое количество образовавшихся кристаллов $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

*Решение.* Так как молекулярная масса $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ равна 286,2 кг/кмоль, а молекулярная масса $Na_2CO_3$ равна 106 кг/кмоль, то $R$=286,2:106=2,7. Величина $W_0$=0,3·10000=3000 кг. Количество испарившегося растворителя составляет: $E$=0,03·10000=300 кг. Следовательно, $H_0$-$E$=10000-3000-300=6700 кг.

Масса образовавшихся кристаллов определяется по формуле:

$$C = R\frac{100W_0 - S(H_0 - E)}{100 - S(R-1)} = 2,7\frac{100\cdot 3000 - 21,5\cdot 6700}{100 - 21,5(2,7-1)} = 6636кг.$$

Для получения чистоты продукта применяется центрифугирование или фильтрование с целью отделения маточного раствора. Кроме того, кристаллы промывают свежим растворителем на центрифуге или фильтре. Иногда применяется перекристаллизация.

Теплота кристаллизации оценивается при составлении теплового баланса. Теплота кристаллизации – это так называемая скрытая теплота, сопровождающая процесс выпадения кристаллов из насыщенного раствора.

При кристаллизации выделяющееся тепло зависит от концентрации и температуры раствора. Теплота кристаллизации связана с теплотой растворения кристаллов и теплотой разбавления раствора.

Теплотой растворения называют количество тепла, выделяющееся при растворении единицы массы твердого тела в достаточно большом объеме воды. Теплоту кристаллизации обычно принимают равной теплоте растворения, взятой с обратным знаком, что равносильно пренебрежению теплотой разбавления.

*Пример*. Теплота, поглощаемая раствором в процессе изотермического растворения 1 кмоль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при $18^0$C в большом количестве воды, равна 3180 ккал. Определить теплоту кристаллизации 1кг $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, если теплотой разбавления можно пренебречь.

*Решение*. Молекулярная масса $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ составляет 246,5 кг/кмоль. Отсюда теплота кристаллизации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ равна:

3180:246,5=12,9 ккал/кг.

Если в растворе находится несколько веществ, одно из них можно выкристаллизовывать, оставляя остальные в растворе. Такая кристаллизация называется фракционированной. Она основана на различной растворимости солей, если другое вещество значительно отличается от его растворимости в чистом растворителе. Например, растворимость NaCl при в относительных единицах составляет 36% (36 г на 100 г $H_2O$), а растворимость $NaNO_3$ – 88% (88 г на 100 г $H_2O$), однако раствор, насыщенный при этой же температуре обеими солями, будет содержать только 25% NaCl и 59% $NaNO_3$.

Взаимные растворимости этих двух солей изображены графически (рис. 2.30).

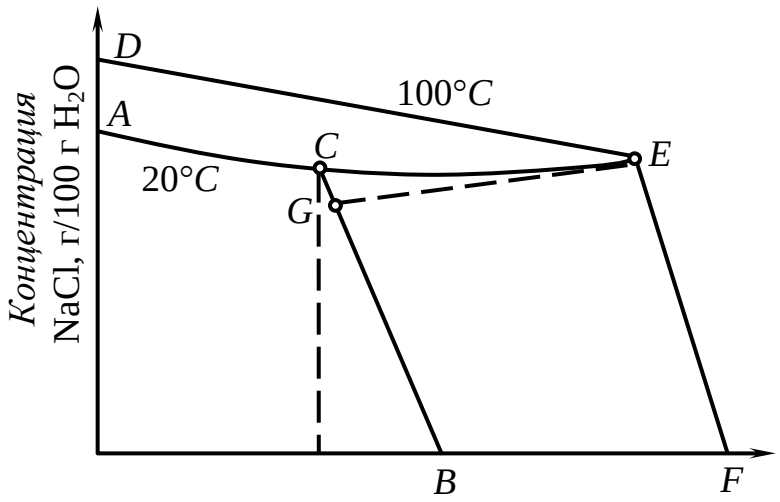



Рис. 2.30. Фракционированная кристаллизация NaCl и $NaNO_3$

Линия *DEF* соответствует температуре $100^0$C, при которой растворимость NaCl составляет 40% (40 г на 100 г $H_2O$), а растворимость $NaNO_3$ – 176% (176 г на 100 г $H_2O$).

Раствор насыщен обеими солями, при этой же температуре содержит 17% NaCl и 160% $NaNO_3$. Эти линии изображены в виде прямых (*DE* и *EF*) при отсутствии более подробных сведений. Линия *ACB* соответствует кривой растворимости при $20^0$C. Линия EC показывает, как меняется состав раствора, насыщенного обеими компонентами с изменением температуры.

Если состав раствора при $100^0$C соответствует точкам на линии *DE*, то он является насыщенным по отношению к NaCl, но ненасыщенным по отношению к $NaNO_3$. Если же состав раствора соответствует точкам на линии *EF*, то он является насыщенным по отношению к $NaNO_3$, но не насыщенным по отношению к NaCl.

*Пример*. Рассмотрим выделение $NaNO_3$ и NaCl из раствора, насыщенного при $100^0$C обеими солями, т.е. отвечающего составу в точке E (рис.1). Если расчет вести на 100 кг $H_2O$, то раствор будет содержать 17 кг NaCl и 160 кг $NaNO_3$. При охлаждении до $20^0$C раствор станет перенасыщенным по отношению к $NaNO_3$ и начинается кристаллизация этой соли. Состав раствора будет изменяться вдоль линии *EG*. С наступлением равновесия при $20^0$C состав будет соответствовать точке G. Абсцисса точки *G* может быть вычислена на основе подобия треугольников, если линию *CB* считать прямой.

Тогда

$$59 + \frac{(88-59)(25-17)}{25} = 68{,}3\text{кг } NaNO_3.$$

При охлаждении раствора вдоль линии *EG* выделится 160-68,3=91,7 кг $NaNO_3$, при этом NaCl целиком остается в растворе.

Если раствор испарять при $100^0$C до начальной концентрации $NaNO_3$, равной 160% (160 г соли на 100 г воды), то из него будет выделяться NaCl,

который может быть удален из раствора. Концентрация раствора снова окажется соответствующей точке *E*, и цикл повторится. При каждом охлаждении будет выпадать в виде кристаллов (97,1:160)·100=57,3% $NaNO_3$, находящегося в растворе, а при испарении будет осаждаться такой же процент NaCl.

### 2.11.2. Механизм образования кристаллов в растворах

Процесс образования кристаллов контролируется при любом способе проведения процесса. Чтобы получить однородные по величине кристаллы при периодическом проведении процесса, следует в начальный момент образовать как можно больше центров кристаллизации. При непрерывном процессе число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени, должно быть постоянно и равно числу кристаллов, удаляемых из кристаллизатора за тоже время. Это достигается двумя путями.

Во-первых, образование центров кристаллизации должно быть в определенной узкой щели аппарата.

Во-вторых, для удержания маленьких кристаллов в рабочей зоне аппарата, кристаллизатор должен работать подобно классификатору.

Для инициирования процесса образования центров кристаллизации, в кристаллизатор добавляется необходимое количество зародышей в виде раздробленных кристаллов.

Зародыши могут образовываться также в ходе процесса.

Новые центры кристаллизации образуются следующими путями:

1. Самопроизвольное образование центров кристаллизации в растворах, не содержащих затравки.
2. Образование центров кристаллизации в результате истирания кристалл, находящихся в растворе. Разрушенные кристаллы быстро восстанавливают свою первоначальную форму, оказываясь, таким образом, центрами кристаллизации.
3. Энергичное перемешивание, способствующее соударению кристаллов в растворе друг с другом или со стенками кристаллизатора, способствует разрушению выросших кристаллов и образованию новых центров кристаллизации.
4. Образование центров кристаллизации в результате затравочного влияния кристаллов, уже находящихся в растворе. Это достигается, например, повышениями скорости перемешивания, что способствует более однородному распределению кристаллов в растворе и увеличивает их затравочное воздействие.
5. Образование центров кристаллизации в ограниченных зонах раствора в результате локального изменения концентрации.

Например, отвод тепла через стенки сосуда приводит к возникновению температурных градиентов вблизи них, что способствует перенасыщению раствора и ускорению процесса образования зародышей.

Перечисленные выше пути образования центров кристаллизации на практике переплетаются между собой и разделить их полностью практически невозможно.

Для практических целей, с точки зрения контроля процесса, третий и четвертый методы можно рассматривать как эквивалентные.

**Контрольные вопросы:**

1. В каких случаях применяется сушка вымораживанием?
2. В чем состоит преимущество сушки вымораживанием?
3. Сущность процесса сушки вымораживанием?
4. Каким образом находится коэффициент растворимости газов в жидкости?
5. При каких условиях растворимость газов определяется константой Генри и температурой?
6. Что называется теплотой кристаллизации?
7. На чем основана фракционированная кристаллизация?
8. Что необходимо для образования центров кристаллизации?
9. Что необходимо для получения однородных по величине кристаллов?
10. Какие пути существуют для получения новых центров кристаллизации?

# 2.12. Мембранные процессы разделения жидкости и газа

## 2.12.1. Основы переноса в жидкости и газе

К современным методам разделения относятся: струйный, центробежный, электромагнитный и диффузионный. Известен также метод, применяемый при обогащении гелия через стеклянную перегородку.

Процесс разделения, основанный на использовании перегородок (мембран) получил промышленное применение. Перенос газов через перегородку под действием градиента суммарного давления осуществляется различными способами.

*Перенос жидких сред* через полимерные перегородки осуществляется путем селективной диффузии компонентов. Скорость этого переноса лимитируется следующими явлениями:

1. Адсорбцией и растворением компонента в полимере.

2. Диффузией растворенного вещества через перегородку под действием разности потенциалов.
3. Десорбцией и испарением растворенного вещества с поверхности полимера.

Разделение быстрых и медленных молекул с помощью перегородки представляет собой процесс диффузионного переноса массы.

Скорость диффузии молекул подчиняется закону Фика.

Диффузионный поток $Q_{PV_i}$ *i*-го компонента пропорционален градиенту его парциального давления $p_i$:

$$Q_{PV_i} = D_i A_{П} \frac{\partial p_i}{\partial x}, \qquad (2.193)$$

где $D_i$ – суммарный коэффициент диффузии. Его заменяют эффективным коэффициентом диффузии перегородки, который определяется опытным путем;

$A_{П}$ – площадь поперечного сечения перегородки, м$^2$.

Величина $D_i$ экспоненциально возрастает при линейном изменении температуры перегородки.

В этом случае величина $D_i$ равна произведению коэффициента диффузии растворенного вещества $D_S$ на его растворимость (концентрацию) S, выраженных в килограммах растворенного вещества на килограмм полимерной перегородки.

Для газов произведение $D_S \cdot S$ не зависит от средней величины давления вплоть до $p_{абс}$=4,08 ат.

На практике суммарный коэффициент диффузии $D_i$ заменяют эффективным коэффициентом диффузии перегородки $D_{e,I}$, который определяют опытным путем.

*Перенос газовых смесей* через микропористые среды под влиянием градиента полного давления происходит диффузионным путем вследствие неравенства частот соударения отдельных молекулярных частиц со стенками пор.

Из кинетической теории газов следует, что величины средней кинетической энергии компонентов газовой смеси в изотермических условиях равны. Следовательно, в пределах перегородки должно произойти отделение быстрой легкой молекулы *i*-ой от соседней с ней медленной тяжелой молекулы *j*-ой.

Средняя арифметическая скорость молекул *i*-го компонента в максвелловском газе находится по выражению:

$$\bar{\upsilon}_i = \sqrt{8RT / \pi M_i}, \qquad (2.194)$$

где $\pi$ - давление на перегородку, Па;

$M_i$ – молекулярная масса i-го компонента;

$R$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);

$T$ – абсолютная температура, К.

Аналогичную формулу можно получить для молекул *j*-го компонента, тогда:

$$\frac{\bar{\upsilon}_i}{\bar{\upsilon}_j} = \sqrt{\frac{T_i M_i}{T_j M_j}} = \frac{D_{Ki}}{D_{Kj}} = \beta_{i,j}, \qquad (2.195)$$

где $D_K$ – кнудсеновский коэффициент диффузии;

$M_j$ – молекулярная масса *j*-го компонента;

$\beta_{ij}$ – относительный коэффициент диффузии для случая истинного кнудсеновского течения, которое характеризуется тем, что диффундирующие молекулы отражаются от стенок пор в соответствии с законом косинуса Ламберта (в случае отсутствия межмолекулярных соударений).

Общая скорость массопереноса зависит от интенсивности следующих процессов:

1. Режима течения газов в камерах высокого и низкого давления.
2. Молекулярной диффузии через ламинарный пограничный слой в камере повышенного давления.
3. Избирательной адсорбции на поверхностях соприкосновения перегородки с потоком газа в камере повышенного давления.
4. Переноса адсорбата вдоль стенок пор под влиянием возникающего в результате адсорбции градиента концентрации.
5. Переходного или кнудсеновского течения газа совместно с адсорбционным потоком.
6. Избирательной десорбции газа в камере низкого давления.
7. Молекулярной диффузии через пограничный слой газа в камере пониженного давления.
8. Турбулентного переноса в ядро потока в камере низкого давления.

### 2.12.2. Условия равновесия при разделении газов через перегородку

Рассмотрим случаи разделения через *микропористую перегородку*. При данных температуре и давлении в каждой фазе будут иметь место определенные равновесные концентрации.

Между концентрациями компонентов по обе стороны перегородки и средним арифметическими скоростями движения их молекул существует зависимость:

$$\frac{\bar{\upsilon}_i}{\bar{\upsilon}_j} = \beta_{i,j} = \frac{y_i}{x_i}\left(\frac{1-x_i}{1-y_j}\right) = \frac{Y}{X}, \qquad (2.196)$$

где $X$ и $Y$ – относительные молярные концентрации компонентов в непродиффундировавшем и продиффундировавшем потоках, т.е.

$$X=x/(1-x) \;\; и \;\; Y=y/(1-y)$$

Для бинарной смеси $y_j=(1-y_i)$.

Если интенсивность адсорбции в порах перегородки превышает минимальный предел, необходимый для поддержания диффузионного или

кнудсеновского потока, то адсорбционный поток, способствующий перемещению тяжелого *j*-го компонента, ухудшает разделение. Следовательно, относительный коэффициент диффузии легкого *i*-го компонента будет значительно меньше величины $\beta_{i,j}$, полученного для чистого кнудсеновского потока.

На основе общих соотношений не представляется возможным рассчитывать конкретные системы при разделении газов с помощью перегородки.

Рассмотрим частные случаи.

*Случай I.* Если в камере высокого и низкого давления существуют условия турбулентности (отсутствуют продольные или поперечные градиенты концентраций) и если концентрации вещества в исходном потоке и в среде, перемещаются через перегородку, равны, то относительный коэффициент диффузии можно определить из соотношения $a_{i,j} = Y / X$. Это соотношение имеет силу при некоторых значениях относительной (приведенной) величины давления $p_{np}=p/\pi$.

Тогда

$$a_{i,j} = \beta_{i,j} - (\beta_{i,j} - 1)\frac{y}{x} p_{np}, \qquad (2.197)$$

где $\beta_{i,j} = \sqrt{M_j / M_i}$ - характерно для изотермического кнудсеновского потока;

$y$, $x$ – мольные доли легкого компонента в продиффундировавшем и непродиффундируюшем потоках газа.

Если адсорбционный поток играет заметную роль при данном распределении абсолютных давлений в перегородке, то коэффициент $a_{i,j} = D_{e,i} / D_{t,j}$.

(Здесь $D_{e,I}$ и $D_{e,j}$ – коэффициенты диффузии перегородки для *i*-го и *j*-го компонентов).

*Случай II.* При ламинарном течении в камерах, разделенных перегородкой, относительный коэффициент диффузии больше той величины, которая была бы получена в первом случае.

Равновесное диффузионное отношение находится из уравнения материального баланса и выражения баланса компонента по ступеням, в виде:

$$K_{i,n} = \frac{1-\theta}{\theta}\left[\left(\frac{x_{n+1}}{x_n}\right)^{a/\varepsilon} - 1\right], \qquad (2.198)$$

где $K_{i,n}$ – равновесное диффузионное отношение;

$x_{n+1}=\theta y_n+(1-\theta)x_n$ при расчете ступеней вверх по каскаду:

$\varepsilon=a-1$.

При использовании полимерных перегородок равновесное диффузионное отношение $K_i=y_i/x_i$. Величина $K_i$ зависит от относительного коэффициента диффузии растворенного вещества $a_{i,j}$ равного отношению $D_{s,i}/D_{s,j}$.

*Случай I.* При турбулентном течении основной массы вещества в камере высокого давления объемные расходы *j*-го компонента на входе в эту камеру ($V_{j,f}$) и на выходе из нее ($V_{j,0}$) равны.

В этом случае равновесие определяется по уравнению:

$$Y=\frac{y}{1-y}=a_{i,j}\left[\frac{x-p_{np}y}{(1-x)-p_{np}(1-y)}\right] \qquad (2.199)$$

Величина $a_{i,j}$ находится из уравнения (2.197). Уравнение (2.199) справедливо и для пористых перегородок, если величина $a_{i,j}$ равна отношению соответствующих проницаемостей или коэффициентов диффузии чистых газов, т.е. $D_{s,i}/D_{s,j}$.

*Случай II.* При ламинарном течении внутри камер на поверхности перегородки существуют как продольные, так и поперечные градиенты концентраций. При таком движении ядра потока равновесную кривую рассчитывают по уравнению:

$$\frac{V_{j,0}}{V_{j,f}}=\left(\frac{t_f-C/A}{t_0-C/A}\right)^E\left(\frac{t_f-a_{i,j}+B}{t_0-a_{i,j}+B}\right)^G\left(\frac{t_f-B}{t_0-B}\right)^H, \qquad (2.200)$$

где $A=(a_{i,j}-\varepsilon_{i,j}p_{np})/2$; $B=(1+\varepsilon_{i,j}p_{np})/2$; $C=(a_{i,j}/2)-AB$;

$E=[\varepsilon_{i,j}(1-p_{np})]^{-1}$; $G=[a_{i,j}(A-1)+B]/(2A-1)(a_{i,j}/2-B)$;

$H=B/(B-AB-C)$; $t=[(Az)^2+2Cz+B^2]^{0,5}-Az$; $z=V_{i,f}/V_{j,f}$.

Индексы f и o относятся к питающему и уходящему потокам в камере высокого давления на каждой ступени. Концентрация компонентов в обогащенном потоке $y_i$ в нижней камере и степень деления потока θ находят методом последовательных приближений по $V_{i,f}$; $V_{i,o}$; $V_{j,f}$ и $V_{j,o}$:

$$y_i=\frac{V_{i,f}-V_{i,o}}{(V_{i,f}-V_{i,o})+(V_{j,f}-V_{j,o})} \qquad (2.201)$$

$$\theta=\frac{(V_{i,f}-V_{i,o})+(V_{j,f}-V_{j,o})}{V_{i,f}+V_{j,f}} \qquad (2.202)$$

общая схема потоков для процесса разделения при использовании твердых перегородок показана на рис. 2.31.

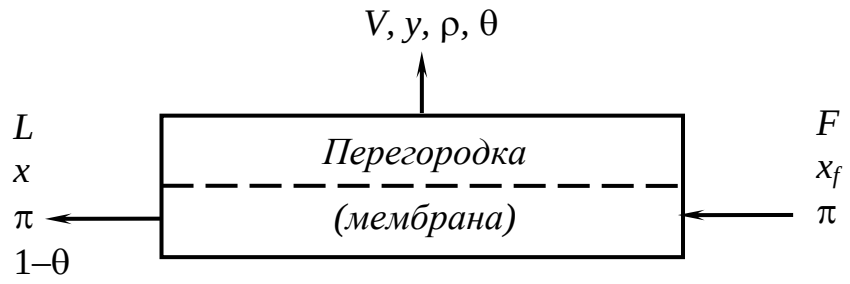



Рис. 2.31. Схема единичной ступени

Эта схема пригодна в случае газовой диффузии через пористые перегородки или в случае диффузии паров с растворением через полимерные перегородки. Указанные выше методы расчета предполагают выполнение условия ($a$-1)>>1.

Методы расчета рассматриваемых процессов при заданной степени разделения идентичны методам расчета процессов дистилляции, сорбции и экстракции.

### 2.12.3. Разделение веществ термодиффузией

Если два раствора различного состава, находящиеся при одной и той же температуре, вступают в диффузионное взаимодействие, то между ними возникает температурный градиент (эффект Дюфо).

Если к гомогенному раствору приложить температурный градиент, то в таком растворе обычно устанавливается градиент концентраций.

Этот эффект называют термической диффузией (термодиффузией).

Явление термодиффузии используют для разделения веществ. Известны два основных метода термодиффузионного разделения.

По первому методу, называемому статистическим, градиент температур устанавливают таким образом, чтобы исключились конвективные потоки. Этот метод используется главным образом для определения термодиффузионной постоянной $\alpha$.

По второму методу, называемому методом обратного потока, осуществляют противоток нагретого и холодного вещества, в результате чего значительно увеличивается степень разделения. Обратный поток обычно возникает и поддерживается за счет градиента плотности, обусловленного разностью температур.

Схемы термодиффузионных аппаратов, работающих по статическому методу, показаны на рис. 2.32.

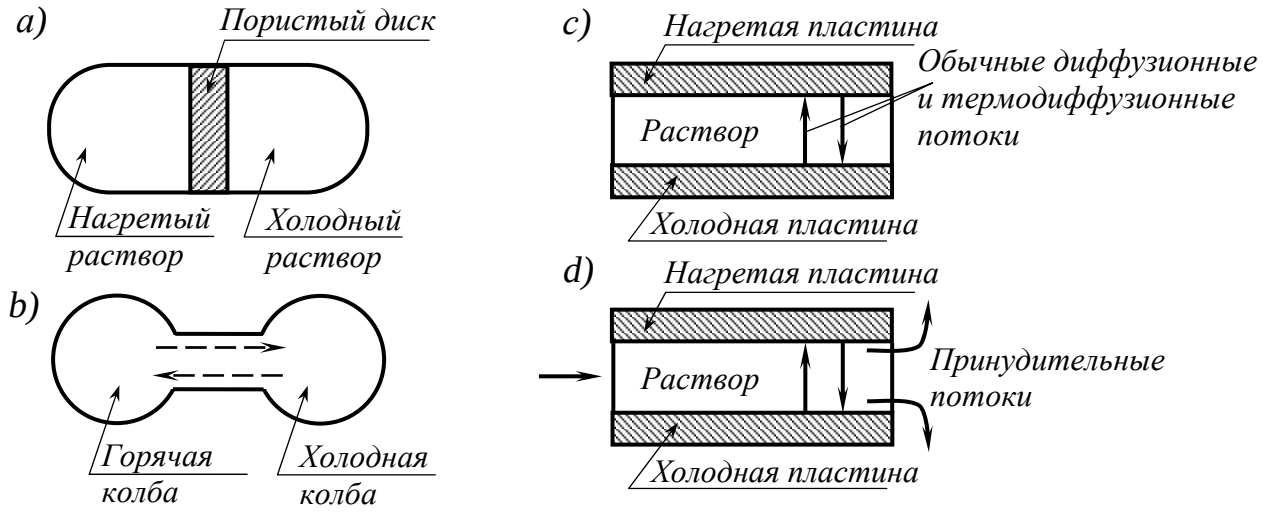



Рис. 2.32. Схемы термодиффузионных аппаратов, работающих по статическому методу

*a* – ячейка с перемешиванием; *b* – устройство из двух колб; *c* – горизонтальная плоско-пластинчатая ячейка без объемного потока; *d* – горизонтальная плоско-пластинчатая ячейка с объемным потоком

Схемы противоточных термодиффузионных потоков показаны на рис.2.33.

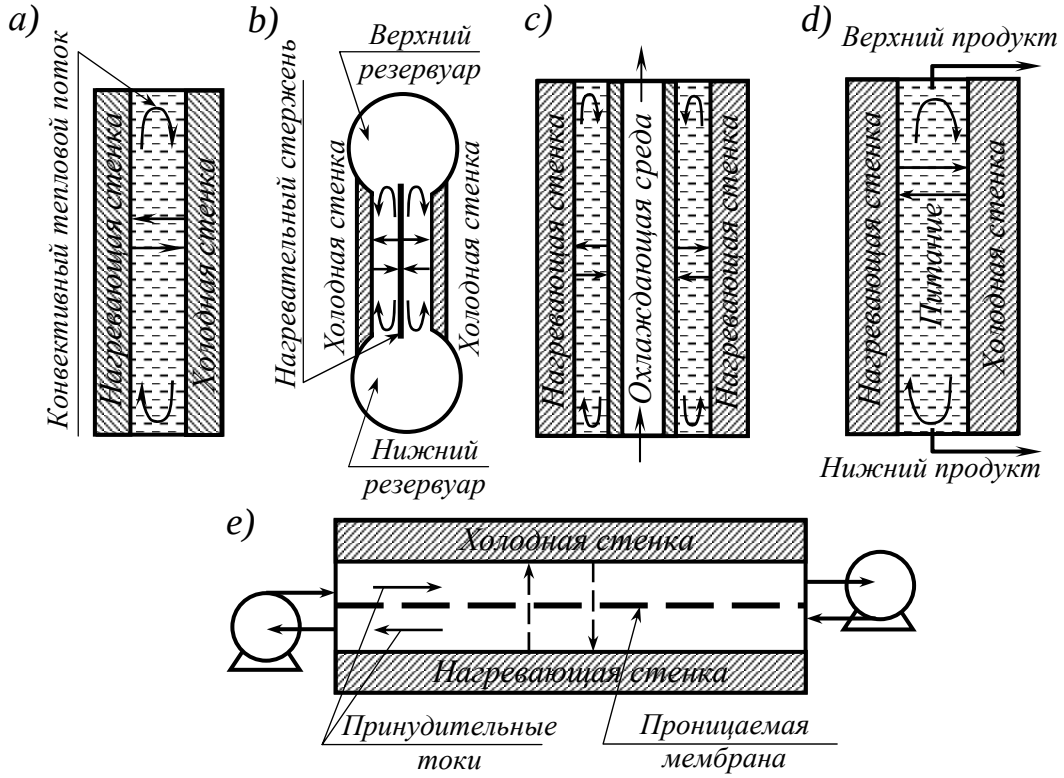



Рис. 2.33. Схемы противоточных термодиффузионных аппаратов

*a* – пластинчатая термогравитационная колонна периодического действия; *b* – термогравитационная колонна периодического действия с нагревательным стержнем; *c* – цилиндрическая термогравитационная колонна периодического действия; *d* – термогравитационная колонна непрерывного действия; *e* – горизонтальная колонна с принудительной циркуляцией

### 2.12.4. Теоретические основы термодиффузии

*Скорость потока* применительно к компоненту бинарного раствора с меньшей молекулярной массой можно выразить с помощью термодиффузионной постоянной *a*:

$$I_{TD} = aX_1X_2D\frac{d\ell nT}{dx}, \qquad (2.203)$$

где $I_{TD}$ – скорость потока, м/с;

$X_1$,$X_2$ – мольные доли компонентов 1и2;

$D$ – коэффициент обычной диффузии, м/с;

$T$ – абсолютная температура, К;

$x$ – пространственная координата в направлении потока, м.

На основе кинетической теории газов установлено, что при отсутствии какого-либо заметного отличия в размерах частиц более тяжелых из них концентрируются в охлажденной области. При разделении веществ с одинаковой молекулярной массой в охлажденную область попадают молекулы большого размера.

В общем случае разделение газовых смесей определяется различием молекулярных масс, а разделение жидкостей – различием в размерах молекул.

Кинетическая теория газов позволяет объяснить термодиффузионные явления в них как с качественной, так и с количественной стороны. Ячеистая модель строения жидкостей дает возможность только качественного анализа явления.

Ячеистая модель строения жидкостей предполагает, что каждая молекула временно удерживается в равновесном положении потенциальным полем окружающих молекул. При одной и той же температуре все молекулы имеют одинаковую кинетическую энергию – поэтому более тяжелые молекулы обладают большим количеством движения.

Такие молекулы, получив импульс в направлении охлажденной области, проникнут в нее несколько дальше, чем молекулы с меньшей молекулярной массой. Поэтому тяжелые молекулы конденсируются в охлажденной области.

В жидкостях основную роль играет стерический фактор, учитывающий размер частиц. Большая по размеру молекула, перемещающаяся в сторону более низких температур, проникает, несмотря на все препятствия, между молекулами и задерживается в охлажденной области.

Термодиффузионная постоянная $\alpha$ может быть легко вычислена, если известна зависимость вязкости от температуры $\mu = kT^n$.

Показатель степени n из этого соотношения используют для расчета величины *a*:

$$a \approx 1{,}5\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}(1-n) \qquad (2.204)$$

Это уравнение получено для газовых смесей изотопов, но является достаточно точным и для других смесей.

Величина $a$ для жидкостей получена на основе молекулярной интерпретации переноса полного количества тепла, в частности от величин энергии активации ΔU:

$$a = \frac{M_1V_2 + M_2V_1}{2(M_1X_1 + M_2X_2)RT}\left(\frac{\Delta U_2}{V_2} - \frac{\Delta U_1}{V_1}\right) \quad (2.205)$$

$$\Delta U = R\left\{\left[\frac{\partial \ell n(\mu V)}{\partial(1/T)}\right]_P - pT\left[\frac{\partial \ell n(\mu V)}{\partial p}\right]_T\right\}, \quad (2.206)$$

где $V$ – молярный объем;

$R$ – универсальная газовая постоянная;

$\Delta U$ – внутренняя энергия активации;

$\mu$ - динамический коэффициент вязкости;

$p$ – давление.

Индексы 1 и 2 относятся к легкому и тяжелому компонентам.

Теория расчета термодиффузионной аппаратуры основана на совместном использовании уравнения скорости потока 29.203), диффузионного закона Фика и соответствующих гидродинамических соотношений.

**Контрольные вопросы:**

1. В чем отличие переноса газов и жидкостей через перегородку (мембрану)?
2. Какими явлениями лимитируется скорость переноса вещества через перегородку?
3. Что называется термодиффузией?
4. В чем состоит сущность статического метода термодиффузии и его применение?
5. Раскройте содержание и область применения метода обратного потока?
6. От интенсивности каких процессов зависит общая скорость массопереноса?
7. Чем определяется разделение газовых смесей и жидкостей?

## 2.12.5. Разделение растворенных веществ методом диализа

Диализом называют процесс разделения растворенных веществ, существенно отличающихся друг от друга по молекулярным массам, путем диффузии этих веществ из раствора через полупроницаемые мембраны.

Процесс диализа зависит от соотношения скоростей диффузии растворенных веществ. Наибольший эффект этот процесс дает при разделении низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ, находящихся в растворе.

Полное разделение возможно только в том случае, если молекулы последних настолько велики, что не могут пройти через поры мембраны.

Скорость переноса через мембрану можно найти из уравнения Фика:

$$\frac{dN}{dt} = -DA\frac{dC}{dz}, \qquad (2.207)$$

где $N$ – число киломолей перенесенного вещества;

$t$ – время, с;

$D$ – коэффициент диффузии, м$^2$/с;

$A$ – площадь мембраны, м$^2$;

$C$ – концентрация, кмоль/м$^3$;

$Z$ – расстояние в направлении диффузионного потока, м.

При стационарном процессе массопереноса через мембрану с помощью уравнения (2.207) можно получить:

$$W = U_0 A \Delta C_{cp}, \qquad (2.208)$$

где $W$ – масса вещества, переносимая в единицу времени, кг/с;

$U_0$ – общий коэффициент скорости переноса при диализе, м/с;

$A$ – площадь мембраны, м$^2$;

$\Delta C_{cp}$ - средняя логарифмическая разность концентраций, кг/м$^3$:

$$\Delta C_{cp} = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{2{,}3\ell g(\Delta C_1 / \Delta C_2)} \qquad (2.209)$$

$\Delta C_2$ - разность концентраций на входе и выходе.

Уравнение (2.208) справедливо при непрерывном разделении разбавленных растворов. Его можно применять для расчета периодического процесса диализа. В последнем случае $\Delta C_1$ и $\Delta C_2$ определяют начальную и конечную разность концентраций.

При диализе концентрированных растворов перенос растворенного вещества через мембрану сопровождается диффузией растворителя в обратном направлении. При этом диффузионный поток растворителя понижает скорость переноса растворенного вещества и тем самым вызывает необходимость в увеличении площади мембраны.

При использовании уравнения (2.208) для расчета аппаратуры необходимо знать общий коэффициент скорости переноса в процессе диализа растворенного вещества. Зная величину коэффициентов диффузии веществ в растворе и свойства используемой мембраны, кинетический коэффициент переноса можно оценить (если отсутствуют экспериментальные данные) следующим образом:

По аналогии с теплопередачей полное сопротивление переносу массы через мембрану можно выразить как сумму сопротивлений пленок жидкости с каждой стороны мембраны и сопротивления самой мембраны:

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} \qquad (2.210)$$

Суммарный коэффициент переноса в пленках $U_1$ находят опытным путем для растворов, вязкость которых по порядку величины такая же, как у воды в жидком состоянии.

В этом случае используют соотношение:

$$U_1 = 1000D \qquad (2.211)$$

Коэффициент $U_2$, характеризующий скорость процесса диализа через мембрану (пленку), можно найти по уравнению:

$$U_2 = \frac{60DFV'}{hz}, \qquad (2.212)$$

где $F$ - отношение скоростей обратной и прямой диффузии;

$V'$ - относительный объем мембраны, занятый порами;

$h$ - фактор извилистости пор, учитывающий отношение длины капилляров к толщине мембраны во влажном состоянии;

$Z$ – толщина мембраны во влажном состоянии.

Величины $V'$, $h$ и $Z$ определяются экспериментально.

Для некоторых типов мембран эти величины приводятся в справочнике.

Следует отметить, что толщина набухшей мембраны $Z$, а следовательно и объем, зависят от свойств молекулы, подвергаемой диализу. Фактор извилистости h меняется в зависимости от направления и формы капилляров мембраны.

При проведении опытов по определению требуемых свойств мембраны общий коэффициент переноса в пленках $U_1$ существенно уменьшают путем интенсивного перемешивания или принимают согласно уравнению (2.221).

Коэффициент сопротивления Факсена $F$ можно определить по уравнению:

$$F = 1 - 2{,}104\left(\frac{s}{S}\right) + 2{,}09\left(\frac{s}{S}\right)^3 - 0{,}95\left(\frac{s}{S}\right)^5, \qquad (2.213)$$

где s – диаметр диффундирующей молекулы (частицы), $\dot{A}$;

$S$ – средний диаметр пор мембраны, $\dot{A}$.

Графическая зависимость (2.213), показана на рис. 2.34.

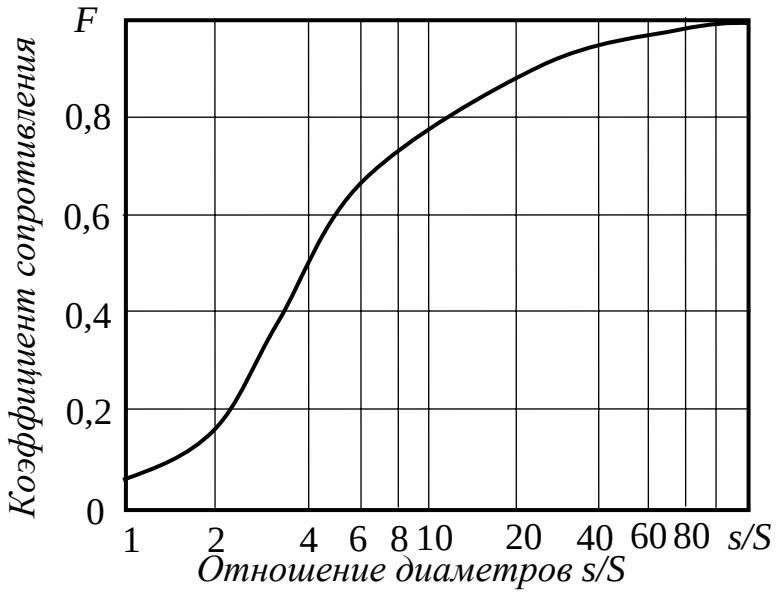



Рис. 2.34. График зависимости $F = f(s/S)$

Диаметр пор можно найти опытным путем с помощью уравнений (2.211) – (2.213). Для этого надо знать диаметр молекул, составляющий примерно 10÷50% от диаметра пор, и свойства мембраны. Диаметр молекул можно определить для твердых веществ (таких как сахар, мочевина):

$$s = 1{,}465 \cdot 10^{-8} \left( \frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \qquad (2.214)$$

Для жидкостей:

$$s = 10^{-8} V_m^{1/3} \qquad (2.215)$$

где $M$ - молекулярная масса;

$\rho$ - плотность, г/см$^3$;

$V_{ж}$ – молярный объем при температуре кипения, см$^3$.

Величину кинетического коэффициента $U_1$, характерного для процесса диализа, можно определить по уравнению (2.211) при известных значениях коэффициентов диффузии $D$. Ряд значений коэффициентов диффузии приведены в справочнике (8).

# Разделение ионизированных веществ с помощью электродиализа

Электродиализом называют процесс разделения ионизированных веществ с помощью электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны разделяющей его перегородки (мембраны). Пористые перегородки изготавливают из ионообменных материалов, обладающих низким электрическим сопротивлением и сравнительно высокой избирательностью в отношении переноса ионизированных веществ только одного заряда (положительного или отрицательного).

Области использования мембран и их уникальные свойства были предсказаны биологами.

У ионных мембран есть два уникальных свойства. Электропроводность и избирательность в отношении переноса ионов. Характер этих свойств определяется составом и концентрацией растворов, контактирующих с мембранами.

*Электропроводность*. Ионообменные смолы, из которых в основном (на 60-70%) состоят мембраны, представляют собой гидратированные сильные электролиты, находящиеся в твердом состоянии и обладающие свойствами серной кислоты или каустической соды.

Мембраны со свойствами слабых электролитов, таких как аммиак или уксусная кислота могут менять свои свойства в зависимости от величины pH.

Обычно применяемые смолы представляют собой полистирол, молекулы которого сшиты (связаны) дивинилбензолом, что делает их нерастворимыми.

Ионообменные смолы, пропускающие катионы, получают сульфированием полистирольной смолы, в результате чего к одному бензольному кольцу полимера присоединяется примерно одна сульфокислотная группа. Содержание кислоты в смоле составляет примерно 5 мг-экв/г. Смолы, пропускающие анионы, содержат четыре аммонийные группы, химически связанные с полистирольной смолой. Содержание аммонийных групп в смоле составляет 1-3 мг-экв/г.

Электрическое сопротивление мембран можно измерить, погрузив их в определенный раствор при фиксированном расстоянии между электродами (рис. 2.35). К электродам подключают постоянное напряжение, устанавливая необходимую плотность тока, например, 100-1000 а/м$^2$.

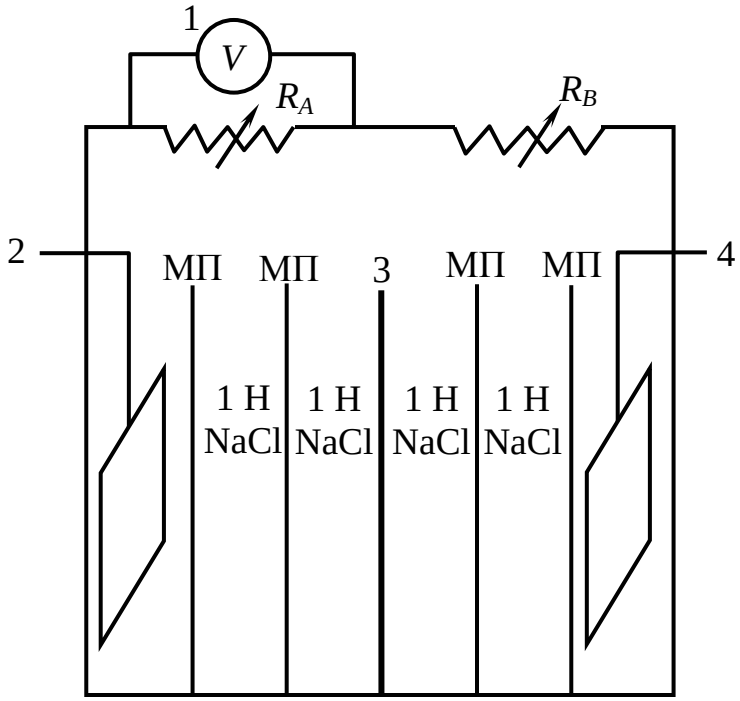



Рис. 2.35. Электрическое сопротивление ионных мембран

1 – вольтметр, 2 – катод; 3 – ионная мембрана; 4 – анод; $R_A$ = 1000–10000 Ом; $R_B$ = 50000–100000 Ом; МП – мембраны из пергаментной бумаги

Примерно через 1 минуту измеряют падение потенциала на электродах. Опыт повторяют после извлечения мембраны.

Падение потенциала представляет собой разность между этими двумя перепадами потенциалов.

Искомое электрическое сопротивление определяют как частное от деления разности потенциалов на силу тока.

В качестве единицы удельного сопротивления мембраны принят Ом·м$^2$. Это означает, что сопротивление мембраны равно ее удельному сопротивлению, деленному на площадь поперечного сечения в направлении, перпендикулярном плотности электрического тока. Например, электрическое сопротивление мембраны площадью 0,46 м$^2$, имеющей удельное сопротивление $9{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м$^2$, составляет 0,002 Ом.

*Избирательность*. Мембрана, способная пропускать ионы одного заряда, называется идеальной ионной мембраной. Это свойство обусловлено эффектом равновесия между ионными группами, фиксированными в мембране, и ионами, находящимися в растворе.

Избирательность условно можно охарактеризовать числом переноса ионов, для которых мембрана считается непроницаемой. Число переносов равно доле этих ионов от общего количества ионов (положительных и отрицательных), проходящих через мембрану. Например, идеальная мембрана из сульфированного полистирола должна быть непроницаемой для

отрицательных ионов. В этом случае число переноса для отрицательных ионов $t_-=0$. Аналогично мембрана из смолы с четырьмя аммонийными группами, непроницаемая для положительных ионов, должна иметь в идеальном случае число переноса $t_+=0$. Если число переноса равно 0,3, то это означает, что 30 % ионов, проходящих через мембрану (расчет ведется по закону Фарадея), относится к ионам утечки, для которых мембрана предполагается непроницаемой.

Для измерения избирательности мембран применяется специальная аппаратура (рис. 2.35).

По одну сторону от мембраны заполняют данный раствор, по другую сторону – раствором иного состава.

После прохождения электрического тока растворы, соприкасающиеся с мембраной, сливают и анализируют. Число переносов ионов утечки равно отношению количества этих ионов, измеренного при анализе, к общему количеству перенесенных ионов, которые определяют по закону Фарадея.

Типичные значения чисел переноса ионов утечки приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4.

## Избирательность мембран

| Ионная мембрана | 1н. раствор | Ион, проходящий через мембрану | Ион утечки | Число переноса ионов утечки*) |
|---|---|---|---|---|
| Анион | NaCl, NaOH | $Na^+$ | $OH^-$ | 0,31 |
| | $Na_2SO_4$, NaCl | $Na^+$ | $Cl^-$ | 0,05 |
| | NaCl, $Na_2SO_4$ | $Na^+$ | $SO_4^{--}$ | 0,003 |
| | $MgSO_4$, $MgCl_2$ | $Mg^{++}$ | $Cl^-$ | 0,12 |
| Катионы | NaCl, HCl | $Cl^-$ | $H^+$ | 0,52 |
| | HCl, NaCl | $Cl^-$ | $Na^+$ | 0,009 |
| | NaCl, $MgCl_2$ | $Cl^-$ | $Mg^{++}$ | 0,0002 |

*) плотность тока 970 а/м$^2$.

В нейтральных растворах утечка небольшая. Однако величина утечки водородных ионов через мембраны, препятствующие перемещению катионов (например, через мембраны, изготовленные из смол с четырьмя аммонийными группами), доходит иногда до 50 % и др.

Электродиализ нашел применение при электролизе водного раствора хлористого натрия, обессоливание морской воды, реакциях обмена при обессоливании воды, при фракционировании ионных смесей и др.

Рассмотрим процесс обессоливания морской воды. Схема обессоливания морской воды показана на рис. 2.36. Применяемый аппарат состоит из 300-600 секций, расположенных между электродами.

Для снижения электрических потерь омического характера поперечный размер секций составляет около 1,016 мм.

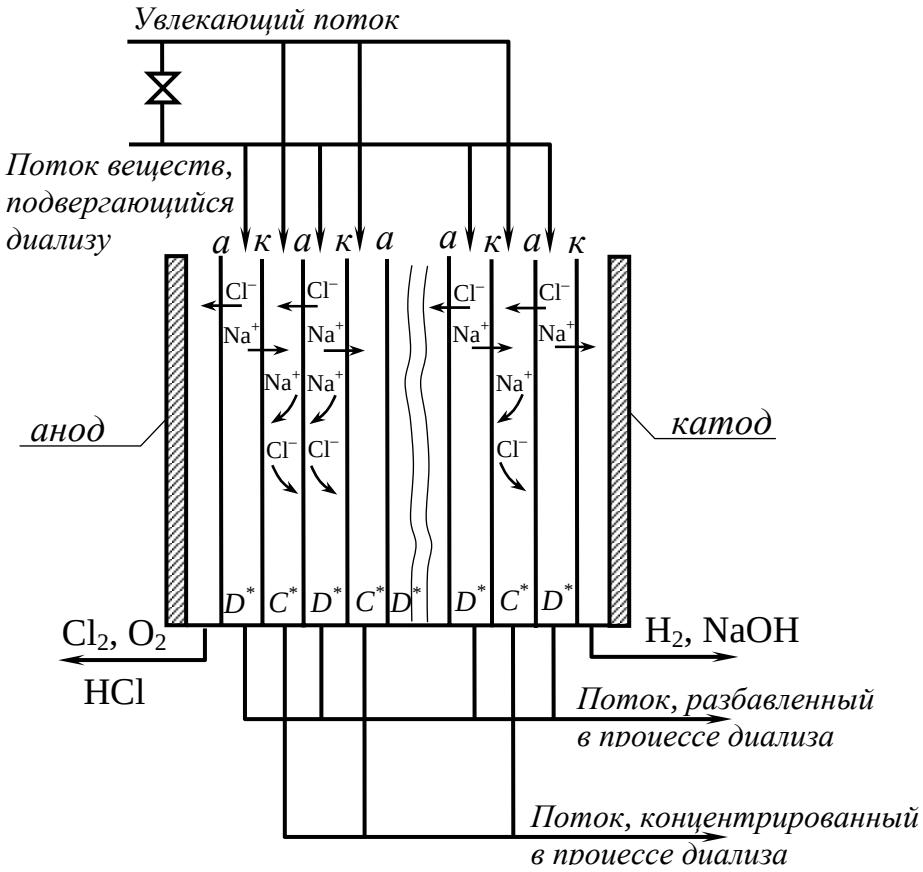



Рис. 2.36. Схема процесса обессоливания морской воды на установке с большим числом мембран

*а* – мембрана, пропускающая анионы; *к* – мембрана, пропускающая катионы; *D** – ячейка разбавления; *C** – ячейка концентрации

Мембраны, проницаемые для положительных ионов, чередуются с мембранами, проницаемыми для отрицательных ионов.

Питающую воду подают в секции параллельно.

Под действием э.д.с. постоянного тока ионы натрия перемещаются к катоду, а ионы хлора – к аноду.

В каждой следующей секции соль удаляется из питающей воды и удерживается в оставшихся секциях, так как мембраны являются непроницаемыми. В обычных условиях при обработке солоноватой воды с концентрацией соли $2 \cdot 10^{-1}$% получают продукт, содержащий $5 \cdot 10^{-2}$% соли, и концентрат, содержащий 1% соли.

Расход электроэнергии составляет 1,3 квт·ч на 1000 л питающего раствора при плотности тока 160 а/м$^2$.

Когда число ионов, перенесенных электрическим током через мембрану, превышает число ионов, перенесенных из раствора к мембране в результате диффузии и конвекции, может начаться процесс разложения воды.

*Фракционирование ионных смесей.* Фракционирование катионов изображено схематически на рис. 2.37.

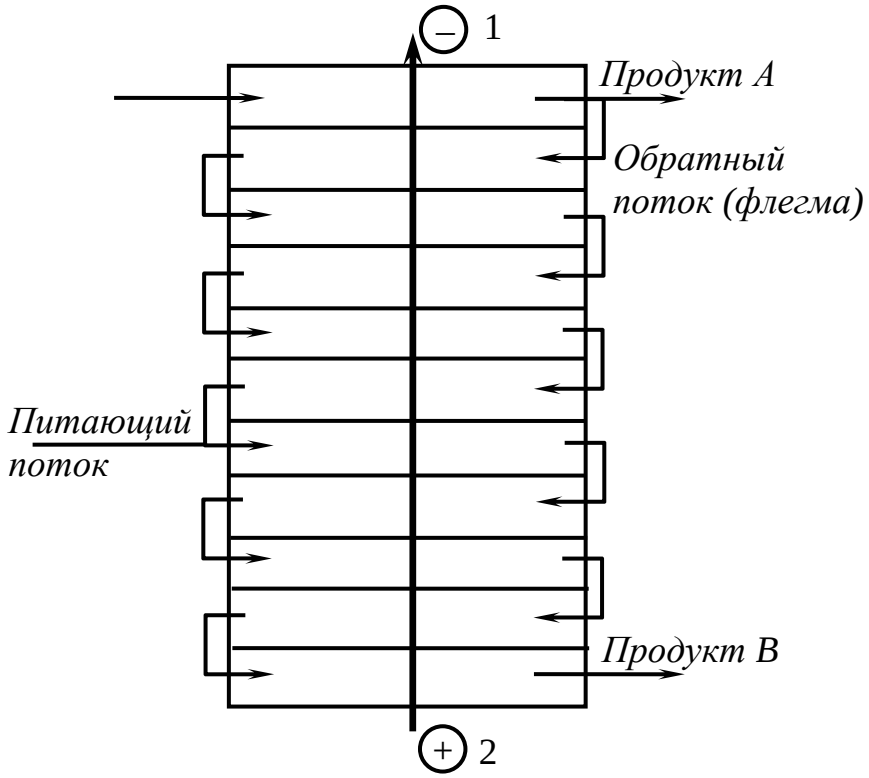



Рис. 2.37. Схема установки для ионного фракционирования

Ячейка состоит из ряда секций, которые разделены мембранами, проницаемые для катионов. В этом случае катионы стремятся пройти последовательно через все мембраны при движении к катоду, но увлекаются обратно потоком раствора.

Ионный поток через каждую мембрану пропорционален произведению подвижности на концентрацию отрицательных ионов.

# Расчет электродиализа

Для электродиализатора, содержащего N единичных ячеек (причем N может быть больше 100), справедливы следующие простые уравнения, позволяющие определить:

1. Производительность:

$$Q = \frac{IAN}{26,456} г - экв / г; \qquad (2.216)$$

где $I$ – плотность тока, а/см$^2$;

$A$ – поперечное сечение мембраны, см$^2$;

$N$ – число единичных ячеек.

2. Общий перепад потенциалов:

$$\Delta E = E_D + I(R_M + R_P)N, в \qquad (2.217)$$

где $E_D$ - сумма потенциалов разложения и перенапряжения на электродах, в (предполагается малой по сравнению с перепадом напряжения на N ячейках);

$R_M$ - сопротивление мембраны; Ом/см$^2$;

$R_P$ - сопротивление раствора, Ом/см$^2$.

При проведении расчетов предполагают, что перепад потенциалов, необходимый для переноса ионов из области низкой концентрации в область высокой концентрации, мал по сравнению с перепадом потенциалов вдоль мембран.

3. Концентрационный перепад потенциалов $E_C$ дается уравнением Нернста:

$$E_C = \frac{RT}{nF} \ell n \frac{C_2}{C_1} = 0,059 \ell g \frac{C_2}{C_1}, в, \qquad (2.218)$$

где $R$ – газовая постоянная;

$F$ – постоянная Фарадея;

$C$ – концентрация.

### 2.12.6. Мембранные технологии в решении проблемы охраны природной среды

Мембранные технологии для очистки природных, технологических и выбросных газов в разнообразных отраслях промышленности из-за несовершенства существующих технологий приобретает особую остроту.

В настоящее время развернуты широкие исследования в области мембранного разделения газов. Особенностью мембранных процессов газоразделения является проточный режим их работы.

Предполагается, что мембранное разделение газов для решения задач экологии может быть применено в следующих вариантах: выделение и отвод вредных компонентов из газовых выбросов; включение мембранных процессов в технологию для предотвращения образования побочных продуктов; применение автономных мембранных устройств в процессах интенсификации стадий очистки.

Конструктивные решения могут быть самыми разнообразными. Например, встраивание мембранных устройств (модулей) в газовые «хвосты» выбросов технологических процессов; встраивание мембранных модулей в технологическую схему процесса; применение газовых смесей приготовленных

мембранными способами, для интенсификации стадий очистки твердых и жидких отходов.

В настоящее время промышленно производят следующие основные газораспределительные полимерные мембраны:

1. Асимметричная плоская мембрана из поливенилтриметилсилана (ИНХС АН СССР, НПО «Пластмассы», 1975г.).
2. Композитное полисульфоновое полое волокно (фирма «Монсанто», США,1979г.).
3. Композитная плоская мембрана на основе сшитых поликсилоксанов (фирма «Асахи Гласс», Япония, 1980г.) и др..

Одним из примеров мембранного разделения газовых выбросов служит разделение биогаза. Эта проблема возникла в крупных городах, где строятся гигантские станции по переработке отходов.

В качестве примера применения мембранных технологий можно привести процесс получения вторичных спиртов и карбонильных соединений в реакциях с участием синтез-газа (H2:CO=1:1) в производстве бутиловых спиртов и 2-этилгексанола.

Мембранные технологии применяются в аппаратах получения воздуха, обогащаемого кислородом, для интенсификации различных процессов биоочистки.

Мембранные газораспределительные устройства могут быть использованы при создании экологически чистых двигателей внутреннего сгорания.

Мембранная технология может стать базовой в системах оборотного водоснабжения, при обеспечении питьевой и хозяйственной водой, получаемой из солоноватых вод артезианских скважин.

В настоящее время функционируют головные электродиализные установки деминерализации воды для нужд Прикумского завода пластмасс. Мощность установки до 50 $м^3$/ч. обеспечивает снижение солесодержания с 0.7 – 0.8 г/л..

В ряде крупных химических и нефтехимических производств начинают внедряться мембранные методы выделения целевых компонентов из технологических газовых смесей, что помимо ресурсосбережения, позволяет уменьшить или предотвратить вредные газовые выбросы в атмосферу. Промышленно выпускаемые установки НПО «Криогенмаш» используют для биологической очистки сточных вод, оксигенизации воды при искусственном разведение рыб и других живых организмов, в медицинских целях, для создания контролируемой газовой среды при хранении различных видов продукции сельского хозяйства и для других целей.

**Контрольные вопросы:**

1. Что называется диализом растворенных веществ и от чего он зависит?
2. На основе какого закона определяется скорость переноса через мембрану?

3. Как влияет диффузионный поток на перенос растворенного вещества через мембрану при диализе концентрированных растворов?
4. Что называется электродиализом?
5. Какими свойствами обладают ионные мембраны?
6. Как определяют искомое электрическое сопротивление мембран?
7. Что такое удельное сопротивление мембраны?
8. Что такое избирательность мембраны и чем она характеризуется?
9. Для каких целей применяется электродиализ?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Часть I. Гидравлика


1. Альтшуль А.Д., Животинский Л.С., Иванов Л.П. Гидравлика и аэродинамика. М.: Стройиздат, 1987, 414 с.
2. Киселев П.Г. Гидравлика /)Основы механики жидкости) – М.: Энергия, 1980, 393 с.
3. Константинов Ю.М. Гидравлика. – Киев.: Высшая школа, 1988, 431 с.
4. Чугаев Р.Р. Гидравлика. – Л.: Энергия, 1982, 670 с.
5. Гиргидов А.Д. Техническая механика жидкости и газа. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТУ, 1999, 394 с.
6. Избаш С.В. Основы гидравлики. М.: Гос. изд-во по строительству и архитектуре, 1952, 413 с.
7. Лайцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978, 736 с.
8. Талиев В.Н. Аэродинамика вентиляции. М.: Стройиздат, 1979, 295 с.
9. Емцев Б.Т. Техническая гидродинамика. М.: «Машиностроение», 1987, 433 с.


### Часть II. Теплотехника


1. В.И.Кушнырев, В.И.Лебедев, В.А.Павленко, Техническая термодинамика и теплопередача, - М.: Стройиздат, 1986, 457 с.
2. В.В.Кафарров, Основы массопередачи, Гос. Изд-во, -М.: «Высшая школа», 1962, 642 с.
3. С.С.Кутателадзе, Анализ подобия в термофизике. Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1982, 280 с.
4. Теория тепломассообмена //Под редакцией докт. Тех. Наук, проф. А.И.Леонтьева//. М.: «Высшая школа», 1979, 495 с.
5. Е.В.Аметистов, В.А.Григорьев, Б.Т.Емцев и др. Тепло- и массообмен//Теплотехнический справочник//, М.: Энергоиздат.1982, 499 с.
6. Задачник по технической термодинамике и теории тепломассообмена //Под редакцией В.И.Крутова и Г.Б.Петражицкого//, М.: «Высшая школа» 1986, 383 с.
7. Э.Р.Эккерт, Р.М.Дрейк, Теория тепло- и массообмена.- М.: Госэнергоиздат, 1961, 679 с.
8. Дж.Г.Перри. Справочник инженера-химика. Л.: Изд-во «Химия», 1969, 640 с.
9. А.Г.Блох, Основы теплообмена излучением.- М.-Л. - Госэнергоиздат, 1962. – 330 с.

Содержание

Часть I. Гидравлика

Введение
1. Основные физические свойства жидкостей
1.1 Модель сплошной среды
1.2 Плотность жидкости
1.3 Сжимаемость капельной жидкости
1.4 Температура расширения капельных жидкостей
1.5 Вязкость жидкости
1.6 Испаряемость жидкости
1.7 Растворяемость газов в жидкостях
Примеры
Контрольные вопросы
2. Основы гидростатики
2.1 Основные сведения
2.2 Гидростатическое давление
2.3 Основная теория гидростатики
2.4 Условие равновесия жидкости
2.5 Дифференциальное уравнение равновесия жидкости (Уравнение Эйлера)
2.6 Основное дифференциальное уравнение гидростатики
Контрольные вопросы
2.7 Поверхность уровня
2.8 Равновесие жидкости в поле земного тяготения
2.9 Основное уравнение равновесия жидкости в поле земного тяготения. Закон Паскаля
Примеры
Контрольные вопросы
2.10 Относительное равновесие жидкости в поле сил тяготения
2.11 Приборы для измерения давления
2.12 Равновесие тела в покоящейся жидкости
Примеры
Контрольные вопросы
3. Основы кинематики и динамики жидкости
3.1 Основные понятия и определения кинематики и динамики жидкости
3.2 Гидравлические элементы потока
3.3 Геометрические характеристики потока
3.4 Трубка тока и элементарная струйка
3.5 Расход и средняя скорость потока
3.6 Условие неразрывности или сплошности движения жидкости
3.7 Методы исследования движения жидкости
3.8 Уравнение Эйлера
Контрольные вопросы

3.9 Интегрирование уравнения Эйлера для установившегося движения жидкости
3.10 Уравнение Бернулли для потока реальной жидкости
3.11 Практическое применение уравнения Бернулли
Примеры
Контрольные вопросы
3.12 Гидравлические сопротивления. Режимы движения жидкости
3.13 Потери напора при равномерном движении
3.14 Способы определения потерь напора при равномерном движении жидкости
3.15 Местные гидравлические сопротивления
Примеры
Контрольные вопросы
4. Гидравлический расчет истечения жидкостей
4.1 Общая характеристика истечения
4.2 Истечение жидкости из отверстия в тонкой стенке
4.3 Истечение при переменном напоре
Примеры
Контрольные вопросы
5. Гидравлический удар в трубах
5.1 Физическая сущность гидравлического удара
5.2 Определение ударного давления и скорости распространения ударной волны
5.3 Способы гашения и примеры использования гидравлического удара
Примеры
Контрольные вопросы
6. Гидравлический расчет трубопроводов
6.1 Классификация трубопроводов
6.2 Система уравнений и задачи гидравлического расчета трубопроводов
6.3 Метод расчета простых трубопроводов
6.4 Метод расчета сложных трубопроводов
6.4.1 Метод расхода по удельным гидравлическим сопротивлениям
7. Основы теории подобия, моделирования и анализа размерностей
7.1 Основные положения
7.2 Законы механического подобия
7.2.1 Геометрическое подобие
7.2.2 Кинематическое подобие
7.2.3 Динамическое подобие
7.3 Гидродинамические критерии подобия
7.4 Физическое моделирование
7.5 Анализ размерностей. $\pi$-теорема
Контрольные вопросы
8. Основы движения грунтовых вод и двухфазных потоков
8.1 Движение грунтовых вод. Основные понятия движения грунтовых вод
8.2 Скорость фильтрации. Формула Дарси

8.3 Коэффициент фильтрации и методы его определения
8.4 Ламинарная и турбулентная фильтрация
8.5 Основное уравнение неравномерного движения грунтовых вод
8.6 Фильтрация через однородную земляную среду
Примеры
Контрольные вопросы
8.7 Особенности гидравлики двухфазных потоков
8.7.1 Виды течений двухфазных потоков жидкости и газа
8.7.2 Основные определения
8.7.3 Истинное объемное паросодержание адиабатных двухфазных потоков
8.7.4 Гидравлическое сопротивление двухфазных потоков
8.7.5 Критические истечения двухфазных систем
8.8 Движение одиночных капель и пузырьков
8.8.1 Методы подобия и размерностей
8.8.2 Скорость движения капли и пузырька при $R_e<1$
8.8.3 Скорость всплытия газового пузырька в жидкости
8.8.4 Особенности движения капель в газовых потоках
8.8.5 Схлопывание (расширение) полости в жидкости
8.8.6 Применимость уравнений

Часть II. Теплотехника

1.Основы теории теплопередачи
1.1. Виды теплообмена
1.2. Температурное поле
1.3. Закон Фурье. Теплопроводность
Контрольные вопросы
1.4. Стационарная теплопроводность
1.5. Теплопроводность в цилиндрической стенке
Примеры
Контрольные вопросы
1.6. Основы конвективного теплообмена
1.6.1. Основные положения
1.6.2. Система дифференциальных уравнений конвективного теплообмена. Безразмерные переменные
1.6.3. Определяющий размер. Определяющая температура
1.6.4. Теплоотдача при течении жидкости (газа) в трубах
1.6.5. Вязкостный режим
1.6.6. Вязкостно-гравитационный режим
1.6.7. Турбулентный режим
1.6.8. Общий коэффициент теплопередачи
Контрольные вопросы
1.7. Теплообмен излучением
1.7.1. Основные понятия и определения

1.7.2. Теплообмен излучением между телами, разделенными прозрачной средой
1.7.3. Особенности излучения газов и паров. Сложный теплообмен
1.7.4. Теплообменные аппараты. Классификация теплообменных аппаратов
Контрольные вопросы
1.8. Нестационарная теплопроводность
1.8.1. Основные понятия и определения
1.8.2. Дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности
1.8.3. Методы решения дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности
Примеры
Контрольные вопросы

2.Основы теории массообмена
2.1. Общие понятия и определения
2.2. Уравнение массообмена для бинарной смеси
2.3. Аналогия тепло- и массообмена.
2.3.1 Умеренная интенсивность массообмена
2.3.2 Высокая интенсивность массообмена
Контрольные вопросы
2.4. Массообменные процессы и аппараты при свободной поверхности раздела фаз
2.4.1. Адсорбция газов. Основные положения
2.4.2. Общий порядок расчета абсорбционной установки
2.4.3. Использование уравнений скорости массопередачи для насадочных колонн
2.4.4. Использование материального баланса для расчета движущейся силы
2.4.5. Массопередача между фазами
Контрольные вопросы
2.5. Жидкостная экстракция.
2.5.1 Сущность, основные понятия и определения
2.5.2. Методы экстракции
2.6. Процессы перегонки. Дистилляция и ректификация
2.6.1 Основные понятия и определения
2.6.2. Простая периодическая дистилляция
2.6.3. Простая непрерывная дистилляция
2.6.4. Уравнение рабочих линий ректификационной колонны
2.6.5. Применение абсорбционных методов для очистки отходящих газов от вредных веществ
Контрольные вопросы
2.7. Массообменные процессы с неподвижной поверхностью контакта фаз
2.7.1 Адсорбция и ионообмен. Статика сорбционных процессов. Природа сорбентов
2.7.2. . Адсорбционный и экстракционный методы разделения
2.7.3. Межфазовое равновесие
2.7.4. Безразмерная форма уравнений изотермы адсорбции

2.7.5. Уравнения ионообмена и фактора разделения
2.7.6. Ионообмен бинарной смеси
2.7.7. Равновесие многокомпонентных систем при адсорбции и ионообмене. Расчет изотермы
2.7.8. Особенности кинематики сорбционных процессов
2.7.9. Диффузия в твердой фазе сорбента
2.7.10. Влияние жидкой (газовой) фазы на скорость диффузии
2.7.11. Определение скорости реакции для процессов ионообмена или обменной адсорбции
2.7.12. Методы расчета адсорбции
2.7.13. Применение адсорбции для очистки газов и жидкости
Контрольные вопросы
2.8. Сушка твердых материалов термообработкой
2.8.1 Общие понятия и определения
2.8.2. Теоретические основы сушки термообработкой
Контрольные вопросы
2.9. Сушка вымораживанием
2.9.1. Основные сведения
2.9.2. Теоретические основы сушки
2.10. Растворимость газов в воде
2.11. Кристаллизация
2.11.1 Равновесные соотношения
2.11.2. Механизм образования кристаллов в растворах
Контрольные вопросы
2.12. Мембранные процессы разделения жидкости и газа
2.12.1. Основы переноса в жидкости и газе
2.12.2. Условия равновесия при разделении газов через перегородку
2.12.3. Разделение веществ термодиффузией
2.12.4. Теоретические основы термодиффузии
Контрольные вопросы
2.12.5. Разделение растворенных веществ методом диализа
2.12.6. Мембранные технологии в решении проблем охраны природной среды
Контрольные вопросы
Библиографический список