

П. Г. РОМАНКОВ  
Н. Б. РАШКОВСКАЯ  
В. Ф. ФРОЛОВ

66.01

Р692

# МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

(СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ)

565450

Род



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение. 1975

БИБЛИОТЕКА  
ВПИ

Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Фролов В. Ф.  
Р69 Массообменные процессы химической технологии. Л., «Химия», 1975.

В монографии впервые с единой точки зрения рассматриваются теоретические основы важнейших процессов химической технологии, протекающих в системах с твердой фазой (растворение, экстрагирование, кристаллизация, адсорбция, сушка). Учтены последние достижения в этой области. Дается анализ работы наиболее распространенных и новых конструкций массообменных аппаратов. Приведены конкретные расчетные примеры с применением метода математического моделирования и ЭВМ.

Книга предназначена для научных работников и инженеров химической и смежных с ней отраслей промышленности. Она может также служить пособием для аспирантов и студентов.

336 стр., 7 табл., 178 рис., литература 182 ссылок.

Р  $\frac{31402-120}{050(01)85}$  120-75

Интенсификация технологических процессов и повышение эффективности химических производств относятся к числу наиболее актуальных проблем современной химической технологии. Одним из методов решения этих проблем является резкое повышение производительности единицы аппаратного объема, создание агрегатов большой единичной мощности. В основе решения таких задач должны лежать закономерности процессов химической технологии, методы математического и физического моделирования, автоматизированное проектирование и разработка систем управления.

Среди важнейших процессов химической технологии большое место занимает группа массообменных процессов в системах газ — жидкость, пар — жидкость, жидкость — жидкость, а также в системах твердая фаза — газ, твердая фаза — жидкость, твердая фаза — жидкость — газ.

Теоретические основы и вопросы интенсификации процессов абсорбции, дистилляции, ректификации и жидкостной экстракции рассматриваются в монографии В. В. Кафарова «Основы массопередачи» («Высшая школа», 2-е изд., 1972).

Массообменные процессы в системах с твердой фазой (процессы адсорбции, десорбции, сушки, кристаллизации, растворения, экстрагирования и др.) отличаются характером внешних гидродинамических явлений и условиями внутреннего массопереноса. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть теоретические основы и методы повышения эффективности этой группы массообменных процессов с единой точки зрения и сделать некоторые обобщения.

В предлагаемой читателю книге существенное внимание уделяется общим вопросам нестационарного массопереноса в процессах с твердой фазой. Особенности гидродинамики и внешней массообменности изложены кратко. При анализе отдельных процессов

рассматриваются физика явлений переноса, кинетика процесса и математические модели. Концепция единых кинетических закономерностей получила здесь свое дальнейшее развитие. Статика процессов (равновесные и балансовые соотношения) рассмотрена в пределах необходимой ее связи с кинетикой.

Конструкции массообменной аппаратуры представлены в минимальном количестве — главным образом в качестве иллюстрации геометрического контура, в котором создается та или иная гидродинамическая обстановка, влияющая на развитие массообменного процесса.

При написании книги авторы использовали собственные исследования, выполненные в течение последних лет на кафедре процессов и аппаратов Ленинградского технологического института им. Ленсовета при участии группы научных сотрудников и аспирантов, которым авторы выражают благодарность.

Авторы признательны чл.-корр. АН СССР В. В. Кафарову и докт. хим. наук А. М. Розену за ценные советы по структуре книги и ее содержанию, проф. В. Н. Кисельникову за просмотр рукописи и доц. Н. В. Озеровой за помощь при редактировании.

Авторы

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ

Интенсивность процесса внешнего массообмена в значительной степени определяется гидродинамической обстановкой в потоке жидкости (газа, пара), обмениваемомомся целевым компонентом с поверхностью твердого тела.

Гидродинамические характеристики потока определяются уравнением Навье — Стокса, выражающим закон сохранения количества движения, примененный к единице объема перемещающейся жидкости. Для несжимаемой жидкости это уравнение имеет вид [1—4]:

$$\rho \frac{d\vec{w}}{d\tau} = -\text{grad } P + \mu \nabla^2 \vec{w} + \vec{f} \quad (1.1)$$

Здесь  $\vec{w}(x, y, z, \tau)$  — вектор скорости жидкости, являющейся в общем случае функцией пространственных координат и времени;  $P(x, y, z, \tau)$  — статическое давление;  $\vec{f}(x, y, z, \tau)$  — вектор массовых сил (в большинстве случаев  $\vec{f} = \vec{g}$  — сила тяжести);  $\rho$  — плотность жидкости;  $\mu$  — коэффициент вязкого трения жидкости.

Полное ускорение  $d\vec{w}/d\tau$  элемента жидкости обычно может быть представлено в виде суммы локального ускорения  $\partial\vec{w}/\partial\tau$ , отражающего нестационарность течения, и ускорения, связанного с перемещением жидкости из одной точки пространства в другую, где скорость отлична от предыдущей:  $(\vec{w}, \text{grad})\vec{w}$ .

Для сжимаемых жидкостей усложняется левая часть и второе слагаемое равенства (1.1). В этих случаях используются более сложные уравнения газовой динамики.

Форма второго слагаемого уравнения (1.1) определяется пропорциональностью силы вязкого трения  $\sigma_{\text{тр}}$  и поперечного градиента скорости  $\partial w/\partial n$  с постоянным коэффициентом  $\mu$ :

$$\sigma_{\text{тр}} = \mu \frac{\partial \vec{w}}{\partial n} \quad (1.2)$$

где  $n$  направлено нормально к параллельным векторам силы трения и скорости жидкости.

При неньютоновском законе вязкого трения второй член правой части (1.1) приобретает более сложную форму.

Динамическое уравнение (1.1) дополняется уравнением неразрывности потока, которое соответствует закону сохранения массы движущейся жидкости. Для несжимаемой жидкости при отсутствии внутренних источников массы уравнение неразрывности имеет вид:

$$\operatorname{div} \vec{w} = 0 \quad (1.3)$$

Как при теоретическом анализе, так и особенно при обработке экспериментальных результатов широко используется теория подобия, позволяющая выражать величины одной гидродинамической системы через соответствующие величины другой системы, подобной первой. Подобие может быть установлено при переходе в уравнениях (1.1) и (1.3) от размерных величин к безразмерным. В качестве масштабов для координат  $x_i$  и компонент скоростей  $w_i$  выбираются некоторые характерные величины размера  $L$  и скорости  $U_0$  гидродинамической системы.

В уравнения (1.1) и (1.3) вводятся относительные координаты и скорости ( $X_i = x_i/L$  и  $W_i = w_i/U_0$ ), что после простых преобразований приводит к следующей системе, эквивалентной исходной, но содержащей только безразмерные величины:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial W_i}{\partial (U_0 \tau / L)} + \sum_k W_k \frac{\partial W_i}{\partial X_k} &= - \frac{\partial \left( \frac{P}{\rho U_0^2} \right)}{\partial X_i} + \frac{1}{U_0 \rho L / \mu} \sum_k \frac{\partial^2 W_i}{\partial X_k^2} + \frac{g_i L}{U_0^2} \\ \sum_k \frac{\partial W_k}{\partial X_k} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

где  $k$  — переменная суммирования по всем координатам.

Система (1.4) содержит в безразмерном виде искомые функции  $W_i$  и  $P/(\rho U_0^2)$ , независимые переменные  $X_i$  и  $U_0 \tau / L$  (вместо прежних  $x_i$  и  $\tau$ ) и обобщенные параметры  $U_0 \rho L / \mu$  и  $g_i L / U_0^2$ .

Если рассматривать две или более гидравлические системы, для которых параметры  $U_0 \rho L / \mu$  и  $g_i L / U_0^2$  одинаковы, то оказывается, что такие системы описываются одними и теми же уравнениями (1.4). В сходственных точках таких систем, имеющих одинаковые значения относительных переменных  $X_i$  и  $U_0 \tau / L$ , величины безразмерных функций должны быть одинаковыми. Таким образом, оказывается, что существует группа процессов (в данном случае гидродинамических), которые описываются одной и той же системой уравнений. Структура безразмерных комплексов полностью зависит от вида уравнений, описывающих тот или иной конкретный процесс.

Переход к обобщенным переменным принципиально не упрощает математическую сторону решения задачи, но позволяет представить получаемые решения в более компактном, обобщенном виде.

Система нелинейных уравнений (1.4) в частных производных второго порядка, определяющая поля скорости и давления в потоке жидкости как функции пространственных координат и времени, в общем виде не может быть аналитически решена [5], поэтому анализ течения несжимаемой ньютоновской жидкости основан на упрощениях, справедливых для конкретных задач. Возможность тех или иных упрощений должна следовать из физических соображений, а окончательная справедливость сделанных упрощений оценивается сопоставлением полученных теоретических результатов с экспериментальными данными.

Наиболее плодотворными как в теоретической, так и в прикладной гидромеханике оказались понятия идеальной жидкости и пограничного слоя [1—4].

В модели идеальной жидкости предполагаются отсутствующими силы вязкого трения. Опыты показывают, что на больших расстояниях от твердых поверхностей кривизна скоростных полей обычно невелика и при достаточно высоких значениях критерия Рейнольдса  $Re = U_0 \rho L / \mu$  второе слагаемое правой части уравнения Навье — Стокса (1.4) оказывается пренебрежимо малым по сравнению с другими слагаемыми. При этом жидкость может рассматриваться как идеальная во всей зоне потока, за исключением областей, непосредственно прилегающих к стенкам.

Уравнение движения идеальной жидкости значительно проще для теоретического анализа и в случае стационарного течения в качестве первого интеграла дает уравнение Бернулли:

$$\frac{\rho U_0^2}{2} + P + \rho gh = \text{const} \quad (1.5)$$

При не слишком сложной геометрии потока возможно полное интегрирование уравнений гидродинамики идеальной жидкости [3]. Анализ решений, полученных для идеальной жидкости, дает, как правило, хорошее совпадение с опытными данными для основной массы потоков. Это позволяет рассчитывать распределение скоростей и давлений при обтекании потоком тел различной конфигурации и при течениях жидкостей в каналах переменного сечения.

Однако в непосредственной близости от твердых поверхностей жидкость нельзя рассматривать как идеальную. Действительно, жидкость, не обладающая трением, должна скользить вдоль твердой поверхности, а это противоречит основному постулату гидродинамики о том, что на поверхности стенки скорость жидкости равна нулю.

Для решения широкого круга задач вводится понятие пограничного слоя — тонкой пристеночной зоны, где скорость жидкости меняется от нулевого значения непосредственно у стенки до величины, близкой к скорости вне пограничного слоя [2]. Внешняя граница пограничного слоя до некоторой степени условна, а его толщина, согласно экспериментальным данным и теоретическим оценкам, имеет порядок  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  м для обычных размеров технологической аппаратуры.

Большие значения производных скорости по нормальному к стенке направлению приводят к значительным касательным напряжениям трения даже для жидкостей с малым коэффициентом молекулярной вязкости, т. е. в пределах пограничного слоя силы вязкого трения являются определяющими.

Поведение жидкости в пределах пограничного слоя также описывается уравнением Навье — Стокса, однако ввиду малого поперечного размера слоя возможны весьма существенные упрощения общего уравнения (1.1). Действительно, в тонком слое (рис. 1.1) задачу можно считать плоской ( $w_z = 0$ ,  $w_y \ll w_x$ ). Поперечные

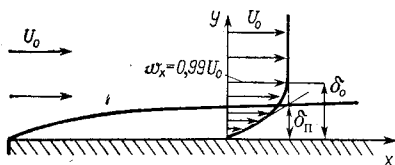


Рис. 1.1. Эпюра продольной компоненты скорости  $w_x$  и толщины пограничных слоев  $\delta_0$  и  $\delta_n$  вблизи плоской поверхности при продольном ее обтекании.

градиенты скорости в пределах слоя значительно превышают продольные. Обычно в пределах пограничного слоя сила тяжести играет пренебрежимо малую роль по сравнению с силами трения. Градиент давления поперек слоя оказывается несущественным, и, следовательно, статическое давление в пограничном слое равно давлению в основном потоке, которое может быть определено из уравнения для идеальной жидкости вне пограничного слоя. Если скорость в основном потоке не изменяется вдоль поверхности, то из уравнения Бернулли (1.5) следует, что  $P \neq P(x)$  и  $\partial P / \partial x = 0$ . Сделанные упрощения приводят к уравнениям движения плоского стационарного пограничного слоя [1—4]:

$$\left. \begin{aligned} w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} &= \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} \\ \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

где  $\nu = \mu / \rho$  — кинематический коэффициент вязкости жидкости.

Граничные условия для системы (1.6)

$$\begin{aligned} w_x = w_y = 0 & \text{ при } y = 0 \quad (\text{на стенке}) \\ w_x \rightarrow U_0 & \text{ при } y \rightarrow \infty \quad (\text{вне пограничного слоя}) \end{aligned}$$

Уравнения ламинарного пограничного слоя (1.6) могут быть решены с заданной точностью для случая обтекания полубезграничной пластины (рис. 1.1), для чего вводятся новая комплексная переменная

$$\xi = \frac{y}{x} \sqrt{\frac{U_0 x}{\nu}} \quad (1.7)$$

и функция тока в виде:

$$\psi = \sqrt{\nu U_0 x} f(\xi) \quad (1.8)$$

где  $f(\xi)$  — неизвестная функция, подлежащая определению.

Функция тока определяется следующими соотношениями:

$$w_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad w_y = - \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (1.9)$$

Подстановка  $\xi$  и  $\psi$  приводит систему дифференциальных уравнений (1.6) в частных производных второго порядка к нелинейному уравнению третьего порядка в полных производных:

$$2f''' + ff'' = 0 \quad (1.10)$$

Граничные условия преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned} f = f' = 0 & \text{ при } \xi = 0 \quad (\text{на стенке}) \\ f' = 1 & \text{ при } \xi \rightarrow \infty \quad (\text{вне пограничного слоя}) \end{aligned}$$

Уравнение (1.10) не может быть проинтегрировано в замкнутой форме, однако отсутствие параметров в уравнении и в граничных условиях позволяет использовать однажды полученное приближенное решение  $f(\xi)$ , которое представляется либо в виде конечного ряда, либо как результат численного решения — в виде графиков, позволяющих рассчитать эпюры скоростей  $w_x$  и  $w_y$  в зависимости от расстояний от стенки  $y$  и от начала пластины  $x$ .

При анализе задач тепло- и массоотдачи часто требуется определить толщину пограничного слоя. Используются два различных понятия толщины пограничного слоя [2, 3]. Согласно первому из них, внешней границей слоя считается геометрическое место точек, где компонента  $w_x$  составляет 99% от скорости внешнего потока  $U_0$ . Для такого слоя из численного решения уравнения (1.10) получается:

$$\delta_0 \approx 5 \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} \quad (1.11)$$

В соответствии со вторым понятием толщина приведенного пограничного слоя определяется точкой пересечения касательной к профилю продольной скорости в точке  $y = 0$  и линии  $w_x = U_0$  (рис. 1.1). Из рисунка очевидно, что  $\frac{U_0}{\delta_n} = \frac{\partial w_x}{\partial y} \Big|_{y=0}$ . Использование результата решения уравнения (1.10) дает:

$$\delta_n \approx 3 \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} = \frac{3x}{\sqrt{\text{Re}_x}} \quad (1.12)$$

где в критерий Рейнольдса в качестве характерного размера входит продольная координата  $x$ , отсчитываемая от начала пластины.

Из уравнений (1.11) и (1.12) следует, что величины  $\delta_0$  и  $\delta_n$  различаются лишь постоянными множителями. Толщина пограничного слоя возрастает от нулевого значения в точке набегающего потока по закону квадратичной параболы.

В случае обтекания плоской поверхности потоком капельной жидкости существенное значение имеет характер профиля продольной скорости в пограничном слое непосредственно у стенки

( $\xi \ll 1$ ). Анализ общего решения задачи пограничного слоя приводит в этом случае к простым соотношениям для компонент скорости:

$$\omega_x \approx U_0 \frac{y}{\delta_0}; \quad \omega_y \approx v \frac{y^2}{\delta_0^3} \quad (1.13)$$

До сих пор рассматривалось ламинарное течение жидкости, при котором отдельные слои жидкости перемещаются параллельно друг другу. Обмен количеством движения и массой между ламинарными слоями происходит только за счет молекулярной диффузии.

Ламинарное течение становится неустойчивым при возрастании инерционных сил в потоке по сравнению с силами вязкого трения.

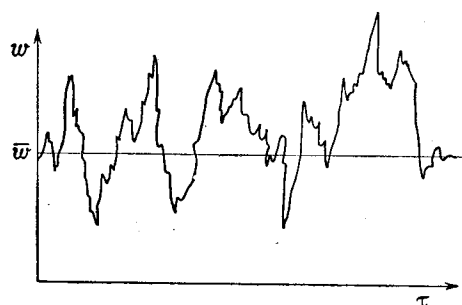


Рис. 1.2. Изменение во времени мгновенных значений пульсационной скорости  $w$  в турбулентном потоке.  $\bar{w}$  — среднее значение скорости.

Как известно, мерой отношения этих сил является критерий Рейнольдса, поэтому характер течения потока жидкости определяется численным значением безразмерного комплекса  $Re = \omega \rho L / \mu$ .

При турбулентном течении отдельные небольшие объемы жидкости (глобулы) начинают хаотически перемещаться (пульсировать) относительно своего среднего положения в потоке жидкости. Перемещения происходят с различными по величине скоростями, ко-

торые накладываются на среднюю скорость движения жидкости (1.2). В некоторые моменты времени мгновенная скорость какой-либо глобулы может оказаться направленной даже в сторону, противоположную средней скорости потока. Пульсационные скорости в направлении, перпендикулярном средней скорости, имеют аналогичный характер, но их среднее за достаточно длительный промежуток времени значение равно нулю. Скорости пульсационного движения возрастают по мере увеличения критерия Рейнольдса.

Поскольку отдельные глобулы в процессе пульсационного движения совершают хаотические перемещения, то такой характер поведения жидкости при турбулентном режиме течения считается аналогичным тепловому движению молекул в газах. По аналогии с молекулярно-кинетической теорией газов, величина напряжения турбулентного трения записывается в том же виде, что и закон молекулярного трения Ньютона (1.2):

$$\sigma_{\text{турб}} = \mu_{\text{турб}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial n}$$

где  $\mu_{\text{турб}}$  — коэффициент турбулентной вязкости;  $\bar{w}$  — средняя скорость жидкости.

Пульсирующая глобула имеет массу, несравненно большую, чем отдельная молекула, поэтому переносимое ею количество движения и силы турбулентного трения во много раз превосходят силы молекулярного трения ( $\mu_{\text{турб}} \gg \mu$ ).

Основные уравнения гидродинамики (1.1) и (1.3) остаются неизменными по форме и для турбулентных потоков, поскольку законы сохранения количества движения и массы вещества носят общий характер, а закон трения, определяющий форму вязкостных слагаемых в уравнении Навье — Стокса, имеет одинаковый вид как для ламинарного, так и для турбулентного потоков. Таким образом, замена всех компонент скоростей на соответствующие скорости, усредненные за достаточно большой промежуток времени ( $w_i \rightarrow \bar{w}_i$ ), и применение вместо молекулярной вязкости суммарного коэффициента вязкого трения ( $\mu \rightarrow \mu + \mu_{\text{турб}}$ ) дает возможность использовать уравнения Навье-Стокса и неразрывности для турбулентных потоков.

Основная трудность анализа уравнений турбулентных потоков заключается в том, что необходима дополнительная информация о величине коэффициента турбулентной вязкости  $\mu_{\text{турб}}$ , который, в отличие от коэффициента молекулярной вязкости, зависит от турбулентного состояния потока [3]. Наиболее естественным здесь оказывается предположение, что длина пробега пульсирующей глобулы уменьшается пропорционально расстоянию до стенки [1, 3]. Эта дополнительная гипотеза позволяет получить логарифмический профиль усредненной скорости в турбулентном потоке:

$$w^* = 5,5 + 2,5 \ln y^* \quad \text{при } y^* > 30 \quad (1.14)$$

где  $w^* = w/w_*$ ;  $y^* = w_* y / \nu$ ;  $w_* = \sqrt{\sigma_{\text{ст}} / \rho}$  — так называемая динамическая скорость;  $\sigma_{\text{ст}}$  — напряжение вязкого трения на стенке;  $y$  — расстояние от стенки.

Значения постоянных величин в уравнении (1.14) получены из опытных данных, поэтому теория турбулентных потоков носит полумпирический характер.

Как бы сильно ни был турбулизован поток, вблизи твердой поверхности всегда существует зона, где скорости незначительны и величина критерия  $Re$  достаточно мала, чтобы наблюдалось ламинарное течение. В таком ламинарном тонком подслое имеет место линейный профиль скорости:

$$w = \frac{\sigma_{\text{ст}}}{\rho \nu} y \quad \text{или } w^* = y^* \quad \text{при } 0 < y^* < 5 \quad (1.15)$$

Непосредственная стыковка скоростных профилей, списываемых уравнениями (1.13) и (1.14), не приводит к согласию с экспериментальными данными. Поэтому вводится понятие переходной зоны (рис. 1.3), где заметное влияние молекулярной вязкости

приводит к иным значениям численных коэффициентов в логарифмическом профиле:

$$w^* = 5 + 5 \ln y^* \quad (1.16)$$

Значения коэффициентов в уравнении (1.16) и ширина переходной зоны определены по опытным данным:  $5 \leq y^* \leq 30$ .

При взаимодействии реального тела с турбулентным потоком вначале формируется ламинарный пограничный слой (рис. 1.4). По мере увеличения расстояния от точки набегающего течения толщина слоя увеличивается, при  $Re_x = U_0 x / \nu \approx 1500$  ламинарное течение теряет устойчивость и образуется турбулентный слой с ламинарным подслоем. Распределение скоростей в ламинарном подслое и в турбулентном пограничном слое соответствует распределению при обтекании бесконечной пластины, а верхняя граница турбулентного слоя оказывается пропорциональной расстоянию от начала пластины:

$$\delta_T : \frac{w^*}{U_0} x$$

Результаты, полученные для внешней задачи обтекания плоской пластины,

ввиду малой относительной толщины пристенных слоев можно применить для течения турбулентных потоков в каналах различного поперечного сечения (внутренняя задача).

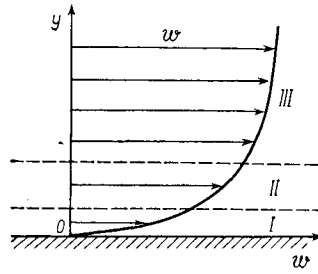


Рис. 1.3. Распределение скорости в турбулентном потоке:

I — ламинарный подслой; II — промежуточный подслой; III — основное ядро турбулентного потока.

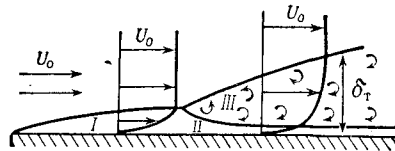


Рис. 1.4. Развитие пограничного слоя вдоль пластины:

I — ламинарный пограничный слой; II — ламинарный подслой; III — турбулентный пограничный слой.

Большинство реальных тел не обладает плоской поверхностью, а имеет плохо обтекаемую форму. В этом случае скорость и давление во внешнем потоке, согласно уравнению Бернулли (1.5), изменяются от лобовой точки к кормовой. В зоне набегающего потока (рис. 1.5) обтекание в принципе не отличается от обтекания плоской пластины. Поток вдоль криволинейной поверхности движется в направлении уменьшающегося давления. После прохождения

сечения  $m - m$  поток вынужден преодолевать встречное повышающееся давление, которое деформирует профиль скорости в пограничном слое. Наиболее существенно затормаживаются самые медленные слои жидкости, прилегающие к поверхности. Ниже точки A, где производная скорости на стенке станет равной нулю, появляются обратные токи жидкости и пограничный слой отрывается от криволинейной поверхности. Такой отрыв наблюдается при  $Re \approx 20$ . Оторвавшийся слой сворачивается в отдельные вихри, которые в шахматном порядке сносятся вниз основным потоком, образуя так называемый гидродинамический след за плохо обтекаемым телом. При  $Re > 100$  в кормовой области наблюдается неупорядоченное неустойчивое турбулентное движение, не поддающееся теоретическому описанию.

При изучении сложных процессов, когда упрощения, позволяющие получать аналитические решения, использовать не представляется возможным, прибегают к экспериментальным методам исследования. Основой такого метода по-прежнему остается физическая модель процесса, описываемая системой уравнений (1.4).

Меньшее число обобщенных переменных по сравнению с числом исходных размерных величин часто позволяет весьма существенно сократить количество необходимых опытов при экспериментальном решении задачи. Главное, в чем заключается основная ценность теории подобия для практики, — это возможность изучения реальных процессов на моделях. Действительно, для установления подобия модели и натурального объекта необходимо и достаточно, чтобы обобщенные переменные, полученные из уравнений, описывающих процесс, были бы одинаковыми для модели и объекта. Это и позволяет применять модель, например меньших размеров, за счет такого изменения других параметров, чтобы величины определяющие процесс комплексов оставались неизменными [6, 7].

При изучении широкого круга задач химической технологии используют экспериментальные данные, полученные на моделях и натуральных объектах, имеющих различные значения обобщенных переменных. Эти данные представляются в виде той или иной аппроксимационной связи между критериями. При этом теория подобия позволяет использовать представленные таким образом опытные данные для расчета аналогичных процессов, имеющих иные значения критериев. Иллюстрацией такого метода использования экспериментальных данных служат многочисленные критериальные уравнения, применяемые в гидромеханике, теплотехнике, химической технологии и других областях науки и техники [4, 7—12].

Степенной характер критериальных соотношений не следует из теории подобия, но является достаточно гибким и удобным для практики. Поскольку набор критериев и их структура однозначно определяются исходными уравнениями и условиями однозначности, а связь между критериями находится из опытов, то критериальные соотношения по существу являются экспериментально полученными интегралами исходной системы уравнений.

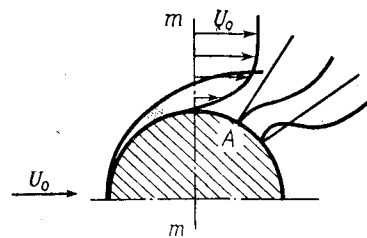


Рис. 1.5. Схема деформации поля скоростей у поверхности плохо обтекаемого тела.

Интенсивность многих процессов в химической технологии зависит от скорости переноса массы вещества (целевого компонента) между твердым телом и жидкой или газовой (паровой) фазой — экстрагирование, адсорбция, сушка и кристаллизация.

Процесс направленного переноса вещества является следствием отсутствия равновесного состояния системы. Это относится как к взаимодействию фаз на поверхности, так и к состоянию внутри каждой из фаз. Обычно полагают, что поток вещества, переносимого из одной фазы в другую, пропорционален первой степени отклонения от равновесия — так называемой движущей силе процесса массопередачи. Тогда все остальные факторы, влияющие на интенсивность переноса, можно рассматривать как сопротивление, оказываемое средой процессу переноса. Запись потока переносимого вещества может быть представлена в виде частного от деления движущей силы процесса на сопротивление переносу.

Процесс массопереноса состоит, как правило, из нескольких последовательных стадий. Иными словами, поток компонента, переносимого из одной фазы в другую, преодолевает несколько последовательных сопротивлений. Так, при кристаллизации из растворов кристаллизующееся вещество вначале преодолевает сопротивление слоя жидкости у поверхности кристалла, а затем происходит собственно присоединение подведенного вещества к кристаллической решетке. При экстрагировании целевой компонент транспортируется из пористой структуры твердого вещества, а затем отводится от наружной поверхности в основную массу экстрагента. Адсорбция обычно состоит из трех последовательных стадий: подвода адсорбтива из потока парогазовой смеси к наружной поверхности твердого поглотителя, проникновения целевого компонента внутрь пористого массива адсорбента и присоединения молекул адсорбтива к активным центрам на внутренней поверхности пор поглотителя. Процесс сушки заключается в перемещении влаги по капиллярно-пористой массе высушиваемого материала, после чего происходит транспорт влаги от поверхности в поток сушильного агента. Параллельно с транспортом вещества при термической сушке происходит перенос тепла. Каждая из последовательных стадий имеет свое сопротивление, а его общая величина равна сумме отдельных сопротивлений.

Часто оказывается, что сопротивление какой-либо одной из последовательных стадий преобладает над суммарным сопротивлением всех других стадий. При этом общая скорость переноса в основном зависит от величины преобладающего сопротивления. В таком случае говорят о наиболее медленной стадии, хотя в буквальном смысле такое понятие неудачно, поскольку поток переносимого вещества при стационарном процессе одинаков на всех последовательных этапах. Поток целевого компонента при стационарном переносе одинаков за счет распределения общей движущей

силы процесса пропорционально величинам сопротивлений отдельных стадий.

Из приведенных примеров следует, что в различных технологических процессах имеет место перенос от наружной поверхности твердого тела к основной массе текучей среды. Анализ такого внешнего массопереноса показывает, что его характерные особенности и интенсивность в значительной степени определяются гидродинамической обстановкой вблизи твердой поверхности и практически не зависят от процессов переноса данного вещества внутри твердого тела. Поэтому целесообразно отдельно рассмотреть процесс внешнего массопереноса.

### Уравнение конвективной диффузии

Изучение процесса внешнего переноса массы (массоотдача) состоит в анализе поведения жидкости (газа или пара) вблизи твердой поверхности, около которой значение концентрации целевого компонента отличается от концентрации в основном потоке. Неравномерность концентрации в слое жидкости, прилегающем к стенке, определяет скорость внешней массоотдачи.

Перенос вещества в движущейся среде обусловлен двумя различными элементарными механизмами. Во-первых, наличие разности концентраций вызывает направленный поток целевого компонента (примеси) за счет молекулярной диффузии. Процесс молекулярной диффузии описывается известным градиентным законом Фика

$$j_D = -D \operatorname{grad} c \quad (1.17)$$

который строго может быть получен лишь для идеальных газов, а во всех иных случаях его следует рассматривать как экспериментальный результат.

Во-вторых, целевой компонент, распределенный в жидкости, увлекается в процессе ее движения и переносится вместе с ней из одной точки пространства в другую. При таком способе перемещения переносимое количество компонента пропорционально его концентрации и скорости движения среды:

$$\vec{j}_k = c\vec{\omega} \quad (1.18)$$

Совокупность обоих процессов принято называть конвективной диффузией. Выражение для совместного диффузионно-конвективного переноса получается суммированием потоков (1.17) и (1.18):

$$\vec{j} = -D \operatorname{grad} c + c\vec{\omega} \quad (1.19)$$

Рассмотрим произвольный объем  $V$  внутри жидкости (рис. 1.6). Составим для этого объема баланс массы целевого компонента.

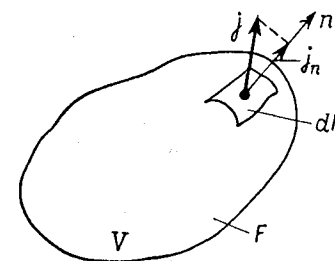


Рис. 1.6. К выводу дифференциального уравнения конвективной диффузии.



Количество компонента, проходящего через поверхность  $F$  рассматриваемого объема за единицу времени, равно интегралу по всей поверхности от нормальной составляющей потока:  $j_F = - \oint_F j_n dF$ , где за положительное направление внешней нормали выбрано направление от поверхности наружу. Количество  $j_F$  — по существу разность между вошедшим и вышедшим количествами компонента, за счет которой увеличивается концентрация внутри объема во времени. Производная  $\partial c / \partial \tau$  имеет смысл скорости изменения массы целевого компонента в единице объема, а изменение массы в объеме  $V$  равно  $\int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV$ . Приравнявая количество задерживающейся в объеме массы скорости ее изменения во времени, имеем:  $\int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV = - \oint_F j_n dF$ . Преобразуя интеграл по замкнутой поверхности в объемный по формуле Гаусса — Остроградского и объединяя интегралы, получаем:

$$\int_V \left( \frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{j} \right) dV = 0$$

Величина объема  $V$  была выбрана произвольно, поэтому последнее равенство будет справедливо, если равна нулю подинтегральная функция:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (1.20)$$

Подставляя в уравнение (1.20) выражение для суммарного потока целевого компонента по формуле (1.19), будем иметь:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} (-D \operatorname{grad} c + c\vec{\omega}) = 0 \quad (1.21)$$

Если можно считать коэффициент диффузии  $D$  постоянным, то можно записать:

$$\operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = D \nabla^2 c$$

Операция дивергенции от произведения скалярной величины ( $c$ ) на векторную ( $\vec{\omega}$ ) представляется следующим образом:

$$\operatorname{div} (c\vec{\omega}) = (\vec{\omega}, \operatorname{grad} c) + c \operatorname{div} \vec{\omega}$$

Для несжимаемой жидкости имеет место равенство (1.3). Окончательно уравнение сохранения массы целевого компонента для произвольной точки в потоке движущейся несжимаемой жидкости принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + (\vec{\omega}, \operatorname{grad} c) = D \nabla^2 c \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) является общим, определяющим поле концентрации в несжимаемой жидкости при диффузионно-конвектив-

ном переносе целевого компонента. Первое слагаемое соответствует скорости изменения концентрации в любой точке потока, второе слагаемое представляет собой приращение массы примеси вследствие конвективного переноса, а правая часть — приращение за счет молекулярной диффузии.

В системе прямоугольных координат векторное уравнение (1.22) запишется в развернутом виде:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1.23)$$

Решением уравнения конвективной диффузии (1.23) является зависимость концентрации целевого компонента от координат и времени:  $c(x, y, z, \tau)$ .

Скорость жидкости  $\vec{\omega} = w_x \vec{i} + w_y \vec{j} + w_z \vec{k}$ , входящая в уравнение конвективной диффузии, должна быть известной из решения гидродинамической задачи как функция координат и времени.

В тех случаях, когда плотность или вязкость среды заметно зависят от концентрации, уравнения Навье — Стокса (1.1) и конвективной диффузии (1.21) необходимо рассматривать совместно. Однако не только задача совместного решения этих двух уравнений в частных производных, но и анализ одного только уравнения (1.22) с известным распределением скорости в общем случае невозможен.

Уравнение конвективной диффузии значительно упрощается при стационарном процессе, когда концентрация в каждой точке потока не изменяется во времени:  $\partial c / \partial \tau = 0$ . Вместо уравнения (1.22) имеем:

$$(\vec{\omega}, \operatorname{grad} c) = D \nabla^2 c \quad (1.24)$$

Другое существенное упрощение имеет место при диффузии в неподвижной среде, когда  $\vec{\omega} = 0$ . Соотношение (1.22) приобретает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \nabla^2 c \quad (1.25)$$

Последнее уравнение хорошо изучено в теории нестационарной теплопроводности [10, 11].

Определенный класс задач связан с выделением или поглощением целевого компонента в объеме жидкости. Это может происходить, например, за счет химической реакции, в которой участвует интересующий нас целевой компонент, или в результате процесса изменения фазового состояния компонента. В таких случаях уравнение конвективной диффузии должно быть дополнено слагаемым, учитывающим наличие объемного источника (стока) целевого компонента:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + (\vec{\omega}, \operatorname{grad} c) = D \nabla^2 c + m_V \quad (1.26)$$

Здесь  $m_v$  — удельная объемная мощность источника — будет иметь отрицательный знак в случае исчезновения целевого компонента. Отметим, что поглощение или возникновение компонента на границах потока не учитывается уравнением (1.26), которое отражает баланс вещества в объеме жидкости.

Уравнение (1.22) по физическому смыслу и, следовательно, по форме записи аналогично уравнению Навье — Стокса (1.1), описывающему поле скоростей в движущейся вязкой жидкости. Объясняется это тем, что оба уравнения соответствуют физическим законам сохранения: гидродинамическое уравнение — сохранению количества движения, а уравнение конвективной диффузии — сохранению массы целевого компонента.

Структура отдельных слагаемых уравнений (1.1) и (1.22) совпадает вследствие аналогии элементарных законов переноса. Так, члены, содержащие вторые производные по координатам, соответствуют градиентным законам переноса количества движения [закон вязкого трения Ньютона (1.2)] и вещества [закон молекулярной диффузии Фика (1.17)]. Второе слагаемое уравнения (1.22) получено из анализа конвективного переноса целевого компонента. Аналогичный по структуре член уравнения Навье — Стокса также соответствует переносу количества движения вследствие конвективного перемещения жидкости.

Полезно также обратить внимание на то, что уравнение конвективной теплопроводности, определяющее поле температуры в движущейся жидкости, представляет собой закон сохранения тепловой энергии и по форме полностью аналогично уравнению конвективной диффузии [4, 9—11, 13]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + (\vec{w}, \text{grad } t) = a_t \nabla^2 t \quad (1.27)$$

где  $a_t$  — коэффициент температуропроводности.

Соотношения (1.23) и (1.26) являются уравнениями в частных производных второго порядка, и при их интегрировании требуется соответствующее число условий однозначности. Начальные и граничные условия, представляющие собой условия однозначности, должны формулироваться в зависимости от конкретного характера задачи из независимых физических соображений, применительно к задаче. Так, начальное условие обычно представляет собой известное распределение концентрации в исследуемом объеме в некоторый момент времени, принимаемый за начальный:  $c|_{\tau=0} = c(x, y, z)$ . В наиболее простом случае задается равномерное начальное распределение концентрации:  $c|_{\tau=0} = c_0$ .

Граничные условия формулируются на некоторых поверхностях, как правило, ограничивающих исследуемый поток. Конфигурация самих поверхностей должна быть известной.

В математической физике различают [5, 9, 10] граничные условия четырех видов в зависимости от того, в какой форме представлена в них искомая функция (в данном случае — концентра-

ция компонента). Условиями первого рода на известной поверхности задается значение самой функции:  $c_{\text{гр}} = c(\tau)$ . В наиболее простом случае концентрация на поверхности не зависит от времени, т. е. постоянна:  $c_{\text{гр}} = \text{const}$ . Имея в виду, что уравнение конвективной диффузии (1.23) содержит только производные концентрации и, следовательно, не зависит от нуля отсчета концентрации, последнее условие всегда можно свести к более простому:  $c_{\text{гр}} = 0$ .

Условиями второго рода на границе потока задается значение производной искомой функции по координатам. Для уравнения конвективной диффузии значение производной концентрации, согласно закону Фика (1.17), пропорционально потоку целевого компонента. Таким образом, задание граничного условия второго рода означает, что в данном случае известна величина потока примеси к граничной поверхности:  $j_{\text{гр}} = -D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\text{гр}}$ .

Условие третьего рода означает задание на границе некоторой комбинации из значений искомой функции и ее производной. Для уравнения (1.23) такое условие может иметь смысл равенства потока вещества, подводимого к реакционноспособной поверхности  $D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\text{гр}}$ , и количества вещества, поглощаемого вследствие химической реакции (или какого-либо физического процесса)  $kc_{\text{гр}}^m$ :

$$D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\text{гр}} = kc_{\text{гр}}^m \quad (1.28)$$

Здесь  $m$  — порядок реакции;  $k$  — константа скорости реакции, не зависящая от концентрации. Условие (1.28) является нелинейным относительно концентрации. Лишь при  $m = 1$  (реакция первого порядка) соотношение (1.28) становится линейным, что существенно упрощает решение задачи. В случае очень большого значения константы скорости реакции ( $k \rightarrow \infty$ ) концентрация целевого компонента на поверхности стремится к нулю  $c_{\text{гр}} \rightarrow 0$ , так как диффузионный поток физически не может быть бесконечным. В этом предельном случае имеет место максимально возможный диффузионный поток вещества, который практически мгновенно исчезает на поверхности в результате химической реакции (или иного вида поглощения, например конденсации).

Последний вид граничного условия (четвертого рода) встречается в задачах для двух смежных областей, в которых распределен целевой компонент. В этом случае условие состоит в равенстве значений концентрации (или задании их равновесного соотношения) и равенстве диффузионных потоков вещества на границе раздела фаз:

$$c_I|_{\text{гр}} = c_{II}|_{\text{гр}}; \quad D_I \frac{\partial c_I}{\partial n} \Big|_{\text{гр}} = D_{II} \frac{\partial c_{II}}{\partial n} \Big|_{\text{гр}}$$

где  $c_I$ ,  $c_{II}$ ,  $D_I$  и  $D_{II}$  — концентрации целевого компонента и коэффициенты диффузии в двух фазах.

Последнее условие справедливо при отсутствии поглощения вещества поверхностью раздела. При наличии поглощения оно учитывается дополнительным слагаемым.

В зависимости от вида граничных условий характер решения уравнения конвективной диффузии может изменяться.

В настоящем разделе при обсуждении вопроса об интенсивности внешнего массообмена для простоты примем граничные условия первого рода.

При аналитическом рассмотрении уравнения конвективной диффузии и особенно при экспериментальном изучении процессов внешнего массообмена между поверхностью твердого тела и потоком текущей среды оказывается плодотворным переход в уравнении (1.23) от размерных величин к безразмерным переменным и безразмерным параметрам.

Вновь введем в рассмотрение некоторый характерный размер системы  $L$  (при течении потока в протяженном канале это может быть его эквивалентный диаметр, при течении вдоль плоской стенки — ее длина, а при обтекании сферы или цилиндрического тела — их диаметр). Введем также характерные для системы значения скорости потока  $U_0$  и концентрации  $c_0$ . Перейдем в уравнении (1.23) к относительным величинам скоростей, координат и концентраций:

$$W_x = \frac{w_x}{U_0}; \quad W_y = \frac{w_y}{U_0}; \quad W_z = \frac{w_z}{U_0}; \quad X = \frac{x}{L}; \quad Y = \frac{y}{L}; \quad Z = \frac{z}{L}; \quad C = \frac{c}{c_0}$$

После подстановок получим уравнение конвективной диффузии в безразмерной форме:

$$\frac{\partial C}{\partial Fo} + Pe \left( W_x \frac{\partial C}{\partial X} + W_y \frac{\partial C}{\partial Y} + W_z \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (1.29)$$

Группа величин, представляющих критерий Фурье<sup>1</sup>  $Fo = D\tau/L^2$ , является безразмерным временем для нестационарного процесса изменения концентрации.

Из уравнения (1.29) следует, что при достаточно большом значении критерия Пекле ( $Pe = U_0 L/D$ ) правой частью этого уравнения, т. е. переносом компонента за счет молекулярной диффузии, можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом. В противоположном случае ( $Pe \ll 1$ ), наоборот, можно пренебречь конвективными членами уравнения (1.29) и считать, что распределение концентрации определяется только процессом молекулярного переноса. Таким образом, критерий Пекле служит мерой отношения скоростей конвективного и молекулярного переносов целевого компонента.

Следует отметить, что критерий  $Pe$  характеризует соотношение конвективного и молекулярного потоков лишь в основной массе текущей среды.

<sup>1</sup> Диффузионные критерии Фурье, Пекле, Прандтля и Нуссельта здесь и далее обозначаются без подстрочного индекса.

Отношение критерия Пекле к гидродинамическому критерию Рейнольдса дает новую безразмерную группу, называемую критерием Прандтля:  $\frac{Pe}{Re} = \frac{U_0 L}{D} \frac{\nu}{U_0 L} = \frac{\nu}{D} = Pr$ . Критерий  $Pr$  определяется только физическими свойствами среды — кинематической вязкостью  $\nu$  и коэффициентом молекулярной диффузии  $D$ .

Для газов и паров  $\nu \approx D$  и значение критерия Прандтля близко к единице. Это означает, что для таких сред должно существовать подобие между процессами переноса количества движения и диффузионным переносом вещества. В тех зонах потока, где основную роль играет молекулярное трение, преобладает перенос целевого компонента за счет молекулярной диффузии. Области инерционного течения газов соответствует преимущественный конвективный перенос вещества.

Для капельных жидкостей критерий  $Pr$  имеет порядок  $10^3$ . Это означает, что подобие скоростных и концентрационных полей в капельных жидкостях отсутствует. Там, где силы вязкого трения еще преобладают над инерционными, перенос компонента конвекцией может быть сравнимым или даже превышать перенос молекулярной диффузией.

#### Диффузионный пограничный слой

В тех процессах, которые являются типичными для химической технологии, критерий  $Pe$ , как правило, имеет величины, значительно превышающие единицу. Особенно характерно это для капельных жидкостей, имеющих высокие значения  $Pr$ . Это означает, что конвективный перенос в основной массе потока значительно превышает молекулярный, и правой частью уравнения (1.23) можно пренебречь. Упрощенное таким образом уравнение стационарной конвективной диффузии  $w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z} = 0$  имеет оче-

видное решение  $c = \text{const}$  для всех точек потока. Такое решение не может удовлетворять граничным условиям, поскольку не обеспечивает градиента концентрации, необходимого для создания потока вещества к твердой поверхности. Это обстоятельство приводит к необходимости введения понятия пристенного слоя жидкости, для которого нельзя пренебречь диффузионными слагаемыми в уравнении конвективной диффузии. Таким образом, при больших значениях критерия  $Pe$  (аналогично тому, как это делалось в гидродинамике при больших значениях  $Re$ ) поток жидкости, соприкасающийся с твердой поверхностью, можно рассматривать состоящим из двух частей: основной массы потока с постоянной концентрацией вдали от поверхности, где можно пренебречь молекулярным переносом в пользу конвективного, и относительно тонкого пограничного слоя около твердой поверхности, в котором наблюдается значительное изменение концентрации в поперечном направлении и интенсивность молекулярного переноса сравнима с интенсивностью конвективного переноса.

Оценивая величины отдельных слагаемых в уравнении (1.23)

$$\frac{\partial c}{\partial x} \sim \frac{c}{L}; \quad \frac{\partial c}{\partial y} \sim \frac{c}{\delta}; \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \sim \frac{c}{L^2}; \quad \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \sim \frac{c}{\delta^2}$$

с учетом малой толщины концентрационного (диффузионного) пограничного слоя  $\delta$ , будем иметь следующее неравенство, справедливое в пределах этого тонкого слоя:  $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ . Таким образом, в качестве уравнения стационарной конвективной диффузии, справедливой в пределах диффузионного пограничного слоя, получим:

$$w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (1.30)$$

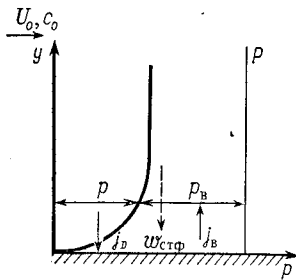


Рис. 1.7. Изменение парциальных давлений целевого компонента  $p$  и воздуха  $p_b$  вблизи поглощающей поверхности, приводящее к появлению стефановского потока.

$j_D$  и  $j_b$  — диффузионные потоки целевого компонента и воздуха.

Сравнение соотношения (1.30) и первого уравнения системы (1.6) показывает их совпадение при  $\nu = D$ , т. е. для газовых и паровых сред, у которых  $Pg \approx 1$ . Условия на достаточном удалении от поверхности аналогичны:  $w_x|_{y \rightarrow \infty} = U_0$  и  $c|_{y \rightarrow \infty} = c_0$ . Одинаковы также условия на самой поверхности по продольной компоненте скорости  $w_x|_{y=0} = 0$  и по концентрации  $c|_{y=0} = 0$ . В гидродинамической задаче для непроницаемой стенки нормальная компонента скорости  $w_y$  при  $y = 0$  равна нулю. Если бы можно было здесь считать  $w_y|_{y=0} = 0$ , то стационарная задача массообмена при  $Pg = 1$  формально и по существу совпадала бы с гидродинамической и профиль концентрации  $c(x, y)$  в пограничном слое получался бы из профиля  $w_x(x, y)$  простой заменой  $U_0 \rightarrow c_0$ ,  $w_x \rightarrow c$  и  $\nu \rightarrow D$ .

При массообмене, строго говоря, условие  $w_y|_{y=0} = 0$  не соблюдается. Диффузионный поток целевого компонента к поглощающей поверхности обусловлен градиентом концентрации или пропорциональным ему значением градиента парциального давления компонента ( $p$ ). Общее давление ( $P$ ) в поперечном направлении, очевидно, должно быть неизменным. Следовательно, наличие градиента концентрации примеси означает существование градиента концентрации газа-носителя  $c_b$  противоположного знака (рис. 1.7). Таким

образом, одновременно с потоком компонента  $j_D = D \frac{\partial c}{\partial y}$  существует встречный диффузионный поток инертного газа-носителя  $j_b = -D \frac{\partial c_b}{\partial y}$ . Поскольку плотность смеси должна оставаться постоянной ( $c + c_b = \rho = \text{const}$ ), величину  $j_b$  можно выразить через градиент  $\frac{\partial c}{\partial y}$ :  $j_b = D \frac{\partial c}{\partial y}$ .

Диффузионный поток инертного газа, направленный в данном случае от стенки, в стационарных условиях должен компенсироваться встречным массовым потоком всей смеси, так как в противном случае количество инертного газа у стенки непрерывно бы уменьшалось [14]. Обозначая линейную скорость нормального к стенке массового потока смеси через  $w_{\text{стф}}$ , имеем условие равенства встречных количеств газа:  $D \frac{\partial c}{\partial y} + w_{\text{стф}} c_b = 0$ , откуда величина скорости так называемого стефановского потока равна:

$$w_{\text{стф}} = -\frac{D}{c_b} \frac{\partial c}{\partial y} = -\frac{D}{\rho - c} \frac{\partial c}{\partial y} \quad (1.31)$$

Дополнительный перенос целевого компонента за счет стефановского потока складывается с диффузионным переносом

$$i = j_D + w_{\text{стф}} c = -\frac{D}{1 - \frac{c}{\rho}} \frac{\partial c}{\partial y} \quad (1.32)$$

т. е. наличие нормальной к поверхности скорости среды увеличивает общий поток целевого компонента в направлении к твердой стенке.

Из выражения (1.32) следует, что поправка имеет порядок  $c/\rho$  и обычно при небольших значениях концентраций  $c$  по сравнению с плотностью всей смеси  $\rho$  величиной поправки на стефановский поток возможно пренебречь.

Если в качестве первого приближения считать нормальный массовый перенос вещества к стенке незначительным по сравнению с диффузионным потоком, то существует полная аналогия решений гидродинамической и диффузионной задачи при  $Pg = 1$ .

Тогда градиенты продольной скорости на стенке численно равны градиентам концентраций  $\frac{\partial w_x}{\partial y}|_{y=0} = \frac{\partial c}{\partial y}|_{y=0} = \frac{c_0}{3x} \sqrt{\text{Re}_x}$  — см. уравнение (1.12) — и локальный диффузионный поток на пластину  $j_D = -D \frac{\partial c}{\partial y}|_{y=0}$  оказывается убывающим по ее длине обратно пропорционально  $\sqrt{x}$ :

$$j_D = 0,333 D c_0 \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} \quad (1.33)$$

Средняя величина потока на пластину длиной  $L$ :

$$\bar{j} = \frac{1}{L} \int_0^L j_D dx = 0,667 D c_0 \sqrt{\text{Re}_L}$$

Толщины диффузионного и гидродинамического пограничных слоев в этом случае совпадают.

Данные по интенсивности внешнего массообмена часто представляют коэффициентом массоотдачи  $\beta$ , определяемым как

множитель пропорциональности в выражении для удельного потока целевого компонента в виде уравнения массоотдачи:

$$j = \beta(c_0 - c_{гр}) \quad (1.34)$$

Поскольку выше было принято  $c_{гр} = 0$ , то из уравнений (1.34), (1.33) следует:

$$\beta = \frac{j}{c_0} = 0,333D \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}}$$

Еще одна распространенная форма представления интенсивности внешнего массообмена — использование критерия Нуссельта  $Nu = \beta L/D$ . По физическому смыслу это безразмерное число представляет собой отношение действительного потока целевого компонента от жидкости к стенке к потоку поперек неподвижного слоя жидкости толщиной, равной характерному размеру  $L$  при разности концентраций целевого компонента на краях такого слоя  $c_0 - c_{гр}$ .

Усредняя переменное значение коэффициента массоотдачи по длине пластины и подставляя результат усреднения в выражение критерия  $Nu$ , имеем:

$$Nu = 0,667 \sqrt{Re_L} \quad (1.35)$$

Решение диффузионной задачи при  $Pr \neq 1$  может быть получено переходом к тем же комплексным переменным, что и при решении гидродинамической задачи о ламинарном пограничном слое. Уравнение для диффузионного пограничного слоя (1.30) в частных производных преобразуется в уравнение в полных производных:

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + \frac{Pr}{2} f(\xi) \frac{dc}{d\xi} = 0 \quad (1.36)$$

где  $f(\xi)$  — функция, известная из независимого решения гидродинамической задачи, — см. уравнение (1.10).

Если вновь принять на пластине  $w_y|_{y=0} \approx 0$ , то приближенное решение уравнения (1.36) дает возможность получить следующую аппроксимационную зависимость градиента концентрации на стенке от единственного параметра уравнения (1.36) — величины критерия  $Pr$  ( $Pr > 0,6$ ):

$$-\frac{dc}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = 0,332c_0 Pr^{1/3}$$

где значения коэффициента 0,332 и показателя степени  $1/3$  при критерии Прандтля определены из анализа результатов численного решения уравнения (1.36).

Для условной толщины диффузионного пограничного слоя имеем:

$$\frac{c_0}{\delta} = -\frac{dc}{dy} \Big|_{y=0} = \left| \frac{\partial c}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} \right|_{\xi=0} = 0,332 c_0 Pr^{1/3} \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}}$$

Далее легко определяются локальные значения коэффициента массоотдачи

$$\beta(x) = \frac{D}{\delta(x)} = 0,332D Pr^{1/3} \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} \quad (1.37)$$

и среднее значение критерия Нуссельта:

$$Nu = 0,664 Pr^{1/3} Re_L^{1/2} \quad (1.38)$$

Сравнивая результаты численного анализа диффузионной задачи в случае  $Pr \neq 1$  с формулами, полученными для  $Pr = 1$ , не трудно видеть, что влияние критерия  $Pr$  отражается степенным аппроксимационным множителем  $Pr^{1/3}$ .

Приведенные результаты решения задачи внешнего массообмена содержали в качестве первого приближения предположение о том, что нормальная составляющая скорости на поверхности равна нулю<sup>1</sup>.

Учет реальных граничных условий для диффузионной задачи сводится к решению уравнения (1.30) при граничном условии  $w_y|_{y=0} = w_{стф}$ . В этом случае для вспомогательной функции  $f(\xi)$  можно получить:  $f|_{\xi=0} = -\frac{2w_{стф}x}{\sqrt{\nu U_0 x}}$ .

Поскольку  $f' = \frac{w_x}{U_0}$ , то  $f'|_{\xi=0} = \frac{w_x}{U_0} \Big|_{y=0} = 0$ , и  $f|_{\xi=0}$  не может быть функцией продольной координаты. Это приводит к следующим зависимостям нормальной скорости  $w_{стф}$  от текущей длины вдоль пластины [4, 14]:  $w_{стф} :: \frac{1}{\sqrt{x}}$  или  $w_{стф} = U_0 \frac{\text{const}}{Re_x^{1/2}}$ .

Решение уравнения (1.30) проводится численно при различных заданных величинах константы [14]. Графические результаты решения представлены на рис. 1.8 при  $Pr = 1$ . Положительные значения константы соответствуют массоотдаче от пластины к потоку, а отрицательные — массопереносу в обратном направлении. Интенсивность процесса определяется наклоном концентрационных кривых в точке  $y = 0$ . Кривая для нулевого значения константы соответствует приведенному выше приближению  $w_{стф} = 0$ . Так как

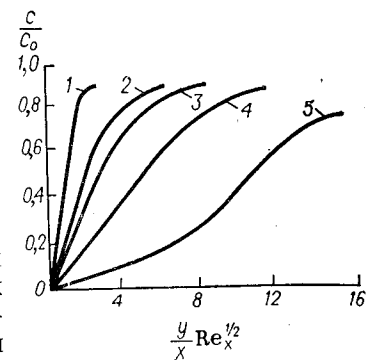


Рис. 1.8. Зависимость профиля относительной концентрации в пограничном слое от интенсивности стефановского потока:

значения:  $\frac{w_{стф}}{U_0} Re_x^{1/2}$ : 1—(-2,5); 2—0; 3—0,25; 4—0,5; 5—0,6.

<sup>1</sup> Физически такое условие не означает, что градиент концентрации на стенке отсутствует, как это формально следует из выражения для скорости стефановского потока (1.31). Нулевое значение нормальной компоненты скорости принимается лишь как пренебрежимо малое значение массового переноса целевого компонента по отношению к потоку за счет молекулярной диффузии.

данные, представленные на рис. 1.8, получены при значениях функции  $f(\xi)$ , взятых из решения гидродинамической задачи при  $w_{\text{сгф}} = 0$ , то результаты анализа для общего случая следует рассматривать как первое приближение к реальным условиям.

Особый интерес для химической технологии представляет массообмен твердого тела с капельными жидкостями (кристаллизация, экстрагирование, жидкостная адсорбция и т. д.), для которых критерии  $Pr$  имеют значения, на несколько порядков превышающие единицу. Это означает, что конвективный перенос целевого компонента становится существенным уже на таких расстояниях

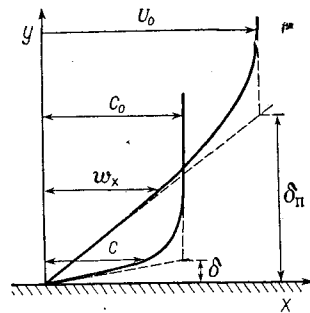


Рис. 1.9. Эшоры скорости и концентрации целевого компонента у поверхности и толщины гидродинамического  $\delta_h$  и диффузионного  $\delta$  пограничных слоев при  $Pr \gg 1$  (капельные жидкости).

Решение уравнения для диффузионного пограничного слоя (1.30) в этом случае может быть получено в следующей замкнутой форме:

$$c(x, y) = \frac{(0,22Pr)^{1/3}}{0,89} c_0 \int_0^{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} y} \exp(-0,22Pr\chi^3) d\chi \quad (1.39)$$

Приближенное вычисление интеграла приводит к профилю концентрации в пределах диффузионного слоя, схематично представленному на рис. 1.9.

Локальный диффузионный поток на пластину вычисляется дифференцированием поля концентрации (1.39) в точке  $y = 0$

$$j = D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} = 0,34 D c_0 \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}} Pr^{1/3}$$

или в форме, содержащей коэффициент массоотдачи

$$\beta(x) = 0,34 D Pr^{1/3} \sqrt{\frac{U_0}{\nu x}}$$

что практически совпадает с результатом (1.37), полученным непосредственным численным решением уравнения (1.36). Среднее значение критерия  $Nu$  вновь может быть получено усреднением  $\beta(x)$  по всей длине пластины.

Толщина диффузионного пограничного слоя для капельных жидкостей определится через поток целевого компонента к стенке:

$$\delta = D \frac{c_0}{j} = 3 \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} Pr^{-1/3}$$

Если сравнить приведенное значение  $\delta$  с толщиной гидродинамического пограничного слоя, определенной равенством (1.12), то будем иметь  $\delta/\delta_h = Pr^{-1/3}$ , откуда следует, что при  $Pr$  порядка  $10^3$  диффузионный слой занимает приблизительно 0,1 толщины гидродинамического слоя.

Таким образом, понятие диффузионного пограничного слоя, широко применяемое при анализе процессов внешнего массообмена, является чисто кинетическим. Его верхняя граница условна, а толщина, как правило, очень мала по сравнению с размерами обтекаемых тел и возрастает, согласно закону квадратичной параболы, по ходу движения жидкости от нулевого значения в точке набегающего потока. Толщины диффузионного и гидродинамического слоев совпадают только в случае газов (паров), имеющих значения критерия Прандтля  $Pr \approx 1$ , а для капельных жидкостей диффузионный слой в зависимости от величины  $Pr$  занимает лишь некоторую часть гидродинамического слоя. Жидкость в пограничном слое имеет не только продольную, но и нормальную к поверхности компоненту скорости. Зависимость толщины диффузионного слоя от коэффициента диффузии приводит к необходимости в случае диффузии нескольких компонентов рассматривать для каждого из них пограничный слой соответствующей толщины.

Если в уравнении Навье — Стокса (1.1) можно опустить инерционные члены, то полное решение гидродинамической задачи стационарного вязкого обтекания сферического тела (задачи Стокса) показывает, что скорость жидкости, обтекающей частицу, плавно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности и гидродинамического пограничного слоя не существует [3]. Поэтому в данном случае нельзя говорить о совпадении уравнений гидродинамики и конвективной диффузии, которое имеет место при  $Pr = 1$  в пределах пограничного слоя.

Полный анализ задачи массообмена сферической частицы при  $Re < 1$  возможен для капельной жидкости ( $Pr \gg 1$ ) в случае  $Re \gg 1$ . Если иметь в виду, что решение Стокса справедливо вплоть до  $Re \approx 0,5$ , то при значениях  $Pr$  порядка  $10^3$  для капельных жидкостей критерий Пекле достаточно часто может превышать единицу в пределах вязкого режима обтекания. При этом, несмотря на отсутствие около частицы гидродинамического пограничного слоя, диффузионный пограничный слой существует. Принцип решения в этом случае тот же, что и для плоской задачи: в пределах тонкого диффузионного пограничного слоя можно

использовать упрощенное выражение для компонент скорости вблизи стенки — результат разложения полного решения гидродинамической задачи в ряд по координате  $y$ , нормальной к поверхности. Ввиду малой толщины слоя по сравнению с размером сферы его можно считать плоским. Решение уравнения конвективной диффузии (1.24) с использованием упрощенных выражений для  $w_x$  и  $w_y$ , справедливых при  $y \ll R$ , приводит к следующему распределению концентрации целевого компонента в пределах диффузионного пограничного слоя.

$$c(y, \theta) = \frac{c_0}{1,15} \int_0^z \exp \left\{ -\frac{4}{9} \chi^3 \right\} d\chi \quad (1.40)$$

где  $z = \sqrt[3]{\frac{3U_0}{4DR^2}} \frac{y \sin \theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}$ ;  $\theta$  — угол, отсчитываемый от точки набегания потока.

Приведенная толщина пограничного слоя определяется дифференцированием профиля концентрации (1.40):

$$\delta = \frac{1,15 \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/3}}{\sin \theta} \sqrt[3]{\frac{4DR^2}{3U_0}}$$

Решение (1.40) недействительно для зоны, где  $\delta$  становится сравнимой с  $R$ , т. е. вблизи точки  $\theta \approx \pi$ . Однако при ламинарном обтекании поток компонента в кормовой области незначителен по сравнению с потоком в лобовой зоне, где толщина слоя невелика.

Пренебрегая потоком целевого компонента в кормовой области, имеем полный поток на сферическую поверхность

$$\int_0^\pi j(\theta) \sin \theta d\theta = 7,98 c_0 D^{2/3} U_0^{1/3} R^{4/3}$$

или в безразмерной форме

$$Nu = \beta \cdot 2R/D = 1,28 Pe^{1/3} \quad (1.41)$$

В обратном предельном случае, когда  $Pe \ll 1$ , конвективными слагаемыми в уравнении (1.24) можно пренебречь и задача по существу сводится к стационарной диффузии на поверхность частицы из неподвижного объема окружающей среды:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0 \quad (1.42)$$

Решение уравнения (1.42) должно быть центрально симметричным и удовлетворять условиям на поверхности  $c|_{r=R} = 0$  и на бесконечности  $c|_{r \rightarrow \infty} = c_0$ . Таким условиям удовлетворяет простая функция:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{R}{r}\right) \quad (1.43)$$

Естественно что диффузионного пограничного слоя здесь не существует. Вычисление потока целевого компонента на сферическую поверхность после дифференцирования уравнения (1.43) дает:  $j = Dc_0/R$ , или в безразмерной форме:

$$Nu = 2 \quad (1.44)$$

Полученные предельные по значениям критерия  $Pe$  соотношения (1.41) и (1.44) приводят к интерполяционной формуле

$$Nu = 2 + 1,28 Pe^{1/3} \quad (1.45)$$

которая справедлива для капельных жидкостей ( $Pr \gg 1$ ) в области вязких режимов обтекания ( $Re < 1$ ).

### Массообмен в турбулентном потоке

При анализе процессов массообмена до сих пор полагалось, что режим течения потока жидкости ламинарный. На практике, однако, чаще приходится иметь дело с турбулентными режимами течения.

Турбулентные пульсации, как это отмечалось выше, осуществляют перенос количества движения от одного слоя жидкости к другому. Одновременно с переносом количества движения пульсирующие глобулы осуществляют перенос энтальпии и массы целевого компонента. Перенос вещества турбулентными пульсациями вследствие их статистической беспорядочности аналогичен переносу за счет молекулярной диффузии, обусловленному хаотическим тепловым движением молекул. Наличие градиента концентрации в турбулентном потоке вызывает направленный поток примеси за счет турбулентной диффузии:

$$j_{\text{турб}} = -D_{\text{турб}} \text{grad } c \quad (1.46)$$

Масштаб турбулентных пульсаций на несколько порядков превышает длину свободного пробега молекул. Поэтому, несмотря на малость средней скорости пульсационного движения по сравнению со скоростью теплового движения молекул, турбулентный перенос значительно превосходит перенос за счет молекулярной диффузии ( $D_{\text{турб}} \gg D$  и  $j_{\text{турб}} \gg j$ ).

Сравнительно большие значения  $D_{\text{турб}}$  обеспечивают почти полное выравнивание концентрации примеси в турбулентном потоке вплоть до весьма малых расстояний от твердой поверхности, поглощающей целевой компонент. Наличие твердой стенки оказывает сдерживающее влияние на развитие пульсационного движения, уменьшая длину пробега и величину скорости турбулентных пульсаций. Величина  $D_{\text{турб}}$ , как и кинематическая турбулентная вязкость, уменьшается вблизи твердой стенки.

Поскольку перенос количества движения, энтальпии и массы целевого компонента осуществляется одними и теми же пульсирующими глобулами жидкости, то в турбулентном потоке вдали от тормозящего действия стенки, где молекулярным переносом можно

пренебречь по сравнению с мощным турбулентным переносом, существует подобие полей скоростей, температур и концентраций. Если дополнительно к турбулентной аналогии Рейнольдса принять  $Pr = 1$ , то подобие полей скоростей и концентраций будет существовать также и вблизи твердой поверхности, где преобладает молекулярный механизм переноса. В общем случае при  $Pr \neq 1$  подобие вблизи стенки отсутствует. Если в изотермическом турбулентном потоке около плоской поверхности изменение концентрации целевого компонента не влияет заметно на плотность жидкости и ее вязкостные свойства, то распределение скорости жидкости соответствует уравнению (1.14). Таким образом, рассматриваются три слоя движущейся жидкости: тонкий ламинарный слой, в котором турбулентный перенос отсутствует; основное ядро потока, где можно пренебречь молекулярным переносом, и буферный слой, в котором турбулентный и молекулярный процессы переноса оказываются сравнимыми по величине.

Анализ приводит к следующему выражению для стационарного потока целевого компонента в направлении, нормальном к плоской стенке [14]:

$$j = \frac{(c_0 - c_{rp}) w_*}{5Pr + 5 \ln 5Pr + 1 + \frac{U_0}{w_*} - 5(1 + \ln 6)} \quad (1.47)$$

Здесь  $w_*$  — динамическая скорость. Отдельные слагаемые знаменателя пропорциональны соответствующим диффузионным сопротивлениям ламинарного ( $5Pr$ ), переходного [ $5 \ln(5Pr + 1)$ ] слоев и турбулентного ядра потока [ $\frac{U_0}{w_*} - 5(1 + \ln 6)$ ].

Вместо формулы для величины потока (1.47) используется ее безразмерная интерпретация:

$$Nu = \frac{\frac{\zeta}{2} RePr}{1 + 5 \sqrt{\frac{\zeta}{2}} \left[ Pr - 1 + \ln \frac{5Pr + 1}{6} \right]} \quad (1.48)$$

где  $\zeta = \frac{2\sigma_{ст}}{\rho U_0^2}$  — коэффициент сопротивления твердого тела в потоке жидкости;  $\sigma_{ст}$  — напряжение вязкого трения на стенке.

Зависимость знаменателя уравнения (1.48) от  $Pr$  может быть с достаточной для практических расчетов точностью аппроксимирована степенной функцией  $Pr^{1/3}$ , и тогда получается компактная формула для расчета интенсивности массообмена турбулентного потока со стенкой через величину коэффициента гидродинамического сопротивления:

$$Nu = \frac{\zeta}{2} RePr^{1/3} \quad (1.49)$$

Зависимость коэффициента сопротивления  $\zeta$  от  $Re$  известна из гидродинамических данных. Так, если воспользоваться для пла-

стины имеющейся формулой  $\zeta = 0,0397 Re^{-1/2}$ , то теоретическая формула (1.49) дает следующую зависимость между критериями  $Nu$  и  $Re$ :

$$Nu = 0,0154 Re^{5/6} Pr^{1/3} \quad (1.50)$$

Анализ уравнения (1.48) показывает, что с увеличением значения критерия Прандтля возрастает относительная роль диффузионного сопротивления ламинарного слоя, т. е. увеличивается влияние констант молекулярного переноса  $\nu$  и  $D$  на процесс массоотдачи.

Полученные соотношения справедливы для развитой турбулентности и могут быть использованы для анализа движения потока жидкости не только вдоль плоской стенки (внешняя задача), но и при турбулентном течении в трубах (внутренняя задача).

Сравнение приведенных зависимостей интенсивности массоотдачи при ламинарном и турбулентном течении среды (1.38), (1.41), (1.50) показывает более сильное влияние скорости при турбулентном режиме движения (показатель степени при критерии  $Re$  порядка 0,8 вместо 0,5 и 0,33 при ламинарном режиме).

Общий диффузионный поток на стенку является суммой потоков на участки поверхности, соответствующие ламинарному и турбулентному режимам течения жидкости в пограничном слое (см. рис. 1.4).

#### Массообмен с телами необтекаемой формы

В промышленной практике твердые тела, представляющие собою гладкие плоские пластины или тела хорошо обтекаемой формы, встречаются сравнительно редко. Чаще обтекание тел реальной формы происходит с отрывом пограничного слоя (см. рис. 1.5), и характер течения на лобовой части тела и в кормовой области существенно различен. Если частица необтекаемой формы не слишком велика, то пограничный слой по мере увеличения толщины не успевает турбулизироваться до точки отрыва, и диффузионный поток на переднюю часть тела можно рассчитывать по соотношениям для ламинарного пограничного слоя (1.37), (1.38) и т. д. Ниже точки отрыва в кормовой области ( $\theta \approx \pi/2$ ) течение жидкости носит неупорядоченный характер.

Для оценки интенсивности процесса массоотдачи в кормовой зоне можно воспользоваться соотношениями, полученными для диффузионного потока при турбулентном обтекании поверхности, если приближенно принять в качестве характерной скорость набегающего потока.

Сопоставление диффузионных потоков целевого компонента на лобовую и кормовую части тела показывает, что они сравнимы по величине и с увеличением скорости обтекания доля диффузионного потока в кормовой зоне увеличивается быстрее, так как зависимость от скорости для турбулентного массообмена более сильная, чем для ламинарного.



Наличие на поверхности обтекаемого тела шероховатостей может существенно изменить картину течения жидкости и, соответственно, величину потока вещества к поверхности. Так, если высота выступов на поверхности тела превышает толщину пограничного слоя, то вершина такой шероховатости будет обтекаться основным, незаторможенным потоком жидкости. Если величина  $Re = U_0 \delta_{ш} / \nu$  (где  $\delta_{ш}$  — некоторый эквивалентный размер шероховатости) превышает 20—50, то обтекание выступа будет сопровождаться отрывом жидкости и локальной турбулизацией течения. Возникающий за выступом турбулентный след может постепенно

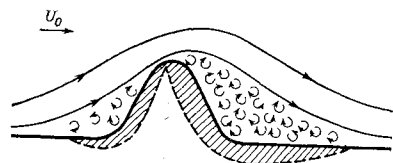


Рис. 1.10. Схема обтекания выступа на плоской поверхности. Штриховая линия — форма выступа при его растворении.

затухать, если общий режим обтекания всего тела ламинарный и расстояние между шероховатостями значительно превышает значение  $\delta_{ш}$ . Локальная турбулизация течения способствует перемешиванию жидкости в кормовой зоне за выступом и увеличивает общий диффузионный поток на шероховатую поверхность. Местная турбулизация возможна и на передней стороне выступа при достаточной крутизне его подъема, что подтверждается, например, изменением формы выступов при растворении твердого тела (рис. 1.10). Характер турбулентного течения за отдельными выступами зависит от стесняющего воздействия твердой стенки. При близком расположении отдельных выступов гидродинамический след от предыдущего выступа набегает на последующую неровность.

### 1.3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

#### Элементарные процессы переноса

В большинстве технологических процессов массообмена твердых тел и текучей среды структура твердой фазы представляет собой капиллярно-пористую систему (исключение составляют лишь процессы растворения чистых веществ и кристаллизации). Вещества, предназначенные для избирательной адсорбции паров (газов) или каких-либо компонентов из жидкой фазы (адсорбенты), специально готовят таким образом, чтобы они имели по возможности максимально развитую внутреннюю пористую структуру [15]. При экстрагировании растворяющиеся вещества извлекают из инертной пористой структуры твердого тела [16]. Материалы, подвергающиеся сушке, независимо от их природы также представляют собой капиллярно-пористые тела, в которых основное количество влаги заключено внутри объема пор [17, 18].

Капиллярно-пористая структура реальных твердых тел не является геометрически правильной композицией [19, 20]. Капилляры — это, как правило, криволинейные каналы неправильного и

непостоянного поперечного сечения. Например, различают разветвленную (древовидную) и зернистую структуры. Возможны любые комбинации взаимного расположения, соединения и конфигурации пор, среди которых могут встречаться тупиковые и даже полностью замкнутые поры (последние могут участвовать в массобменном процессе только в том случае, когда материал твердого скелета является проницаемым для целевого компонента).

Капиллярные и пористые тела различают по роли силы тяжести: в порах гравитация заметно влияет на перемещение жидкости, а в капиллярах ею можно пренебречь по сравнению с большими по величине силами, например, капиллярными силами поверхностного натяжения (в дальнейшем указанное различие проводится

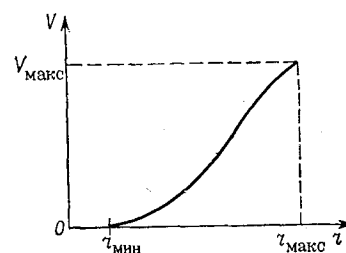


Рис. 1.11. Интегральная кривая распределения объема пор по радиусам:

$r_{\min}$  и  $r_{\max}$  — минимальный и максимальный размеры пор;  $V_{\max}$  — объем всех пор в единице объема тела (пористость).

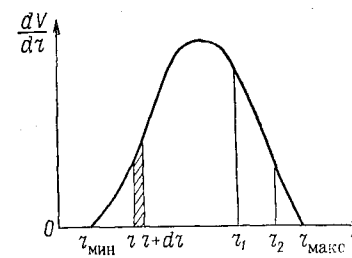


Рис. 1.12. Дифференциальная кривая плотности распределения объема пор по радиусам.

не будет, здесь же оно отмечено лишь в объяснение принятой в литературе терминологии).

Результаты экспериментальных исследований показывают, что размеры капилляров, как правило, имеют весьма широкий диапазон изменения: от молекулярных размеров порядка  $10^{-10}$  м до величины  $10^{-4}$  м. Обычно каждое капиллярно-пористое тело характеризуется определенным видом кривой плотности распределения объема пор по размерам. Интегральная кривая распределения объема пор по размерам представлена на рис. 1.11. Большей наглядностью обладает кривая плотности распределения пор по размерам (рис. 1.12), которая получается из интегральной кривой ее дифференцированием (дифференциальное распределение).

Существуют капиллярно-пористые тела, кривые плотности распределения которых имеют не один максимум, а два или более.

Вещества биологического происхождения (чаще всего это — растительные материалы или продукты, полученные на их основе), как правило, имеют неизотропную пористую структуру, что связано с наличием преобладающего направления, вдоль которого располагаются капилляры. Способность целевого компонента

перемещаться в таких анизотропных телах не одинакова по различным направлениям.

Процесс переноса массы целевого компонента внутри сложной структуры капиллярно-пористых тел происходит за счет различных, одновременно действующих физических эффектов.

При анализе механизмов переноса целевого компонента используются модельные представления о капилляре (поре) как о прямом цилиндрическом канале постоянного сечения.

Рассмотрим канал достаточно большого диаметра, значительно превышающего длину свободного пробега молекул целевого компонента. При наличии разности концентраций ( $c_1 - c_2$ ) перемещение компонента в канале длиной  $L$  будет происходить за счет обычной молекулярной диффузии, описываемой законом Фика (1.17). Количество диффундирующего компонента вдоль прямой цилиндрической поры постоянного сечения в стационарном случае будет равно:

$$j = D \frac{c_1 - c_2}{L} \quad (1.51)$$

Наличие перепада общего давления на концах макрокапилляра приведет к перемещению всей массы текучей среды, которое можно рассматривать макроскопическим образом как обычное вязкое течение. Скорость такого течения определяется из гидродинамических соотношений для движения вязких сред в закрытых каналах. Режим течения даже в макроскопических капиллярах ( $r > 10^{-7}$  м) обычно ламинарный. Тогда массовый поток несжимаемой среды можно определить по известному гидродинамическому соотношению [4, 18]:

$$j = \frac{r^2}{8\nu} \frac{P_1 - P_2}{L} \quad (1.52)$$

В тех случаях, когда внутри пор отсутствует инертная среда (адсорбция чистых веществ, сушка перегретым паром), необходимо учитывать существенное изменение давления вследствие поглощения или выделения целевого компонента, поэтому величину массового потока компонента в макрокапилляре следует оценивать по соотношению, получаемому для ламинарного движения сжимаемой среды [15]:

$$j = \frac{r^2}{8\nu_0} \bar{P} \frac{P_1 - P_2}{L} \frac{M}{RT}$$

где  $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$  — среднее давление в капилляре;  $M$  — молекулярная масса пара.

Если поперечный размер капилляра меньше длины свободного пробега молекулы, то рассматривать среду, заполняющую объем капилляра, в качестве сплошной фазы нельзя, поскольку основная часть соударений молекул вещества происходит со стенками поры, а не друг с другом, как это требует модель сплошной среды. В данном случае градиентные законы диффузии Фика и вязкого течения

Ньютона не применимы. Статистический анализ такого течения, называемого кнудсеновским (или эффузией), приводит к следующему соотношению для изотермического потока вещества [15]:

$$j = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{M}{RT} \frac{P_1 - P_2}{L} \quad (1.53)$$

Сравнение количеств вещества, переносимых за счет вязкого течения и эффузии при одинаковых градиентах давления, показывает, что молекулярный перенос примерно на порядок более эффективен. Если в капилляре имеется смесь газов, то движение молекул обоих газов происходит в режиме эффузии независимо друг от друга (столкновений между молекулами нет) и в соотношение (1.53) следует подставлять парциальные давления каждого компонента.

Поскольку при движении паров и газов вдоль капилляра давление может существенно изменяться, то при этом может меняться и характер перемещения среды, например от вязкого течения в начале капилляра к эффузионному движению, если за счет понижения давления по ходу потока длина свободного пробега молекул окажется больше размера капилляра. При пониженных давлениях длина свободного пробега становится сравнимой с диаметром капилляра и движение газа носит промежуточный характер. Эксперименты показывают, что проницаемость капилляров в переходной области меньше, чем при вязком течении и при эффузии [15].

Еще один элементарный механизм переноса массы вещества наблюдается при действии капиллярных сил. Если в объеме поры имеется конденсированная фаза, ограниченная с двух сторон менисками различной кривизны, то сила капиллярного давления, действующая на жидкость с двух сторон, не одинакова. Это обуславливает перемещение жидкости из более широких пор в узкие капилляры (рис. 1.13). Если некоторый объем пара ограничен менисками жидкости различной кривизны, то возникает разность давлений в паровой фазе, которая приводит к вязкому течению пара.

Еще один вид переноса массы в бинарной смеси имеет место при испарении жидкости с поверхности мениска. Поскольку отвод пара при этом происходит за счет диффузии его в инертной среде, то от поверхности испаряющейся жидкости возникает конвективное движение паровоздушной смеси, т. е. стефановский поток, — см. уравнение (1.31).

Когда внутри пор находится два или более компонентов с различными значениями концентраций, то возможно возникновение естественной конвекции. Оценка интенсивности такой конвекции внутри пор [18] показывает, что она пренебрежимо мала по сравнению с другими видами переноса до размера пор  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  м.

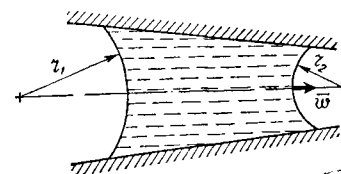


Рис. 1.13. Схема перемещения жидкости внутри смачиваемой поры за счет различной кривизны менисков.

Только в более крупных порах перемещение вещества вследствие концентрационной конвекции в поле силы тяжести становится заметным.

Рассмотрим элементарные виды переноса массы вещества, вызываемые разностью температур в капиллярно-пористых телах [18].

Если в пространстве, равномерно заполненном однородным газом, имеется температурный градиент, то в результате молекулярного теплового движения газ будет перемещаться по направлению потока тепла (термодиффузия). Величина термодиффузионного потока может быть выражена через коэффициент диффузии в газовой среде  $D$  и градиент температуры:

$$j_{\text{тд}} = -D \delta_{\text{тд}} \text{ grad } T \quad (1.54)$$

где  $\delta_{\text{тд}}$  — термодиффузионный коэффициент.

Расчет на основе элементарной молекулярно-кинетической теории газов приводит к следующей зависимости  $\delta_{\text{тд}}$  от плотности среды и температуры:  $\delta_{\text{тд}} = \frac{\rho}{2T}$ .

Если температурный градиент существует в смеси газов, то термодиффузионный эффект приводит к тому, что более тяжелый газ будет двигаться по направлению потока тепла, а легкий — в обратном направлении. Коэффициент термодиффузии в этом случае равен  $\delta_{\text{тд}} = a_{\text{тд}} \frac{c_1 c_2}{T}$  ( $c_1, c_2$  — концентрации газов в смеси;  $a_{\text{тд}}$  — постоянная, зависящая от механизма взаимодействия между молекулами). Аналогичный термодиффузионный перенос имеет место и в жидких растворах.

Разность температур вызывает разность статических давлений в двух объемах, соединенных микрокапилляром, радиус которого много меньше средней длины свободного пробега молекулы  $\bar{\Lambda}$  (рис. 1.14). Действительно, молекулы движутся навстречу друг другу без столкновений и условием механического равновесия системы будет не равенство давлений, как в случае сплошной среды, а равенство числа молекул во встречных молекулярных потоках. Число молекул, попадающих из объема в капилляр, пропорционально числу частиц в объеме и средней скорости теплового движения молекул, т. е. произведению плотности на квадратный корень из абсолютной температуры:  $\rho \sqrt{T}$ . Таким образом, в состоянии равновесия имеет место следующее равенство:  $\rho_1 \sqrt{T_1} = \rho_2 \sqrt{T_2}$ . Давление газа пропорционально плотности и абсолютной температуре, поэтому из условий механического равновесия будем иметь:  $P_1 / \sqrt{T_1} = P_2 / \sqrt{T_2}$ , т. е. давления в объемах, сообщающихся через микрокапилляр, не равны, а пропорциональны корню квадратному из температуры. Следовательно, если при разности температур в капиллярно-пористом теле давление одинаково, то газ по микрокапилляру будет перемещаться к месту с более высокой температурой. Интенсивность суммарного удельного потока при

наличии перепада давления и разности температур может быть получена по формуле Кнудсена (1.53), если с давлениями на концах микрокапилляра сопоставить соответствующие температуры:

$$j = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \frac{r}{L} \left( \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right) \quad (1.55)$$

Градиент температуры вызывает специфическое движение газа также и в макрокапиллярах ( $r \gg \bar{\Lambda}$ ) — тепловое скольжение. Молекулы, соударяющиеся со стенкой, передают ей некоторый импульс, который можно разложить на нормальную и тангенциальную составляющие. Те молекулы, которые приходят из зоны высокой температуры, передают стенке больший импульс, в том числе и большее значение тангенциальной составляющей импульса. Таким образом, от неравномерно нагретого газа к стенке передается некоторый результирующий тангенциальный импульс, направленный в сторону меньшей температуры. Следовательно, газ получает

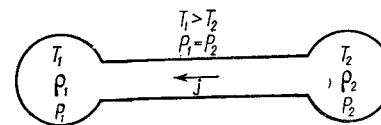


Рис. 1.14. Перемещение газа в микрокапиллярах под действием разности температур.

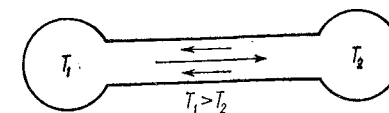


Рис. 1.15. Циркуляция газа в макрокапилляре за счет эффекта теплового скольжения.

от стенки тангенциальный импульс противоположного направления, который и заставляет его перемещаться вдоль неравномерно нагретой стенки от холодных мест к горячим. Приближенный анализ [18] дает следующее выражение для скорости теплового скольжения:

$$w_{\text{т}} = \frac{2}{3} \frac{D}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.56)$$

где  $x$  — координата в направлении вдоль стенки.

Поскольку коэффициент диффузии  $D$  обратно пропорционален давлению, то эффект теплового скольжения тем существеннее, чем ниже общее давление внутри капиллярно-пористого тела.

Если рассмотреть простой случай соединения двух неодинаково нагретых объемов макрокапилляром, то эффект теплового скольжения, вызывающий движение газа вдоль стенки капилляра (рис. 1.15), приведет к появлению разности давлений в соединенных объемах ( $P_1 > P_2$ ), что в свою очередь заставит центральные слои газа перемещаться в сторону меньшей температуры. Профиль скорости газа в таком капилляре не будет простым даже в случае постоянного градиента температуры.

В достаточно крупных порах ( $r = 10^{-5} \div 10^{-4}$  м) может иметь место заметная циркуляция газа, обусловленная естественной конвекцией за счет разности температур стенки поры и заключенной

в ней текучей среды. Характер циркуляции в ограниченных пространствах сложен и не поддается удовлетворительному количественному анализу. С увеличением размера пор скорость циркуляции возрастает, а вызванный ею перенос массы увеличивается.

Наличие градиента температуры в капиллярно-пористом теле, содержащем конденсированную фазу, изменяет капиллярное давление вследствие уменьшения величины коэффициента поверхностного натяжения у мениска, находящегося в зоне с большей температурой. Это вызывает вязкое течение жидкости по направлению потока тепла со скоростью [18]:

$$\bar{w} = - \frac{r \cos \theta}{8\mu} \frac{d\sigma}{dT} \frac{\Delta T}{L} \quad (1.57)$$

Еще один вид перемещения жидкости в пористом теле по направлению потока тепла может вызываться наличием защемленного в капиллярах неконденсирующегося газа (воздуха). При увеличении температуры давление газа в замкнутом объеме повышается, в результате чего жидкость в капилляре проталкивается расширяющимся воздухом в направлении уменьшения температуры.

Значение температурного градиента, как правило, не бывает задано, а зависит от интенсивности переноса тепла внутри капиллярно-пористой структуры материала. В капиллярно-пористом теле одновременно представлены все три элементарных вида переноса тепла: теплопроводность, конвективный перенос и лучистый теплообмен. Передача тепла в пористой среде осуществляется за счет теплопроводности по твердому скелету тела и через прослойки среды, заполняющей объемы пор. Кроме того, твердые стенки пор, имея различные температуры, обмениваются потоками лучистого тепла. Тепловой поток  $j_t$  через отдельную замкнутую пору обычно записывают в следующем виде:

$$j_t = \lambda_{\text{эКВ}} \frac{\Delta t}{d} \quad (1.58)$$

Здесь  $\lambda_{\text{эКВ}}$  — эквивалентная теплопроводность поры;  $\Delta t$  — разность температур противоположных стенок поры;  $d$  — размер поры. Эквивалентная теплопроводность поры:

$$\lambda_{\text{эКВ}} = \lambda + \lambda_k + \lambda_l$$

где  $\lambda_k = \alpha d$  — формальный коэффициент теплопроводности, учитывающий естественную конвекцию среды в объеме поры;  $\lambda_l$  — коэффициент эффективной лучистой теплопроводности;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от стенки поры к конвектирующей среде.

В ограниченном объеме поры коэффициент  $\alpha$  зависит от  $\Delta t$ , физических свойств среды, геометрической конфигурации поры и может быть оценен лишь на основе конкретных экспериментальных данных [19]. Как показывают оценки, в обычных капиллярно-пористых телах, участвующих в процессах массообмена, при не слишком больших перепадах температур и малых размерах пор

передача тепла естественной конвекцией и излучением пренебрежимо мала по сравнению с переносом тепла теплопроводностью.

Если бы среда, заполняющая пористую систему, не имела возможности перемещаться из одной поры в другую, то в общем случае теплопроводность совместно с лучистым теплообменом и естественной конвекцией исчерпывала бы задачу переноса тепла в капиллярно-пористом теле. Однако направленный поток вещества приводит к наличию конвективного переноса тепла, общий анализ которого обладает той же степенью сложности, что и анализ суммарного потока массы.

Выражение для потока тепла внутри капиллярно-пористого тела обычно записывают в виде:

$$\vec{j}_t = - \lambda_{\text{эКВ}} \text{grad } t + \sum_i J_i \vec{j}_i \quad (1.59)$$

где  $J_i$  и  $\vec{j}_i$  — энталпия и поток переносимой массы за счет элементарного процесса.

Таким образом, теплообмен в капиллярно-пористых телах должен рассматриваться в неразрывной связи с процессом массообмена. В реальных капиллярно-пористых телах существует сложная система многочисленных капилляров неправильной геометрической конфигурации. Непосредственный теоретический анализ движения текучей среды по непрямым каналам, изменяющим свою конфигурацию, возможен только на основе модельных представлений [19—22]. Как правило, модельные представления полезны лишь для веществ, достаточно однородных по размерам пор, когда характер течения среды во всех капиллярах тела одинаков.

В заключение краткого обзора элементарных видов массо- и теплопереноса в капиллярно-пористых телах следует отметить, что непосредственный теоретический расчет процессов транспорта вещества и тепла, основанный на попытке учета всех возможных элементарных типов переноса, в настоящее время не представляется возможным.

#### Уравнение эффективной диффузии

Если рассмотреть только изотермические процессы, то нетрудно установить, что практически все элементарные виды переноса целевого компонента имеют градиентный характер. Это обычно дает основание заменить сложную совокупность парциальных переносов единым эквивалентным диффузионным переносом в форме:

$$\vec{j} = - D_0 \text{grad } c \quad (1.60)$$

Здесь  $D_0$  имеет смысл суммарной массопроводности реального капиллярно-пористого тела — см. уравнение молекулярной диффузии Фика (1.17). Величина градиента массосодержания целевого компонента (концентрации) в уравнении (1.60) считается пропорциональной парциальному (при наличии инертной среды) или общему давлению.

Коэффициент эффективной диффузии  $D_э$  зависит не только от физико-химических свойств перемещающейся среды, температуры и общего давления, как это было с обычным коэффициентом молекулярной диффузии в газах, но в значительной степени от вида капиллярно-пористой структуры тела, что подтверждается характером зависимости элементарных видов переноса массы от размеров капилляров.

Коэффициент эффективной диффузии в капиллярно-пористом теле  $D_э$  в общем случае может изменять свое значение в процессе нестационарного массообмена вследствие меняющегося соотношения между интенсивностями отдельных видов элементарных переносов массы при изменении количества целевого компонента внутри капиллярно-пористой структуры.

Рассмотрим закон сохранения целевого компонента для пористого вещества, внутри которого процесс переноса массы компонента происходит согласно соотношению (1.60). Для простоты будем полагать, что тело обладает изотропной структурой и не имеет внутренних источников (стоков) вещества. Рассмотрим некоторый конечный объем  $V$  (см. рис. 1.6) внутри пористого тела, который содержит достаточное количество пор и в этом смысле является представительным для всей массы капиллярно-пористого тела. Вывод здесь не отличается от приведенного ранее вывода уравнения (1.20) с той лишь разницей, что при переносе целевого компонента внутри капиллярно-пористого тела конвективный перенос отсутствует. Следовательно

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (1.61)$$

Используя соотношение для потока компонента (1.60) в балансовом уравнении, получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \operatorname{div} (-D_э \operatorname{grad} c) = 0 \quad (1.62)$$

Разница между уравнениями (1.62) и (1.21) заключается в том, что смысл коэффициента эффективной диффузии  $D_э$  в уравнении для пористого тела более сложен, чем простое понятие коэффициента молекулярной диффузии  $D$  в уравнении конвективной диффузии.

В технических задачах начальным условием почти всегда является известное распределение концентрации в пространстве капиллярно-пористого тела в некоторый момент времени, принимаемый за начальный:

$$c|_{\tau=0} = c(x, y, z) \quad (1.63)$$

Различные типы граничных условий в общем виде обсуждались выше.

Наиболее часто в массообменной аппаратуре реализуются граничные условия третьего рода, когда обмен целевым компонентом между пористым телом и окружающей текучей средой происходит

по уравнению конвективной массоотдачи  $j_{гр} = \beta(c_{ж} - c_{гр})$ . Этот поток, подводимый к наружной границе тела, отводится в глубь пористой структуры путем механизма эффективной диффузии  $j_{гр} = D_э \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{гр}$ . Приравняв два выражения для одного и того же потока вещества, имеем:

$$\beta(c_{ж} - c_{гр}) = D_э \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{гр} \quad (1.64)$$

Условия первого рода являются предельным случаем условий третьего рода при  $\beta \rightarrow \infty$ .

Если рассматривать процесс внешней массоотдачи детально, то физически более корректным является совместное рассмотрение концентрационных полей как внутри твердого тела, так и в потоке, прилегающем к поверхности тела. При этом на поверхности должны формулироваться граничные условия четвертого рода. Однако трудности теоретического анализа задачи в такой общей постановке не позволяют использовать полученные в настоящее время результаты [9] в практике технологического расчета массообменных аппаратов, поэтому граничное условие третьего рода (1.64) является пока основным при расчете конвективного массообмена. При этом коэффициент массоотдачи считается известной величиной, вычисленной либо теоретически, либо по опытным данным.

Разработаны [5, 10, 22] методы решения уравнений параболического типа с постоянным кинетическим коэффициентом переноса  $D_э$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_э \nabla^2 c \quad (1.65)$$

при различных граничных условиях.

Приведем здесь результаты решения задачи об эволюции нестационарных полей концентрации целевого компонента в телах трех классических форм при граничных условиях третьего рода.

1. Для симметричной одномерной пластины толщиной  $2R$ :

$$C\left(\frac{x}{R}, Fo, Bi\right) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \cos \mu_n \frac{x}{R} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.66)$$

$$C = \frac{c_{ж} - c(x, \tau)}{c_{ж} - c_0} \quad \text{для } c_{ж} > c_0, \quad Fo = \frac{D_э \tau}{R^2}$$

$$C = \frac{c(x, \tau) - c_{ж}}{c_0 - c_{ж}} \quad \text{для } c_0 > c_{ж}$$

$c_0$  и  $c_{ж}$  — постоянные величины начальной концентрации и концентрации в окружающей среде;  $\mu_n$  — характеристические числа задачи, являющиеся корнями трансцендентного уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu = \mu / Bi \quad (1.67)$$

Критерий Био содержит коэффициент массоотдачи  $Bi = \beta R / D_э$ . Интегрируя в диапазоне  $x = 0 \div R$  уравнение (1.66), можно

получить значение средней концентрации целевого компонента:

$$\bar{C}(Fo, Bi) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \mu_n}{\mu_n (\sin \mu_n \cos \mu_n + \mu_n)} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.68)$$

2. Для неограниченного осесимметричного тела цилиндрической формы:

$$C\left(\frac{r}{R}, Fo, Bi\right) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_n)}{\mu_n [J_0^2(\mu_n) + J_1^2(\mu_n)]} J_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.69)$$

Здесь  $\mu_n$  — корни характеристического уравнения

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi} \quad (1.70)$$

где  $J_0$  и  $J_1$  — функции Бесселя действительного аргумента нулевого и первого порядка.

Среднее значение концентрации:

$$\bar{C}(Fo, Bi) = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1^2(\mu_n)}{\mu_n^2 [J_0^2(\mu_n) + J_1^2(\mu_n)]} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.71)$$

3. Для центральносимметричного сферического тела:

$$C\left(\frac{r}{R}, Fo, Bi\right) = 2R \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)} \frac{\sin \mu_n \frac{r}{R}}{r} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.72)$$

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{\mu}{1 - Bi} \quad (1.73)$$

$$\bar{C}(Fo, Bi) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)^2}{\mu_n^3 (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (1.74)$$

Решения (1.66), (1.68), (1.69), (1.71), (1.72) и (1.74) справедливы для равномерного распределения целевого компонента в начальный момент времени.

При произвольном начальном распределении концентрации в твердом теле представленные решения усложняются [10].

Если наружное диффузионное сопротивление переносу отсутствует, то граничные условия третьего рода переходят в условия первого рода при  $Bi \rightarrow \infty$ . Характеристические уравнения (1.67), (1.70) и (1.73) при этом упрощаются соответственно до  $\sin \mu = 0$ ,  $J_0(\mu) = 0$ , вновь  $\sin \mu = 0$ , и спектры собственных чисел задач изменяются. Решения (1.66), (1.68), (1.69), (1.71), (1.72) и (1.74) упрощаются.

Для тел, форма которых является комбинацией форм простейших тел (ограниченные цилиндры, прямоугольные параллелепипеды и т. д.), решение диффузионной задачи является произведением решений для исходных тел.

Когда коэффициент эффективной диффузии нельзя считать постоянным, а также для тел существенно неправильной формы аналитические методы решения диффузионных задач становятся невозможными и применяются численные методы с использованием ЭВМ.

### Методы экспериментального определения $D_0$

Использование аналитических решений задач нестационарной диффузии требует информации о численном значении коэффициента эффективной диффузии  $D_0$  для каждого конкретного пористого материала. Величину  $D_0$  можно определить двумя основными методами. Первый из них состоит в создании стационарного диффузионного потока при постоянных значениях концентрации це-

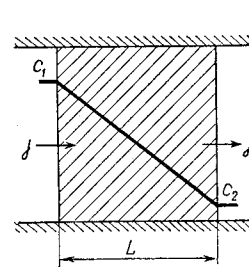


Рис. 1.16. Стационарный профиль концентрации в плоском образце.

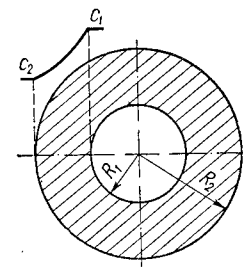


Рис. 1.17. Стационарный профиль концентрации в образце, имеющем форму полого цилиндра.

левого компонента по обе стороны от исследуемого капиллярно-пористого образца. Для стационарной задачи при  $D_0 = \text{const}$  уравнение (1.65) упрощается:

$$\nabla^2 c = 0 \quad (1.75)$$

Для одномерной плоской задачи вместо уравнения (1.75) будем иметь

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \quad (1.76)$$

с очевидным решением относительно потока компонента  $j = D_0 \frac{c_1 - c_2}{L}$  при граничных условиях первого рода  $c|_{x=0} = c_1$  и  $c|_{x=L} = c_2$  (рис. 1.16). Здесь  $L$  — размер образца в направлении потока  $j$ .

В ходе опыта измеряется количество прошедшего через образец компонента. Этот казалось бы предельно простой метод имеет некоторые недостатки технического характера: не всегда можно надежно измерить количество диффундирующего вещества и поддерживать постоянные значения концентрации  $c_1$  и  $c_2$ , а

установление стационарного значения потока иногда приходится ожидать слишком долго. Внешний периметр образца должен быть надежно герметизирован.

Последнего недостатка легко избежать, проводя экспериментальное определение  $D_0$  в теле, имеющем форму полого цилиндра. Уравнение стационарной диффузии в цилиндрическом теле имеет вид  $\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0$ . Решением этого уравнения является логарифмический профиль концентрации в цилиндрическом теле, который при граничном условии первого рода имеет следующий явный вид (рис. 1.17):

$$c(r) = c_1 - \frac{c_1 - c_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \ln \frac{r}{R_1} \quad (1.77)$$

Диффузионный поток через цилиндрическую поверхность вычисляется, согласно закону Фика, дифференцированием профиля (1.77):

$$J = 2\pi L D_0 \frac{c_1 - c_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (1.78)$$

где  $L$  — длина цилиндра.

Соотношение (1.78) служит основой определения  $D_0$  по опытными данным, в которых измеряются величины  $J$ ,  $c_1$  и  $c_2$ .

Решения задач о нестационарном поле концентрации в твердом теле, в частности соотношения (1.68), (1.71) и (1.74), служат основой второго метода определения коэффициента эффективной диффузии. Нестационарный метод основан на экспериментальном определении общего количества вещества, отданного телом правильной формы окружающей среде. Экспериментальные кривые  $\bar{C}(F_0, Vi)$  сопоставляются с соответствующими аналитическими зависимостями. Подбором численного значения  $D_0$  добиваются наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных данных. Совпадение результатов эксперимента и расчета в широком диапазоне по времени и при различных значениях таких параметров, как начальная и внешняя концентрации и размеры образца, является подтверждением предположения о постоянстве коэффициента эффективной диффузии.

Операция подбора  $D_0$  в решениях, представленных рядами — см. уравнения (1.68), (1.71) и (1.74), весьма громоздка. Этого недостатка лишен метод определения  $D_0$ , основанный на понятии регулярного режима, сущность которого состоит в следующем. Из решений (1.68), (1.71) и (1.74) следует, что чем больше значение критерия  $F_0$ , т. е. чем больше времени прошло с начала процесса, тем меньше численные значения последующих членов ряда по сравнению с предыдущими. При достаточно больших  $F_0$  всеми членами ряда, кроме первого, можно пренебречь. Тогда вместо,

например, решения для средней концентрации в сферическом теле (1.74) будем иметь:

$$\bar{C}(\tau) \approx 6 \frac{e^{-\mu_1^2 \frac{D_0 \tau}{R^2}}}{\mu_1^2} \quad (1.79)$$

В теории регулярного режима [23] показывается, что начиная с определенного момента времени (начало регулярного режима) изменение концентрации внутри тела практически перестает зависеть от ее начального распределения. Темп изменения концентрации для всех точек внутри тела устанавливается одинаковым (рис. 1.18) и зависящим от эффективного коэффициента диффузии  $D_0$ , размера  $R$  и формы тела, влияющей на значение характеристического числа  $\mu_1$ . Это следует из решений (1.66), (1.69) и (1.72), если отбросить в них все члены рядов, кроме первых.

Экспериментально определенные величины средней концентрации в теле сферической формы изображают графически в полулогарифмических координатах  $\ln \bar{C} - \tau$ . Тангенс угла наклона прямой линии (в области регулярного режима), согласно уравнению (1.79), связан с коэффициентом  $D_0$ :

$$\operatorname{tg} \theta = \left( \frac{\mu_1}{R} \right)^2 D_0 \quad (1.80)$$

Определив величину  $\operatorname{tg} \theta$  по расположению экспериментальной кривой из соотношения (1.80) можно получить значение  $D_0$ . В опытах по определению коэффициента эффективной диффузии стремятся осуществить граничные условия первого рода, что практически обеспечивается условием  $Vi \geq 50$  (значения концентрации, рассчитанные из аналитических решений при  $Vi \approx 50$  и  $Vi \rightarrow \infty$ , практически одинаковы). Прямая линия на экспериментальном графике в полулогарифмических координатах  $\ln \bar{C} - \tau$  свидетельствует о постоянстве коэффициента диффузии  $D_0$ . Однако опытные данные далеко не всегда подтверждают гипотезу о неизменности величины  $D_0$  в процессе массообмена. Особенно это относится к современным высокоинтенсивным процессам.

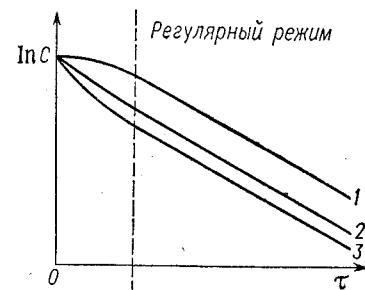


Рис. 1.18. Изменение концентрации целевого компонента в процессе массообмена твердого тела с окружающей средой:

1 — концентрация в центре тела;  
2 — среднее значение концентрации;  
3 — концентрация на поверхности тела.

### Послойная отработка твердой фазы

Существуют некоторые предельные случаи диффузионных процессов, когда постоянство эффективного коэффициента диффузии с достаточной для практики точностью можно установить из физических соображений. Это наблюдается при так называемой

последней отработке твердой фазы, смысл которой нетрудно пояснить на примере извлечения целевого компонента, находящегося внутри капиллярно-пористого тела в виде твердых растворимых включений [16].

При изотропной структуре материала и равномерном начальном распределении растворимой фазы может наблюдаться продвижение четкой границы зоны растворения в глубь тела (рис. 1.19). Аналогичный характер продвижения фронта фазового превращения может иметь место при адсорбции, кристаллизации и сушке. Существенным при этом является неизменность диффузионных свойств отработанной зоны материала (зона I), поскольку

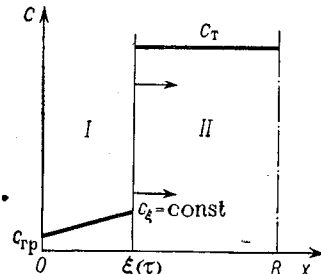


Рис. 1.19. Схема модели послойной отработки: I — отработанная зона; II — зона с начальным содержанием компонента  $c_{\xi}$ .  $\xi(\tau)$  — движущийся фронт фазового превращения целевого компонента.

в ней более не происходит значительного изменения концентрации целевого компонента.

Скорость продвижения фронта взаимодействия  $\xi(\tau)$  в технологических процессах, как правило, достаточно мала, и распределение концентрации в отработанной зоне I в первом приближении можно полагать квазистационарным. Это означает, что при любом мгновенном положении фронта  $\xi$  профиль  $c(x, \tau)$  в пределах отработанной зоны будет соответствовать стационарному. Для плоского тела (рис. 1.19) стационарный профиль имеет вид прямой линии.

Уточнение специфических особенностей конкретных процессов при послойной отработке приводится в гл. 3—5. Здесь рассмотрим лишь основные особенности этого предельного процесса в квазистационарном приближении. В частности, получим расчетные формулы связи степени отработки тела и времени процесса.

Для тела плоской формы уравнение концентрационного поля в отработанной зоне является решением уравнения стационарной диффузии (1.75):  $c = Ax + B$ .

Рассмотрим симметричную одномерную пластину толщиной  $2R$ , на поверхности которой поддерживается постоянная концентрация  $c_{\tau\text{р}}$ . На подвижной границе фазового превращения концентрация полагается неизменной  $c_{\xi}$  (это может быть нулевая концентрация целевого компонента при адсорбции или экстрагировании, давление насыщенных паров при сушке и т. д.).

Удовлетворяя для любого момента времени граничным условиям

$$c|_{x=0} = c_{\tau\text{р}} \quad (1.81)$$

$$c|_{x=\xi} = c_{\xi} \quad (1.82)$$

будем иметь:

$$c(x, \xi) = \frac{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}}{\xi} x + c_{\tau\text{р}} \quad (1.83)$$

Пренебрежем для простоты количеством вещества в отработанной зоне I по сравнению с его количеством в зоне II (рис. 1.19). Тогда относительная доля целевого компонента (от его начального количества), оставшаяся в теле к моменту  $\tau$ , находится из геометрических соображений в зависимости от положения фронта  $\xi(\tau)$ :

$$\gamma(\tau) = \frac{c_{\tau}(R - \xi)}{c_{\tau}R} = 1 - \frac{\xi}{R} \quad (1.84)$$

Элементарная величина перемещения фронта  $d\xi$  за время  $d\tau$  определится из условия равенства количества вещества, диффундирующего через отработанную зону за время  $d\tau$  и извлеченного из объема  $Sd\xi$ :

$$D_3 S \frac{\partial c}{\partial x} d\tau = c_{\tau} S d\xi \quad (1.85)$$

Градиент концентрации по глубине отработанной зоны постоянен и определяется из решения (1.83):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}}{\xi}$$

Подставляя значение градиента в дифференциальное уравнение (1.85) и интегрируя при начальном условии  $\xi|_{\tau=0} = 0$ , получаем искомую связь текущего положения фронта и времени:

$$\xi^2 = 2D_3 \frac{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}}{c_{\tau}} \tau \quad (1.86)$$

Из соотношения (1.86) следует пропорциональность координаты фронта корню квадратному из текущего времени

$$\xi = \sqrt{2D_3 \frac{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}}{c_{\tau}} \tau} \quad (1.87)$$

т. е. скорость продвижения фронта замедляется по мере отработки. Физически это естественно, поскольку сопротивление, которое оказывает процессу диффузии отработанная зона, увеличивается по мере продвижения границы  $\xi$  в глубь тела.

Комбинируя соотношения (1.84) и (1.87), находим текущее значение относительной доли целевого компонента в теле при его послойной отработке:

$$\gamma = 1 - \sqrt{2 \frac{D_3}{R^2} \frac{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}}{c_{\tau}} \tau} \quad (1.88)$$

В отличие от диффузионных задач, которые не имеют конечного времени отработки, что нетрудно видеть, например, из решений (1.68), (1.71), (1.74), в данном случае такое время существует и вычисляется из решения (1.88) при  $\gamma = 0$ :

$$\tau_m = \frac{R^2}{2D_3} \frac{c_{\tau}}{c_{\xi} - c_{\tau\text{р}}} \quad (1.89)$$



Соотношение (1.88) может быть использовано для экспериментального определения коэффициента эффективной диффузии  $D_3$ , если измерить убыль относительной средней концентрации целевого компонента во времени. Откладывая опытные данные в координатах  $\gamma - \sqrt{\tau}$ , будем иметь тангенс угла наклона линии, равный  $\sqrt{2} \frac{D_3}{R^2} \frac{c_\xi - c_{rp}}{c_\tau}$ . Существование режима послойной отработки материала устанавливается из расположения опытных точек в координатах  $\gamma - \sqrt{\tau}$  около прямой линии.

Аналогично рассматривается задача о послойной отработке тел сферической и цилиндрической форм. При тех же предположениях могут быть получены квазистационарные профили концентраций поперек отработанной зоны: гиперболического вида для сферы и логарифмического для цилиндра (см. гл. 4). Дифференцирование этих профилей и подстановка в массовые балансы приводит к следующим соотношениям:

для тела шарообразной формы

$$\tau = \frac{c_\tau R^2}{D_3 (c_\xi - c_{rp})} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\xi}{R} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \frac{\xi}{R} \right)^3 \right]; \quad \gamma = \left( 1 - \frac{\xi}{R} \right)^3 \quad (1.90)$$

для тела, имеющего форму вытянутого цилиндра

$$\tau = \frac{c_\tau}{2D_3 (c_\xi - c_{rp})} \left[ \left( 1 - \frac{\xi}{2R} \right) \frac{\xi}{R} + \left( 1 - \frac{\xi}{2R} \right)^2 \ln \left( 1 - \frac{\xi}{2R} \right) \right]; \quad \gamma = \left( 1 - \frac{\xi}{2R} \right)^2 \quad (1.91)$$

Время полной отработки частиц определяется из приведенных зависимостей при  $\xi = R$ :

$$\tau_m = \frac{c_\tau R^2}{6D_3 (c_\xi - c_{rp})}$$

для цилиндра

$$\tau_m = \frac{c_\tau R^2}{4D_3 (c_\xi - c_{rp})}$$

#### 1.4. ДВИЖЕНИЕ ФАЗ В МАССООБМЕННЫХ АППАРАТАХ

Решение задачи массообмена между частицами твердой фазы и потоком обтекающей их сплошной среды предполагает, что относительная скорость движения взаимодействующих фаз известна. Однако в массообменных аппаратах с подвижной дисперсной фазой относительная скорость движения фаз часто оказывается сложной функцией процесса их динамического взаимодействия.

##### Уравнение движения твердой частицы в потоке

Если при достаточно малой концентрации взвешенных в потоке жидкости частиц считать, что присутствие твердой фазы не влияет на распределение скорости жидкости  $\vec{w}$ , то вектор скорости еди-

ничной твердой частицы ( $\vec{v}$ ) может быть определен как решение приближенного уравнения ее движения в вязкой среде:

$$m_\tau \frac{d\vec{v}}{d\tau} = m_{ж} \frac{d\vec{w}}{d\tau} + (m_\tau - m_{ж}) \vec{g} + \frac{\zeta(\text{Re}) \rho_{ж} S}{2} |\vec{v} - \vec{w}| (\vec{v} - \vec{w}) + m_{ж} \frac{d(\vec{v} - \vec{w})}{d\tau} \quad (1.92)$$

где  $\zeta(\text{Re})$  — коэффициент сопротивления частицы при относительном движении в вязкой среде;  $\text{Re} = |\vec{v} - \vec{w}| d/v$ .

Левая часть уравнения (1.92) представляет результирующую силу, вызывающую движение твердой частицы массой  $m_\tau$  с ускорением  $d\vec{v}/d\tau$ , правая часть — силы, действующие на частицу при ее ускоренном движении. Первое слагаемое правой части уравнения называется увлекающей силой потока, которая действует на массу жидкости  $m_{ж}$  в объеме частицы, сообщая жидкости ускорение  $d\vec{w}/d\tau$ ; второе слагаемое соответствует силе тяжести за вычетом архимедовой подъемной силы; третье слагаемое — сила гидродинамического сопротивления, действующая на частицу со стороны потока вязкой жидкости; последнее слагаемое — сила, возникающая при относительном ускорении частицы и жидкости. Векторное уравнение (1.92), включающее в себя лишь основные силы, действующие на частицу, в общем случае оказывается достаточно сложным для решения даже тогда, когда поле скоростей жидкости ( $\vec{w}$ ) известно.

Задача нахождения относительной скорости частицы и потока окружающей среды еще более усложняется, если частицы мелкие. Тогда турбулентные пульсации крупного масштаба увлекают частицу вместе с прилегающими к ней слоями жидкости, перенося их как целое. Чем ближе плотность твердой фазы к плотности жидкости, тем в большей степени происходит увлечение. Турбулентные пульсации, масштаб которых меньше размера частицы, не увлекают ее в пульсационное движение. По отношению к таким пульсациям частица ведет себя как массивное тело, т. е. жидкость, принимающая участие в мелкомасштабном движении, будет обтекать поверхность частицы.

##### Уравнения движения двухфазных потоков

Чтобы анализировать задачу движения обеих фаз, необходимо иметь общие динамические уравнения, учитывающие все силы, действующие на каждую фазу, включая и силы межфазного взаимодействия. Такое уравнение может быть получено путем анализа малого элемента объема, включающего в себя как сплошную, так

и дисперсную фазу. Баланс сил:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} (\rho_T \kappa_T \vec{v}) + \frac{d}{d\tau} [\rho_{ж} (1 - \kappa_T) \vec{w}] = \\ = [\rho_T \kappa_T + \rho_{ж} (1 - \kappa_T)] \vec{g} - \text{grad} [(1 - \kappa_T) P_T] - \text{grad} (\kappa_T P_T) + \\ + \nu \rho_{ж} (1 - \kappa_T) \nabla^2 \vec{w} - \Phi_T \kappa_T \end{aligned} \quad (1.93)$$

где  $\kappa_T$  — объемная концентрация твердой фазы;  $P_T$  — статическое давление твердого компонента (в общем случае не равное статическому давлению в текучей фазе, например, за счет механических причин при связанном движении плотного слоя дисперсной твердой фазы);  $\Phi_T$  — тензор поверхностных сил трения твердой фазы о поверхность внутри движущейся двухфазной системы [24].

Общность структур уравнения (1.93) и уравнения для однофазных вязких сред (1.1) следует из характера элементарных сил, действующих на произвольный объем, выделяемый внутри как однофазной, так и двухфазной сред.

Существенным при выводе уравнения (1.93) является предположение об аддитивности сил, действующих со стороны сплошной и дисперсной фаз. Это выражается в том, что каждая сила входит в соотношение (1.93) дважды с коэффициентами пропорциональности, равными объемным долям каждой фазы.

При выводе уравнения (1.93) предполагается существование некоторого объема, с одной стороны, достаточно большого, чтобы можно было считать его представительным, т. е. содержащим большое количество частиц твердой фазы, а с другой стороны, — достаточно малого, чтобы к нему можно было применять математические операции как к бесконечно малому элементу. Таким образом, уравнение (1.93) тем более справедливо, чем значительней размеры двухфазного потока по сравнению с диаметром частиц твердой фазы. Уравнение (1.93) может считаться удовлетворительным, если отношение меньшего размера двухфазного потока к максимальному размеру частиц дисперсной фазы составляет не менее  $10^2$ — $10^3$  [24].

Анализ соотношения (1.93) требует информации о физических условиях взаимодействия между сплошной и дисперсной фазами, а также между твердыми частицами, т. е. раскрытия структуры тензора напряжения  $\Phi_T$ , что в свою очередь предполагает знание коэффициентов сухого трения, неупругого столкновения, гидравлического сопротивления и т. д. Многие из этих коэффициентов зависят от формы частиц и состояния ее внешней поверхности.

Анализ закона сохранения общей массы вещества приводит к следующему уравнению неразрывности стационарного двухфазного потока:

$$\text{div} (\kappa_T \rho_T \vec{v}) + \text{div} [(1 - \kappa_T) \rho_{ж} \vec{w}] = 0 \quad (1.94)$$

Соотношения (1.93) и (1.94) справедливы для любых значений объемной концентрации твердой фазы — от нуля до предельно

возможной для конкретного материала ( $\kappa_{T, \text{ макс}}$ ). В предельном случае  $\kappa_T \rightarrow 0$  уравнения принимают обычный вид уравнений Навье — Стокса и неразрывности для сплошной среды.

В зависимости от назначения аппарата, технологических требований к степени обработки дисперсного материала и физических свойств взаимодействующих фаз характер их движения в каждом конкретном случае может быть различным: от вертикального движения потока газа с малой концентрацией тонкодисперсного порошка (пневматическая сушка) до плотного опускающегося слоя дисперсной фазы, продуваемой газом (гиперсорбция). Широкое распространение имеют аппараты с интенсивным перемешиванием одной или обеих фаз (псевдооживленный слой, аппараты с механическими мешалками для экстрагирования и кристаллизации).

Уравнения (1.93) и (1.94) не могут быть решены в общем виде для условий движения и взаимодействия фаз в промышленных массообменных аппаратах.

Анализ решения существенно упрощенных задач движения разреженных дисперсных сред и результаты экспериментальных исследований с помощью скоростной киносъемки позволяют установить следующую общую картину движения дисперсной твердой фазы [24]. Основное направление движения частиц — продольное, лишь отдельные частицы участвуют в сравнительно медленных поперечных перемещениях. Наблюдается поперечная неравномерность скорости твердых частиц, при этом эпюра скорости частиц примерно аналогична эпюре скорости сплошной фазы. Усредненная по сечению скорость твердой фазы на участке равномерного ее движения практически равна разности между средней скоростью воздуха и скоростью витания частиц. Вращение частиц происходит в основном вокруг горизонтальной оси, а скорость вращения тем больше, чем значительнее несферичность частиц и выше скорость воздуха (некоторые измерения дают до 100 об/с).

По мере увеличения объемной концентрации твердой фазы начинает наблюдаться заметное влияние частиц на поток сплошной среды. Так, в ламинарных потоках частицы могут служить своеобразными турбулизаторами, чему способствует увеличение размеров частиц и возрастание отношения плотностей компонентов системы. За счет перемешивающего воздействия частиц поле скоростей сплошной среды может заметно выравниваться и становиться более плоским. При малых концентрациях дисперсной фазы ( $\kappa_T$  порядка  $10^{-3}$ ) выравнивающее воздействие твердых частиц на поле скоростей газовой фазы незначительно и составляет 2—5%. Как опытные, так и теоретические данные показывают, что концентрация твердой фазы по длине канала уменьшается приблизительно по экспоненциальной зависимости.

При горизонтальном двухфазном потоке влияние дисперсной твердой фазы проявляется в искажении симметрии профиля скоростей, что связано с концентрированием частиц в нижней части канала под действием силы тяжести. Максимум скорости жидкости смещается при этом вверх.

При достаточно больших концентрациях твердой фазы воздействие частиц на турбулентный поток жидкости может оказаться обратным — демпфирующим.

В тех случаях, когда концентрация частиц равна предельно возможной ( $\chi_{т. макс}$ ), воздействие дисперсной среды на сплошную фазу будет также максимальным.

Существенное влияние твердой фазы на поток жидкости при ее фильтровании через неподвижный слой приводит к почти полному выравниванию эпюры скоростей сплошной фазы по поперечному сечению слоя. Исключение составляет область в непосредственной близости от стенки. Из рис. 1.20 ясно, что в зоне I концентрация твердой фазы оказывается несколько меньшей, чем в основном

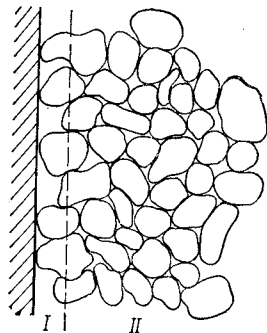


Рис. 1.20. Пристеночный эффект в слое дисперсного материала:  
I — зона повышенной порозности; II — основной объем слоя.

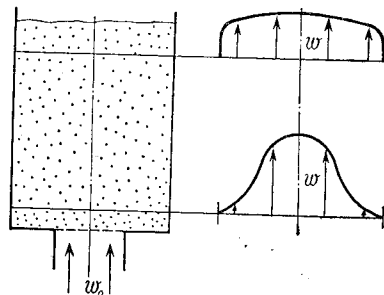


Рис. 1.21. Распределение скорости газа по сечению аппарата.

объеме слоя II. Это приводит к повышению скорости фильтрующей среды в относительно малой пристеночной зоне I. Если пренебречь этим эффектом, то можно считать, что среда, фильтрующаяся через неподвижный слой дисперсного материала, имеет практически одинаковую скорость по всему сечению слоя (при условии равномерного подвода жидкости в слой одинаковой высоты). При иных способах подвода сплошной среды эпюра скоростей будет иметь более сложный вид, зависящий в основном от конструктивного оформления аппарата и удельного гидродинамического сопротивления слоя дисперсного материала (рис. 1.21).

В массообменных аппаратах, работающих по непрерывной схеме, часто используют плотный слой дисперсной фазы, который перемещается сверху вниз под действием силы тяжести. Сплошная среда (газ, пар или капельная жидкость), как правило, фильтруется через такой движущийся слой в вертикальном направлении.

Постановка задачи о движении зернистой сыпучей массы при отсутствии фильтрования рассматривается в специальной литера-

туре [25]. Динамические уравнения, описывающие движение сыпучей массы под действием силы тяжести, оказываются весьма сложными и недостаточно эффективными для анализа движения слоя дисперсного материала в реальных массообменных аппаратах.

Результаты экспериментального изучения характера перемещения сплошного слоя, ограниченного вертикальными гладкими стенками аппарата, приводят к следующей качественной картине. Полное стержнеподобное движение слоя (режим полного вытеснения) не наблюдается практически никогда. В центральной части вертикального канала (ядре потока) частицы опускаются равномерно без поперечных перемещений. Вблизи твердой стенки скорость частиц уменьшается и слой заметно разрыхляется. В пределах пристеночной зоны частицы получают возможность вращаться, перемещаться в радиальном направлении и проскальзывать по ходу движения основного потока. Толщина пристеночного слоя составляет от 3 до 10 размеров частиц.

В пристеночном слое имеет место профиль скорости, близкий к линейному. Однако, в отличие от пограничного слоя вязкой жидкости, при движении плотного слоя сыпучей массы скорость движения частиц у стенки не равна нулю. Она стремится к некоторому минимальному значению, которое зависит от внутреннего трения частиц и внешнего трения о стенку.

При гравитационном движении слоя существует некоторый входной участок стабилизации движения, в котором происходит формирование стационарного поля скоростей. Вблизи зоны выгрузки эпюра скорости в ядре потока также деформируется. Конкретный характер искажения стационарного профиля скорости в зоне выгрузки зависит от конструктивного оформления узла выпуска материала.

Продольная неравномерность практически мало зависит от средней скорости движения плотного слоя. Опытами установлено, что средняя плотность слоя также практически не зависит от скорости его движения, но только до некоторого предела, после которого непрерывность слоя нарушается в вертикальном направлении с одновременным уменьшением средней плотности слоя.

Поперечная неравномерность концентрации твердой фазы естественно приводит к тому, что сопротивление ядра зернистого потока и его пристеночного слоя неодинаковы. Поэтому при фильтровании вязкой среды через движущийся слой скорость жидкости вблизи стенок заметно выше, чем в ядре потока (рис. 1.22). Измерения показывают, что на расстоянии  $\sim 1,5$  диаметра частицы скорость потока воздуха на 80% выше, чем в центральной части [24].

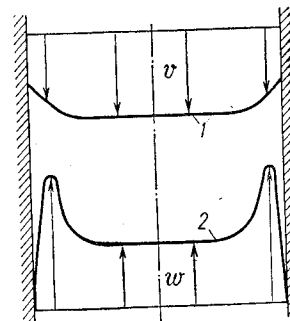


Рис. 1.22. Профили скоростей дисперсной (1) и сплошной (2) фаз в плотном слое нисходящего дисперсного материала.

величина  $D_{\text{экв}}$ . Обзор результатов измерений и характер зависимости коэффициента перемешивания от многочисленных параметров содержится в монографии [26].

В тех случаях, когда экспериментальные данные не могут быть описаны диффузионной моделью, используются более сложные модельные представления о характере поведения жидкости при прохождении ею зоны контакта с твердой фазой. В реальных аппаратах возможно существование застойных зон жидкости, слабо обменивающихся веществом с основным потоком. Могут также наблюдаться локальные струи жидкости, скорость которых значительно выше средней скорости потока. Кроме того, жидкость может совершать в аппарате циркуляционное движение.

При построении сложной модели, содержащей перечисленные компоненты, стремятся к совпадению экспериментальной кривой отклика с кривой, вычисленной на основании модельных представлений. Примеры таких теоретических кривых для сложных моделей приводятся в литературе [27].

### Гидродинамика псевдооживленного слоя

В химической технологии, энергетике, и других отраслях техники получил широкое применение специфический метод контактирования газовой (или жидкой) фазы с дисперсным твердым материалом — метод псевдооживленного слоя. Сущность образования

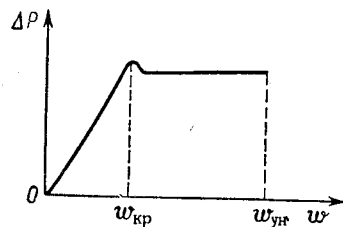


Рис. 1.26. Зависимость сопротивления псевдооживленного слоя от скорости среды.

псевдооживленного слоя сводится к тому, что при некоторой скорости  $\omega_{\text{кр}}$  гидродинамическое сопротивление, действующее на частицу со стороны поднимающейся сплошной фазы, оказывается равным весу частицы (за вычетом архимедовой подъемной силы). При этом каждая частица находится в состоянии неустойчивого динамического равновесия. Дальнейшее увеличение скорости подачи псевдооживляющего агента приводит к расширению слоя.

Сопротивление, испытываемое потоком вязкого псевдооживляющего агента со стороны всех частиц взвешенного слоя при условии  $\omega \geq \omega_{\text{кр}}$ , оказывается постоянным и равным  $\Delta P = G_{\text{сл}}/S$  — суммарному весу всех частиц  $G_{\text{сл}}$ , отнесенному к площади поперечного сечения аппарата  $S$ , независимо от величины скорости. Это специфическое свойство псевдооживленного слоя иллюстрируется рис. 1.26.

При некоторой скорости  $\omega_{\text{ун}}$  (скорость уноса) частицы материала начинают выноситься из слоя. Таким образом, устойчивое состояние псевдооживленного слоя возможно в диапазоне скорости взвешивающей среды  $\omega_{\text{кр}} \leq \omega \leq \omega_{\text{ун}}$ . Вопросам расчета основ-

ных гидродинамических характеристик псевдооживленного слоя посвящена обширная литература [28—32].

Равномерное псевдооживление (рис. 1.27, а) наблюдается, если взвешивающий агент — капельная жидкость или газ при достаточно высоких давлениях ( $10^7 - 10^8$  Па, т. е.  $10^2 - 10^3$  кгс/см<sup>2</sup>).

В наиболее распространенном случае псевдооживления газом при невысоких давлениях равномерная структура слоя практически не наблюдается. Твердые частицы проявляют склонность к образованию агрегатов, а газовая фаза образует пузыри, которые поднимаются вверх по слою с тенденцией к увеличению размеров и взаимному слиянию (рис. 1.27, б). В относительно узких каналах возможен режим образования поршней (рис. 1.27, в).

Общим свойством псевдооживленных слоев является энергичное перемешивание частиц. В тех случаях, когда в результате взаимодействия дисперсной фазы с псевдооживляющим агентом выделяется значительное количество тепла, перемешивание материала приводит практически к полному выравниванию температуры в пределах псевдооживленного слоя. При перемещении частиц коэффициент теплоотдачи от слоя к стенке аппарата или к поверхностям, специально предназначенным для отвода (подвода) тепла от материала, значительно выше, чем для неподвижного слоя.

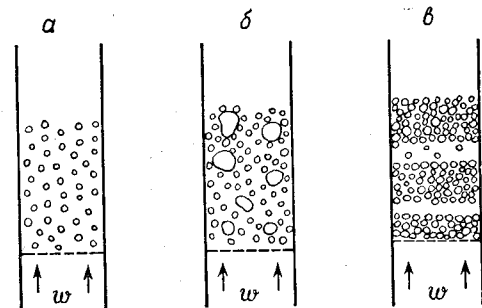


Рис. 1.27. Различные виды псевдооживления дисперсного материала: а — равномерное псевдооживление; б — псевдооживление с барботажем пузырей; в — режим поршнеобразования.

Вследствие движения частиц слой приобретает текучесть, что оказывается существенным при перемещении материала из одного аппарата в другой и при поддержании постоянной высоты псевдооживленного слоя. Отсутствие застойных газовых зон вблизи точек контакта частиц приводит к более полному раскрытию суммарной поверхности частиц при их псевдооживлении.

Наряду с существенными преимуществами псевдооживленному слою свойственны некоторые недостатки. Так, перемешивание твердого материала сказывается на интенсивности тепло- и массообмена, поскольку при этом снижается движущая разность концентраций между дисперсной и сплошной фазами. Перемещение частиц влечет за собой перемешивание газа, что приводит к неравномерности времени пребывания не только твердой, но отчасти и газовой фазы. Еще один недостаток псевдооживления состоит в том, что частицы при энергичном движении могут истираться и оказывать эрозионное воздействие на аппаратуру. Псевдооживленный слой не допускает высоких нагрузок по газу, так как при этом может иметь место значительный унос мелкой фракции твердой

фазы. В промышленной практике разработаны аппараты с вихревым (закрученным) двухфазным потоком [33, 34], позволяющие уменьшить унос частиц.

Порозность псевдооживленного слоя ( $\epsilon$ ), как показывает анализ, является сложной функцией размера, формы и плотности частиц, физических свойств и скорости псевдооживляющей среды. Теоретически такую связь установить не удается, а из имеющихся

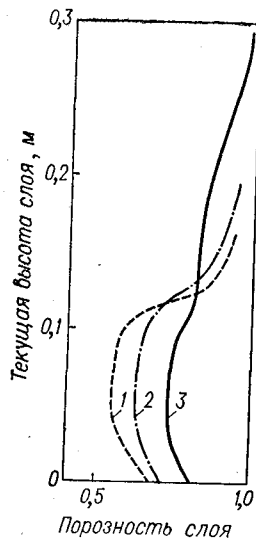


Рис. 1.28. Результаты измерения порозности псевдооживленного слоя по высоте аппарата при различной скорости воздуха: 1—0,227 м/с; 2—0,596 м/с; 3—0,984 м/с.

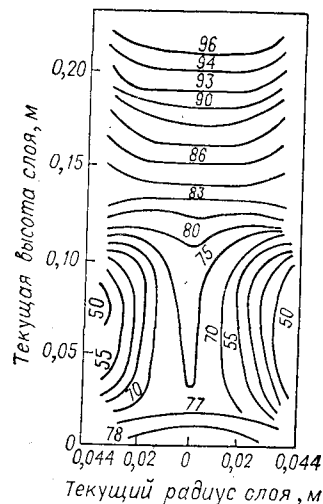


Рис. 1.29. Порозность в различных точках псевдооживленного слоя: Цифры у кривых — значение порозности слоя  $\epsilon$ , выраженное в %. Скорость воздуха 0,98 м/с.

многочисленных аппроксимаций опытных данных наибольшее распространение получило соотношение [35]:

$$\epsilon = Ar^{-0,21} (18Re + 0,36Re^2)^{0,21} \quad (1.96)$$

где  $Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\rho_r - \rho_{ж}}{\rho_{ж}}$ ;  $Re = \frac{wd}{\nu}$ ;  $w$  — скорость газа, рассчитанная на полное сечение аппарата.

Более детальные исследования [31] порозности псевдооживленного слоя показывают, что ее локальное значение изменяется как по высоте, так и по радиусу слоя (рис. 1.28, 1.29). Из рис. 1.28 следует, что при относительно небольших скоростях газа псевдооживленный слой в основном объеме имеет практически равномерную порозность за исключением зоны, непосредственно прилегающей к решетке, где сказывается динамическое воздействие струй воздуха, и верхней зоны слоя, в которую происходит выброс твер-

дой фазы из основной массы слоя. Помимо пространственной неравномерности в псевдооживленном слое наблюдается пульсация порозности во времени (рис. 1.30).

Анализ показывает [26], что в псевдооживленном слое твердые частицы имеют тенденцию перемещаться не только индивидуально, но и отдельными группами (пакетами), которые также совершают случайное движение по объему слоя, постепенно обмениваясь частицами. Пакетный характер движения твердой фазы в известной мере аналогичен явлению турбулентности при течении вязких жидкостей.

Существует несколько методов экспериментального изучения движения частиц в псевдооживленном слое. Наиболее современный из них — киносъемка в рентгеновских лучах [36]. Основным достоинством этого метода является отсутствие каких-либо зондов

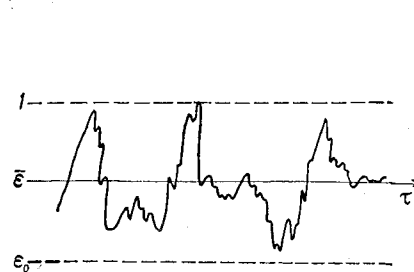


Рис. 1.30. Изменение мгновенного значения локальной порозности псевдооживленного слоя:  $\epsilon_0$  и  $\bar{\epsilon}$  — порозность неподвижного слоя и усредненная по времени порозность псевдооживленного слоя.

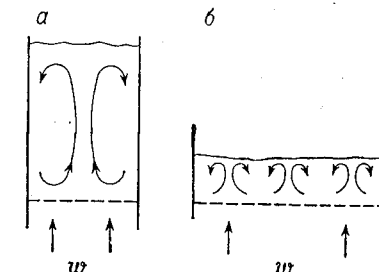


Рис. 1.31. Циркуляционный характер движения дисперсного материала в псевдооживленном слое: а, б — одно- и многоконтурная циркуляция дисперсной фазы.

или датчиков, нарушающих локальную структуру слоя, а недостатком — высокая степень сложности применяемого оборудования.

Исходя из случайного характера перемещения твердой фазы и рассматривая псевдооживленный слой как целое, часто полагают, что перемещение частиц дисперсной фазы можно считать аналогичным диффузионному переносу — см. уравнение (1.60).

Экспериментальное определение эквивалентного коэффициента диффузионного переноса твердой фазы  $D_{\text{экив}}$  в псевдооживленном слое в принципе не отличается от метода измерения коэффициента диффузии в жидкости при ее фильтровании через неподвижный слой.

Опытные кривые зависимости концентрации импульсно вброшенных меченых частиц на выходе из слоя от времени качественно имеют тот же вид, что и для сплошной фазы (см. рис. 1.25).

Диффузионная модель оказывается, как правило, пригодной лишь для высоких слоев и при скоростях псевдооживляющего агента, незначительно превышающих скорость начала псевдооживления. При больших скоростях частицы твердой фазы имеют тенденцию к циркуляционному движению. В нешироких

псевдоожигающих слоях твердая фаза поднимается вверх в центральной зоне слоя со скоростями, близкими к скорости газа, и опускается по периферии со скоростями, примерно на порядок меньшими (рис. 1.31, а). В широких и низких псевдоожигенных слоях движение частиц часто принимает характер очаговой циркуляции (рис. 1.31, б). Местоположение таких очагов и их число могут изменяться.

Если в аппарате с компактным слоем перемешивание происходит достаточно энергично, то частицы распространяются по объему слоя практически мгновенно, что соответствует бесконечному значению коэффициента эквивалентной диффузии  $D_{\text{окив}}$ . На рис. 1.25 такой предельный случай идеального перемешивания представлен кривой 3.

Для вывода формулы плотности распределения  $\rho(\tau)$  при идеальном перемешивании дисперсного материала в псевдоожигенном слое выделим из искомого распределения элементарную порцию  $N\rho(\tau) d\tau$  и рассмотрим баланс числа частиц этой порции, имеющих время пребывания от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ . За единицу времени в эту группу входит  $N\rho_{\tau}$  частиц и выходит  $N\rho_{\tau+d\tau}$  частиц. Некоторое число частиц рассматриваемой порции покидает слой с выгружаемым материалом. При полном перемешивании дисперсной фазы число таких частиц пропорционально общему числу частиц  $N$ , скорости выгрузки  $G$  и обратно пропорционально общему количеству материала  $G_{\text{сл}}$  в слое:  $N\rho_{\tau} d\tau (G/G_{\text{сл}})$ . Баланс числа частиц для анализируемой произвольной порции материала запишется следующим образом:

$$\rho_{\tau} = \rho_{\tau+d\tau} + \rho_{\tau} d\tau \frac{G}{G_{\text{сл}}}$$

Разлагая  $\rho_{\tau+d\tau} = \rho_{\tau} + \frac{d\rho}{d\tau} \Big|_{\tau} d\tau$  в ряд Тейлора и ограничиваясь линейной частью разложения, будем иметь:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{\rho}{\bar{\tau}} \quad (1.97)$$

где  $\bar{\tau} = G_{\text{сл}}/G$  — среднее время пребывания дисперсной фазы.

Интегрирование уравнения (1.97) дает  $\rho = C_1 e^{-\tau/\bar{\tau}}$ . Постоянная интегрирования определяется из условия, что суммарная доля частиц, имеющих время пребывания от 0 до  $\infty$ , равна единице

$$1 = C_1 \int_0^{\infty} e^{-\tau/\bar{\tau}} d\tau$$

откуда  $C_1 = 1/\bar{\tau}$ . Окончательно для полного перемешивания дисперсной фазы имеем плотность распределения по времени пребывания в аппарате:

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad (1.98)$$

Уравнению (1.98) соответствует кривая на рис. 1.32.

Более равномерное распределение твердой фазы по времени пребывания достигается при секционировании аппаратов по ходу перемешиваемой фазы.

Анализ приводит к следующим формулам для плотности распределения дисперсного материала по суммарному времени пребы-

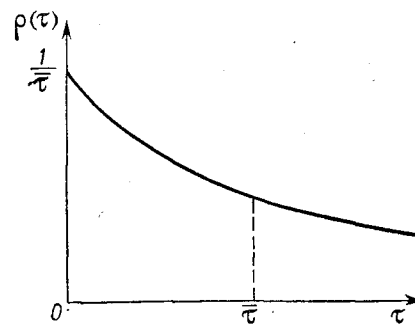


Рис. 1.32. Плотность распределения дисперсной фазы по времени пребывания в псевдоожигенном слое при полном перемешивании.

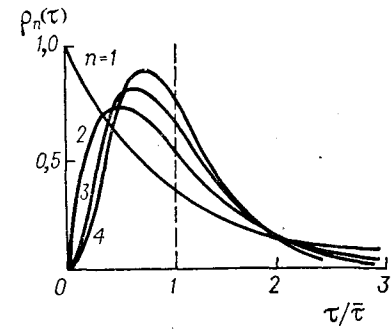


Рис. 1.33. Плотность распределения дисперсной фазы по времени пребывания в аппарате из  $n$  слоев полного смешения.

вания в последовательно соединенных аппаратах полного перемешивания [37, 38]:

при одинаковых значениях среднего времени пребывания во всех  $n$  аппаратах  $\bar{\tau}/n$

$$\rho(\tau) = \frac{\tau^{n-1} e^{-\tau/\bar{\tau}/n}}{(n-1)! \left(\frac{\bar{\tau}}{n}\right)^n} \quad (1.99)$$

при различных значениях среднего времени пребывания в каждом аппарате  $\bar{\tau}_i$

$$\rho(\tau) = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{\tau}_i^{n-2} e^{-\tau/\bar{\tau}_i}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n (\bar{\tau}_i - \bar{\tau}_j)} \quad (1.100)$$

Кривые, построенные по уравнению (1.99), иллюстрируют увеличение степени равномерности времени пребывания с увеличением числа слоев (рис. 1.33).

Соотношения (1.98) — (1.100) подтверждаются экспериментами с мечеными частицами, импульсно вводимыми в первый псевдоожигенный слой. Число меченых частиц подсчитывается в потоке материала, непрерывно выгружаемого из последнего слоя. Отношение числа меченых частиц  $\Delta n$  в пробе, отбираемой в течение интервала времени  $\Delta t$ , к общему числу частиц  $N_1$  в исходном импульсе в пределе дает плотность распределения  $\rho(\tau)$  (рис. 1.34).

Вопросы движения и времени пребывания оживающей среды в объеме слоя изучались многими исследователями. Трудности здесь в основном связаны с тем, что образующиеся в слое (см. рис. 1.27, б) пузыри не имеют правильной формы. Кроме того, по мере роста и подъема пузыря происходит непрерывный приток и отток газовой фазы в его объем.

Несмотря на сложность процесса движения газа через неоднородный слой, на практике наиболее часто используется простая диффузионная модель — см. уравнение (1.95). Методика измерений перемешивания газа в псевдооживленном слое также основана на подаче трассера и измерении его концентрации на выходе из слоя.

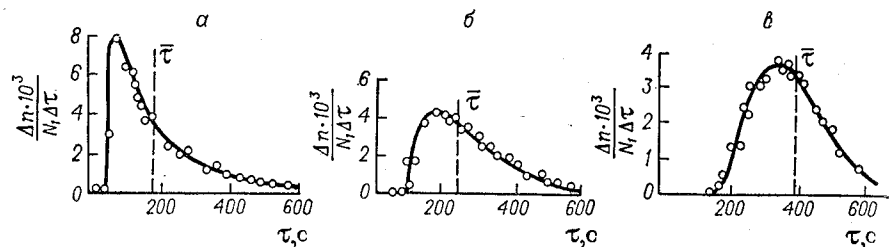


Рис. 1.34. Экспериментальные плотности распределения частиц дисперсной фазы по времени пребывания в одном (а), двух (б) и пяти (в) псевдооживленных слоях:

$\Delta n$  — число меченых частиц, вышедших за время  $\Delta \tau$ ;  $N_1$  — общее число меченых частиц, вброшенных в момент  $\tau=0$  в первый слой.

Экспериментальные данные по определению коэффициента эквивалентной диффузии, приводимые в литературе [26], дают величины коэффициентов, значительно отличающиеся в зависимости от скоростей газов, диаметров частиц, размеров слоев и т. д.

Из-за трудности детального анализа движения дисперсной сплошной фаз в реальных массообменных аппаратах принимаются предельные, наиболее простые модели движения фаз — идеальное вытеснение или полное перемешивание.

### 1.5. ОСНОВЫ РАСЧЕТА МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В условиях работы реального аппарата межфазный массообмен осложняется по сравнению с массообменом одиночной неподвижной частицы, которая взаимодействует с потоком, имеющим постоянную концентрацию целевого компонента. Так, по опытным данным возможно вращение частиц неправильной формы интенсифицирует процесс внешнего массообмена. Однако количественный расчет этого эффекта для реальных массообменных аппаратов затруднителен. Кроме того, значение средних по поверхности частицы коэффициентов массоотдачи может существенно зависеть от порозности дисперсной фазы.

Еще одним важным обстоятельством, отличающим массообмен индивидуальной частицы от массообмена в реальном аппарате, является изменение внешней по отношению к конкретной частице

концентрации целевого компонента. Концентрационные кривые, соответствующие основным видам относительного движения фаз изображены на рис. 1.35. Во всех случаях, кроме последнего, от-

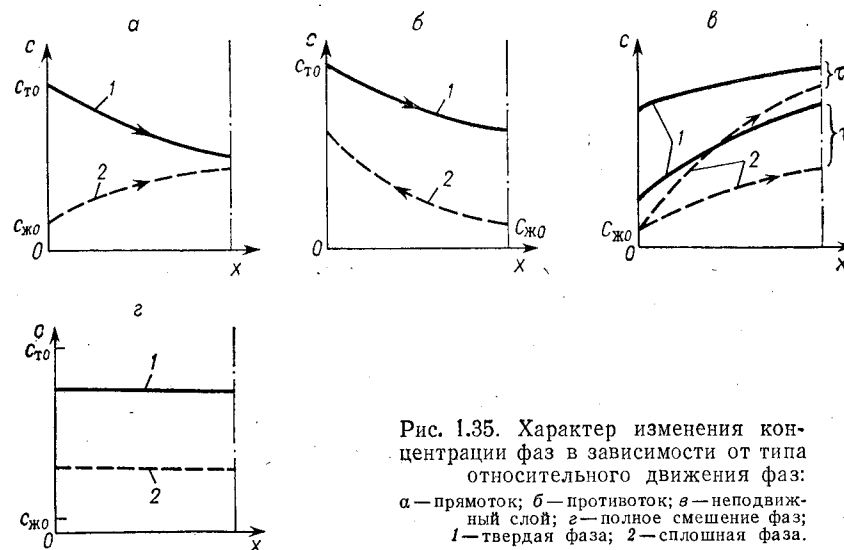


Рис. 1.35. Характер изменения концентрации фаз в зависимости от типа относительного движения фаз: а — проток; б — противоток; в — неподвижный слой; г — полное смещение фаз; 1 — твердая фаза; 2 — сплошная фаза.

дельная частица контактирует в каждый момент времени со средой, имеющей иную концентрацию.

В частном случае, когда одна из фаз (например, дисперсная) идеально перемешивается, а другая фаза (сплошная) проходит аппарат в режиме идеального вытеснения, то быстро перемещающиеся по объему аппарата частицы усредняют своей поверхностью неравномерную концентрацию целевого компонента в сплошной фазе (рис. 1.36).

Если идеально перемешиваются обе фазы, а процесс в целом осуществляется периодически, то происходит изменение концентрации обоих реагентов во времени согласно балансовому уравнению

$$V_{ж. апп} [c_{ж}(\tau) - c_{ж0}] = V_{т. апп} [c_{т0} - \bar{c}_т(\tau)] \quad (1.101)$$

где  $V_{ж. апп}$  и  $V_{т. апп}$  — объемы жидкой и твердой фаз, загруженные в аппарат.

Непрерывный поток компонентов через аппарат полного смешения обеих фаз, наоборот, обеспечивает постоянство концентраций целевого компонента как в одной, так и в другой фазе.

Наиболее труден при теоретическом анализе массообмен текущей среды с неподвижным слоем дисперсной твердой фазы

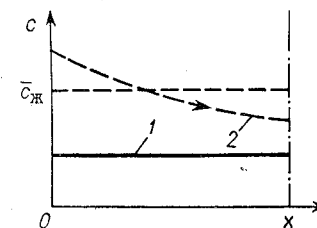


Рис. 1.36. Изменение концентраций дисперсной (1) и сплошной (2) фаз при полном перемешивании дисперсного материала.

(рис. 1.35, в), поскольку в этом случае эпюры концентраций в обеих фазах изменяются по длине аппарата (по высоте слоя) и во времени.

Математическая формулировка задачи массообмена дисперсной фазы с текучей средой, учитывающая механизм переноса целевого компонента внутри каждой фазы, условия на границе раздела фаз, схему их относительного движения и условия однозначности, является основой анализа работы массообменных аппаратов. При этом в зависимости от принятой схемы процесса связь между концентрациями целевого компонента во взаимодействующих фазах будет различной.

### Аппараты с неподвижным слоем материала

Рассмотрим процесс в неподвижном слое достаточно большого диаметра, чтобы увеличением скорости сплошной фазы в пристеночном слое можно было пренебречь и считать эпюру скорости прямоугольной. В таком случае изменение концентрации происходит только по длине слоя  $x$ .

Баланс массы целевого компонента:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{ж}}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial \tau} = \varepsilon D_{\text{экр}} \frac{\partial^2 c_{ж}}{\partial x^2} - w \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \quad (1.102)$$

Здесь  $\bar{c}_T$  — концентрация в твердой фазе, усредненная по внутренней координате частицы. Первое слагаемое левой части уравнения (1.102) представляет собой скорость изменения массы компонента в объеме между частицами, второе — то же в объеме твердой фазы. Первый член правой части этого уравнения — приращение количества компонента за счет эффективного диффузионного переноса в сплошной фазе, второй — приращение массы целевого компонента за счет конвективного переноса со скоростью потока, рассчитанной на полное сечение аппарата  $w = w_d \varepsilon$  (где  $w_d$  — действительная средняя скорость сплошной фазы в зазорах между частицами).

Уравнение (1.102) связывает концентрации в проточной среде  $c_{ж}$  и в твердой фазе  $\bar{c}_T$  в любой точке слоя и в любой момент времени.

Это уравнение необходимо рассматривать совместно с соотношением, определяющим поведение концентрационного поля внутри твердой частицы, например с диффузионным уравнением (1.65).

На наружной поверхности частиц должны быть известны условия массообмена между фазами. Кроме того, для каждой частицы должны быть заданы начальное распределение концентрации по внутренней координате  $c_{T0}(r)$  и условие ограниченности концентрации внутри частицы.

Наиболее сложным в данной задаче оказывается формулирование условий по концентрации в жидкости при входе и выходе ее из слоя частиц — граничные условия к дифференциальному уравнению (1.102). Формально уравнение второго порядка (1.102) тре-

бует задания двух граничных условий по координате. Обычно принято эти условия формулировать в виде выражений для потоков целевого компонента на входе жидкости в слой и при выходе из слоя:

$$w c_{ж0} = w c_{ж} |_{x=0} - \varepsilon D_{\text{экр}} \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (1.103)$$

$$\frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (1.104)$$

Выражение (1.103) соответствует равенству потока целевого компонента, подводимого к слою за счет конвекции, с потоком, входящим в слой за счет конвекции и диффузии. При этом концентрация в точке  $x = 0$  претерпевает разрыв (рис. 1.37, а). Условие (1.104) также получается из баланса компонента на выходе:

$$w c_{ж} |_{x=L} - \varepsilon D_{\text{экр}} \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=L} = w c_{ж} |_{x=L} \quad (1.105)$$

Чтобы не допустить положительного скачка концентрации на выходе из слоя (рис. 1.37, б), дополнительно предполагают  $c_{ж} |_{x=L} = c_{ж.н.}$ , что приводит к условию (1.104). Граничные условия (1.103) и (1.104) следует рассматривать как приближенные. Уточнение условий (1.103) и (1.104), возможно, следует искать в анализе дискретной структуры слоя в непосредственной близости от его границ.

Таким образом, задача массообмена неподвижного слоя частиц (для определенности — сферической формы) с фильтрующимся через этот слой потоком в пределах отмеченных предположений формулируется следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_T}{\partial \tau} &= D_3 \left( \frac{\partial^2 c_T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_T}{\partial r} \right) \\ c_T |_{\tau=0} &= c_{T0}(r); \quad c_T |_{r=0} \text{ — ограничена} \\ \beta (c_T |_{r=R} - c_{ж}) &= - D_3 \frac{\partial c_T}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ \varepsilon \frac{\partial c_{ж}}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial \tau} &= D_{\text{экр}} \frac{\partial^2 c_{ж}}{\partial x^2} - w \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \\ c_{ж} |_{\tau=0} &= c_{ж0} \\ w c_{ж0} &= w c_{ж} |_{x=0} - D_{\text{экр}} \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.105)$$

где  $\bar{c}_T = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3} \int_0^R 4\pi r^2 c_T(r, \tau) dr$ ;  $c_T(r, \tau)$  — нестационарное распределение концентрации в сферических частицах монодисперсного материала.



Перечислим основные допущения, при соблюдении которых математическая модель (1.106) адекватно отражает процесс массообмена в неподвижном слое. Все частицы — сферические, одинакового и неизменного размера ( $R$ ), структура их изотропна. Внутренний перенос массы в частицах может быть описан градиентным законом диффузии Фика с постоянным коэффициентом эффективной диффузии ( $D_0$ ). Массоотдача от поверхности всех частиц в слое одинакова и симметрична относительно центров частиц. Слой шаров имеет изотропную структуру, а пристенный эффект пренебрежимо мал. Поток фильтрующейся среды имеет одинаковую скорость как по сечению, так и по высоте слоя. Отклонения характера движения жидкости от режима идеального вытеснения можно описать диффузионным механизмом продольной диффузии

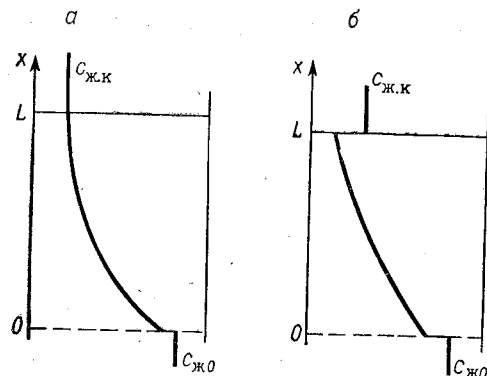


Рис. 1.37. Характер изменения концентрации перемешиваемой в продольном направлении жидкой фазы в аппарате с неподвижным слоем дисперсного материала:  
а, б — при отсутствии и наличии диффузионного потока на выходе из слоя соответственно.

с постоянным коэффициентом  $D_{экр}$ . В начальный момент жидкость, заполняющая пустоты между частицами, имеет концентрацию, равную концентрации на входе ( $c_{ж,0}$ ). Смысл двух последних граничных условий модели (1.106) раскрыт выше. Процесс массопереноса должен быть изотермическим. Наконец, использование дифференциального анализа справедливо тем менее, чем крупнее частицы и меньше размеры аппарата. Значения кинетических коэффициентов переноса  $D_0$ ,  $D_{экр}$ ,  $\beta$ , порозности  $\varepsilon$ , как и начальное распределение  $c_{т0}(r)$  должны быть известны.

Решение системы (1.106) представляет определенные трудности математического характера. Если можно пренебречь квазидиффузией ( $D_{экр} = 0$ ) и слагаемым  $\varepsilon \frac{\partial c_{ж,к}}{\partial x}$ , одновременно с дифференциальным уравнением упрощаются и условия на границах слоя, в частности отпадает условие  $\frac{\partial c_{ж,к}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$ . Результат решения системы (1.106) при таких упрощениях приводится в работе [16].

#### Стационарный массообмен в движущихся слоях

При движении слоя дисперсного материала наряду с перемешиванием сплошной фазы может происходить также перемешивание частиц как в продольном, так и в радиальном направлениях. Урав-

нение материального баланса целевого компонента в этом случае для стационарных условий будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial (w\varepsilon c_{ж,к})}{\partial x} + \frac{\partial [v(1-\varepsilon)\bar{c}_T]}{\partial x} = D_{жж} \frac{\partial^2 (\varepsilon c_{ж,к})}{\partial x^2} + D_{жр} \left[ \frac{\partial^2 (\varepsilon c_{ж,к})}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\varepsilon c_{ж,к})}{\partial r} \right] + D_{тх} \frac{\partial^2 \bar{c}_T}{\partial x^2} + D_{тр} \left( \frac{\partial^2 \bar{c}_T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial r} \right) \quad (1.107)$$

Здесь  $r$  — текущий радиус внутри слоя материала. Коэффициенты диффузионного перемешивания жидкости ( $D_{жж}$  и  $D_{жр}$ ) и дисперсной фазы ( $D_{тх}$  и  $D_{тр}$ ) в аксиальном и радиальном направлениях не одинаковы, но неизменны по объему слоя. Слагаемые левой части уравнения (1.107) соответствуют конвективному переносу компонента со сплошной и дисперсной фазами. Скорости фаз и порозность движущегося слоя должны быть известными функциями координат.

При анализе уравнения (1.107) должны быть сформулированы условия по радиусу слоя — непроницаемость стенки аппарата для диффундирующего компонента  $D_{тр} \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0$ ,  $D_{жр} \frac{\partial c_{ж,к}}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0$  и условие симметрии задачи по каждому из потоков  $\frac{\partial \bar{c}_T}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial c_{ж,к}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$ . Граничные условия по координате  $x$  сохраняют смысл и внешний вид соотношений (1.103) и (1.104) с добавлением аналогичных слагаемых по твердой фазе.

Соотношение (1.107) показывает, что попытка общего анализа процесса в движущемся слое с учетом неравномерной порозности слоя и скоростей движения фаз приводит к большим трудностям при теоретическом решении массообменной задачи. Поэтому при расчете массообменной аппаратуры с движущимся слоем обычно полагают, что основное количество целевого компонента переносится за счет направленного движения массовых потоков, а диффузионные потоки относительно малы. При этом правая часть баланса (1.107) становится равной нулю, а граничные условия (1.103) — (1.105) упрощаются:

$$c_T \Big|_{x=0} = c_{т0}; \quad c_{ж,к} \Big|_{x=0} = c_{ж,0} \quad (1.108)$$

Кроме того, обычно пренебрегают неравномерностями порозности и скоростей фаз по объему слоя. Тогда вместо сложного соотношения (1.107) будем иметь:

$$V_{ж} \frac{\partial c_{ж,к}}{\partial x} + V_T \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial x} = 0 \quad (1.109)$$

Интегрирование материального баланса (1.109) с условиями (1.108) приводит к простой связи текущих значений концентраций целевого компонента в обеих фазах:

$$V_{ж} (c_{ж,к} - c_{ж,0}) = V_T (c_{т0} - \bar{c}_T) \quad (1.110)$$

Для противоточного процесса изменится знак одной из производных в уравнении (1.109), а граничные условия примут вид:

$$\bar{c}_T|_{x=0} = c_{T0}; c_{ж}|_{x=0} = c_{ж.к} \quad \text{или} \quad \bar{c}_T|_{x=L} = \bar{c}_{T.к}; c_{ж}|_{x=L} = c_{ж.0} \quad (1.111)$$

Интегрируя балансовое уравнение

$$V_{ж} \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} = V_T \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial x} \quad (1.112)$$

с условиями (1.111), получим для противотока:

$$V_{ж}(c_{ж.к} - c_{ж}) = V_T(c_{T0} - \bar{c}_T) \quad (1.113)$$

Из сравнения соотношений для прямого тока (1.110) и противотока (1.113), нетрудно видеть, что они имеют форму, аналогичную уравнениям рабочих линий для массообменных процессов в системах жидкость — пар (газ) [7].

Одинаковая внешняя структура балансовых уравнений для прямого тока (1.110), противотока (1.113) и для периодического процесса с полным перемешиванием фаз (1.101) позволяет записать их в виде одного уравнения:

$$c_{ж} - c_m = \kappa(c_{T0} - \bar{c}_T) \quad (1.114)$$

где  $\kappa = V_T/V_{ж}$ .

В случае противотока для уравнения (1.114) следует принимать  $\kappa < 0$  и  $c_m = c_{ж.к}$ ; для прямого тока  $\kappa > 0$  и  $c_m = c_{ж.0}$ ; для периодического процесса  $\kappa = V_{т.апп}/V_{ж.апп}$  и  $c_m = c_{ж.0}$ .

Универсальная запись уравнения связи концентрации целевого компонента в обеих фазах (1.114) позволяет провести общий для всех трех схем анализ задачи диффузионного извлечения целевого компонента [16].

### Непрерывнодействующие аппараты полного перемешивания

Количество целевого компонента, отданное одним потоком, передается другому, что соответствует балансовому соотношению:

$$V_{ж}(c_{ж.к} - c_{ж.0}) = V_T(c_{T0} - \bar{c}_{T.к}) \quad (1.115)$$

Вследствие идеального перемешивания в каждой из фаз концентрации  $c_{ж}$  и  $\bar{c}_T$  одинаковы по всему объему аппарата и равны  $c_{ж.к}$  и  $\bar{c}_{T.к}$  соответственно. Балансовое уравнение (1.115) верно и при периодическом процессе полного смешения для любого момента времени с той только разницей, что  $c_{ж.к}$  и  $\bar{c}_{T.к}$  будут изменяться во времени, а величины  $V_T$  и  $V_{ж}$  следует понимать как объемы каждой фазы ( $V_{т.апп}$  и  $V_{ж.апп}$ ).

**Средняя степень обработки дисперсного материала.** В аппарате полного перемешивания частицы дисперсной фазы пребывают в зоне отработки различное время и имеют плотность распределения по времени пребывания, определяемую уравнением (1.98). Поскольку жидкая фаза также идеально перемешивается, ее концентрация в каждой точке реакционного объема одинакова и равна концентрации целевого компонента в жидком потоке, покидающем

аппарат полного смешения  $c_{ж.к}$ . Все частицы твердой фазы, независимо от времени пребывания каждой из них, контактируют с жидкостью одинаковой концентрации  $c_{ж.к}$ , но в течение различных интервалов времени.

Имея уравнение кинетики отработки частицы в зависимости от времени ее взаимодействия с внешней средой постоянной концентрации  $c_{ж}$

$$\bar{c}_T = \bar{c}_T(\tau, c_{ж}) \quad (1.116)$$

и функцию плотности распределения частиц материала по времени пребывания  $\rho(\tau)$ , можно получить среднее значение концентрации целевого компонента в выгружаемом твердом продукте.

Доля частиц  $\rho(\tau)d\tau$  (от общего их расхода), пребывающая в аппарате время от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ , будет иметь концентрацию  $\bar{c}_T(\tau, c_{ж})$ , а количество компонента, выходящего с этой долей,  $\bar{c}_T(\tau, c_{ж})\rho(\tau)d\tau$ . Суммируя целевой компонент, выходящий из аппарата с частицами, пребывавшими в зоне отработки различные интервалы времени в диапазоне от нуля до бесконечности, получим:

$$\bar{\bar{c}}_T = \int_0^{\infty} \bar{c}_T(\tau, c_{ж}) \rho(\tau) d\tau \quad (1.117)$$

Конкретная форма кинетического выражения для средней отработки отдельной частицы, зависящая от механизма процессов внутреннего переноса, в принципе может быть любой.

В качестве примера кинетической зависимости диффузионной отработки отдельной частицы рассмотрим соотношение между средней по сферической частице концентрацией целевого компонента и временем — см. решение (1.74). Подстановка выражения (1.74) при  $Bi \rightarrow \infty$  в уравнение (1.117) после почленного интегрирования приводит к следующему значению концентрации, усредненной по всему материалу:

$$\bar{\bar{c}}_T = c_{ж} + (c_{T0} - c_{ж}) 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2 \left( \mu_n^2 \frac{D}{R^2} + \frac{1}{\tau} \right)} \quad (1.118)$$

Выше отмечалось, что при идеальном перемешивании твердой фазы следует считать, что кинетика отработки частиц зависит от среднего значения концентрации целевого компонента в сплошной среде (см. рис. 1.36).

Для вычисления  $\bar{c}_{ж}$  рассмотрим элементарный слой  $dx$ , в котором концентрация в жидкой фазе, проходящей в режиме идеального вытеснения, равна  $c_{ж}$ . Запишем элементарное количество целевого компонента, передаваемое в слое  $dx$  от поверхности частиц к сплошной среде при коэффициенте массоотдачи  $\beta$ , порозности слоя сферических частиц твердой фазы в аппарате  $\varepsilon$  и диаметре частиц  $d$ :

$$dM = \beta \cdot \varepsilon \frac{1 - \varepsilon}{d} (\bar{c}_{T.п} - c_{ж}) S dx \quad (1.119)$$

Количество воспринимаемого от твердой фазы целевого компонента  $dM$  увеличивает концентрацию в жидкости на  $dc_{ж}$ :

$$dM = V_{ж} dc_{ж} \quad (1.120)$$

Приравнивая правые части уравнений (1.119) и (1.120), получаем соотношение для определения профиля концентрации в сплошной фазе:

$$\frac{dc_{ж}}{c_{т.п} - c_{ж}} = 6\beta \frac{1 - \varepsilon}{V_{ж}d} S dx \quad (1.121)$$

Интегрируя уравнение (1.121) и определяя константу интегрирования из граничного условия  $c_{ж}|_{x=0} = c_{ж0}$ , находим текущее значение содержания целевого компонента в жидкости:

$$c_{ж} = c_{т.п} - (c_{т.п} - c_{ж0}) \exp\left(-6\beta \frac{1 - \varepsilon}{V_{ж}d} Sx\right) \quad (1.122)$$

Концентрация жидкости при выходе ее из массообменной зоны ( $c_{ж.к}$ ) определяется из соотношения (1.122) при  $x = H$ . Среднее значение  $\bar{c}_{ж}$  получается интегрированием профиля (1.122) по всей длине зоны от 0 до  $H$ :

$$\bar{c}_{ж} = \frac{1}{H} \int_0^H c_{ж} dx = c_{т.п} - (c_{т.п} - c_{ж0}) \frac{1 - e^{-BH}}{BH} \quad (1.123)$$

где  $B = 6\beta \frac{1 - \varepsilon}{V_{ж}d} S$ .

Средняя по всему объему аппарата концентрация на поверхности частиц  $\bar{c}_{т.п}$  определится соотношением (1.117), в которое подставляется значение поверхностной концентрации  $c_{т.п}$  в зависимости от времени отработки. В случае сферических частиц при диффузионном характере извлечения выражение для  $c_{т.п}$  может быть получено из решения (1.72) подстановкой  $r = R$ . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{c}_{т.п} &= \int_0^{\infty} c_{т.п}(\tau, R) \rho(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \left[ \bar{c}_{ж} + (c_{т0} - \bar{c}_{ж}) \times \right. \\ &\times 2R \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)} \frac{\sin \mu_n}{R} e^{-\mu_n^2 \frac{D}{R^2} \tau} \left. \right] \frac{1}{\tau} e^{-\tau/\bar{\tau}} d\tau = \\ &= \bar{c}_{ж} + (c_{т0} - \bar{c}_{ж}) \cdot 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)} \frac{\sin \mu_n}{\mu_n^2 \frac{D}{R^2} + \frac{1}{\bar{\tau}}} \end{aligned} \quad (1.124)$$

Уравнение материального баланса по целевому компоненту (1.115) замыкает математическую модель процесса.

Распределение дисперсного материала по степени отработки. В технологической практике часто нужно знать не только среднее значение отработки дисперсного продукта, но и распределение

выгружаемого материала по степени отработки его отдельных порций.

Для вывода уравнения плотности распределения дисперсной фазы по степени средней отработки составим материальный баланс количества твердой фазы, имеющей концентрацию в диапазоне  $\bar{c}_t - (\bar{c}_t + d\bar{c}_t)$ . В условиях стационарной работы аппарата количество материала, поступающего в порцию, соответствующую заштрихованной на рис. 1.38 зоне, должно быть равно количеству, покидающему эту порцию. Поступающее количество состоит из частиц, изменяющих среднюю концентрацию от соседнего, более высокого значения:  $\left| \rho \frac{\partial \bar{c}_t}{\partial \tau} \right|_{\bar{c}_t + d\bar{c}_t}$ .

Убыль материала с концентрацией в диапазоне  $\bar{c}_t - (\bar{c}_t + d\bar{c}_t)$  происходит, во-первых, за счет уменьшения концентрации в частицах по мере извлечения из них целевого компонента  $\left| \rho \frac{\partial \bar{c}_t}{\partial \tau} \right|_{\bar{c}_t}$  и, во-

вторых, за счет выгрузки материала из аппарата. При идеальном перемешивании твердых частиц количество отводимого материала пропорционально объемному расходу продукта через аппарат ( $V_t$ ) и обратно пропорционально объему материала, находящегося в аппарате ( $V_{app}$ ):

$$\rho d\bar{c}_t \frac{V_t}{V_{app}} = \rho d\bar{c}_t \frac{1}{\bar{\tau}}$$

Материальный баланс по концентрации целевого компонента для материала в диапазоне  $\bar{c}_t - (\bar{c}_t + d\bar{c}_t)$  запишется следующим образом:

$$\left| \rho \lambda \right|_{\bar{c}_t + d\bar{c}_t} = \left| \rho \lambda \right|_{\bar{c}_t} + \rho d\bar{c}_t \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (1.125)$$

где введено обозначение  $\lambda = \partial \bar{c}_t / \partial \tau$  для скорости изменения среднего значения концентрации в материале.

Разложение функции  $(\rho \lambda)$  в ряд Тейлора дает:

$$\left| \rho \lambda \right|_{\bar{c}_t + d\bar{c}_t} = \left| \rho \lambda \right|_{\bar{c}_t} + \frac{d(\rho \lambda)}{d\bar{c}_t} \Big|_{\bar{c}_t} d\bar{c}_t$$

(члены ряда второго и более высокого порядка малости опущены). Подставляя результат разложения в уравнение (1.125), после упрощений получаем дифференциальное уравнение для определения явного вида плотности распределения  $\rho(\bar{c}_t)$ :

$$\frac{d(\rho \lambda)}{d\bar{c}_t} = \frac{\rho}{\bar{\tau}} \quad (1.126)$$

Умножая числитель и знаменатель правой части на  $\lambda$ , разделяя переменные и интегрируя (1.126), имеем:

$$\rho(\bar{c}_t) = \frac{C_1}{\lambda} e^{\int \frac{d\bar{c}_t}{\bar{\tau} \lambda}} \quad (1.127)$$

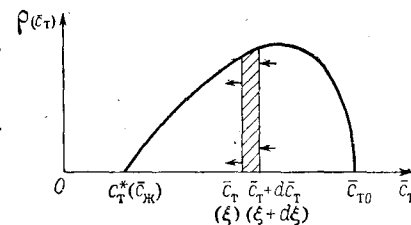


Рис. 1.38. Плотность распределения дисперсного материала по концентрации целевого компонента.

Постоянная интегрирования  $C_1$  определится из условия нормировки функции плотности распределения на единицу:

$$\int_{c_{ж}}^{c_{т0}} \rho(\bar{c}_\tau) d\bar{c}_\tau = 1 = C_1 \int_{c_{ж}}^{c_{т0}} \frac{1}{\lambda} e^{\frac{1}{\tau}} \int \frac{d\bar{c}_\tau}{\lambda} d\bar{c}_\tau$$

Подставляя в равенство (1.127) значение  $C_1$ , окончательно получаем для плотности распределения материала в аппарате полного смешения твердой фазы:

$$\rho(\bar{c}_\tau) = \frac{\exp\left(\frac{1}{\tau} \int \frac{d\bar{c}_\tau}{\lambda}\right)}{\lambda \int_{c_{ж}}^{c_{т0}} \frac{\exp\left(\frac{1}{\tau} \int \frac{d\bar{c}_\tau}{\lambda}\right)}{\lambda} d\bar{c}_\tau} \quad (1.128)$$

**Последовательное соединение аппаратов полного смешения.** Выше было показано, что последовательное соединение аппаратов полного смешения по ходу дисперсной фазы приводит к более равномерному распределению материала по времени пребывания в аппарате. Рассмотрим этот вопрос подробнее, считая кинетику интегральной отработки известной в общем виде (1.116).

Примем вначале, что концентрация целевого компонента в сплошной фазе одинакова не только по объему каждой зоны, но и по зонам. В таком случае все зоны (секции) равнозначны в смысле внешних условий кинетической отработки частиц твердой фазы, и эффект секционирования сказывается только на характере распределения дисперсного материала по времени пребывания. Если дополнительно предположить одинаковое среднее время пребывания материала в каждой секции, то определение средней степени отработки твердого продукта на выходе из  $n$ -го аппарата полного смешения ( $\bar{c}_{тn}$ ) легко может быть выполнено, поскольку явный вид уравнения для плотности распределения по времени пребывания известен — см. соотношение (1.99):

$$\bar{c}_{тn} = \int_0^\infty \bar{c}_\tau(\tau, c_{ж}) \rho_n(\tau) d\tau \quad (1.129)$$

Явный вид формул для  $\bar{c}_{тn}$  при диффузионной отработке частиц правильных форм для различного количества секций  $n$  можно получить, проводя почленное интегрирование уравнения (1.129) и используя соотношения для концентрации целевого компонента на поверхности частиц — уравнения (1.66) при  $x = R$  и (1.69), (1.72) при  $r = R$ .

Равенство средних концентраций жидкости во всех отдельных зонах на практике чаще всего не реализуется. Например, при противоточном относительном движении фаз в каждую секцию поступает поток сплошной фазы, частично отработанный в предыдущей секции, поэтому равенство величин  $\bar{c}_{жи}$  может быть только случай-

ным. Таким образом, наиболее интересным представляется случай различных значений средней концентрации целевого компонента в каждой секции ( $\bar{c}_{жи} = \text{var}$ ).

Специфика теоретического анализа многосекционных аппаратов заключается в следующем: 1) необходимо учесть, что только в первый (по ходу движения твердой фазы) аппарат поступает материал, имеющий равномерную концентрацию от частицы к частице, а во все последующие секции дисперсная среда входит с неравномерным распределением концентрации целевого компонента; 2) попадая в последующую секцию, где концентрация внешней среды иная, частица имеет неравномерное внутреннее поле концентрации, определяемое условиями и временем ее отработки в предыдущих секциях.

Аналитическое рассмотрение кинетики массообмена частицы с начальным распределением концентрации, заданным рядами вида (1.66), (1.69) и (1.72) не представляется возможным. В случае  $\bar{c}_{жи} = \text{const}$  частица в каждом слое как бы продолжает процесс массообмена с окружающей средой, начатый в предыдущих секциях. Поэтому при анализе работы реальных многосекционных аппаратов обычно предполагается, что кинетика отработки частицы зависит только от среднего значения ее начальной концентрации при входе в каждую секцию.

Рассмотрим процесс обработки частиц в многосекционном аппарате, когда в каждой секции имеет место идеальное смешение твердой фазы. Среднее время пребывания материала в каждой секции в общем случае различно.

Если в первую секцию поступает материал, имеющий равномерную концентрацию  $c_{т0}$ , то на выходе из этой секции продукт будет иметь некоторое распределение по концентрации  $\rho_1(\bar{c}_\tau)$ , общий вид которого определяется уравнением (1.128).

Пусть кинетика отработки отдельной частицы дается кинетическим соотношением

$$\bar{c}_\tau = \bar{c}_\tau(\tau, c_{т0}, \bar{c}_{ж}) \quad (1.130)$$

а график функции  $\rho_1(\bar{c}_\tau, c_{т0}, \bar{c}_{ж})$  при этом имеет вид, представленный на рис. 1.38, где диапазон изменения концентрации отдельных частиц на выходе из первой секции находится в пределах от  $c_{т0}$  (частицы, имеющие практически нулевое время пребывания) до концентрации, равновесной с концентрацией в жидкой фазе  $c_\tau^*(\bar{c}_{ж})$  (частицы, время пребывания которых стремится к бесконечности)<sup>1</sup>.

Функция  $\rho_1(\bar{c}_\tau)$  нормирована на единицу:

$$\int_{c_{т0}}^{c^*(\bar{c}_{ж})} \rho_1(\bar{c}_\tau) d\bar{c}_\tau = 1$$

<sup>1</sup> Индекс усреднения здесь отсутствует, поскольку при достижении равновесия концентрация целевого компонента внутри частицы равномерна.

Во вторую секцию полного смешения поступает материал, уже имеющий распределение по концентрации целевого компонента [39]. Выделим из входящего во вторую секцию материала элементарную долю, имеющую бесконечно малый диапазон изменения концентрации в пределах от  $\xi$  до  $\xi + d\xi$ . Частицы, составляющие эту долю, будут находиться во второй секции неодинаковое время. Плотность их распределения по времени пребывания во второй секции также будет соответствовать идеальному перемешиванию — см. уравнение (1.98). Следовательно, и на выходе из второго слоя доля материала  $\rho_1(\xi, c_{T0}, \bar{c}_{ж1}, \bar{\tau}_1) d\xi$  будет иметь распределение по концентрации, соответствующее функции  $\rho_1$ , в которой исходной концентрацией является текущая переменная  $\xi$ , а значения концентрации окружающей среды и среднего времени пребывания соответствуют параметрам второй секции:<sup>1</sup>  $\rho_1(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж2}, \bar{\tau}_2)$ .

Таким образом, распределение по концентрации на выходе из секции идеального смешения при равномерном начальном распределении можно рассматривать как функцию влияния (функцию Грина) при анализе второй и последующих секций. Далее будем обозначать эту функцию нулевым подстрочным индексом  $\rho_0(\bar{c}_T)$ , при этом, поскольку в первый слой входит материал с равномерным распределением концентрации, то на выходе из первого слоя распределение  $\rho_1(\bar{c}_T)$  соответствует функции влияния:  $\rho_1(\bar{c}_T, c_{T0}, \bar{c}_{ж1}, \bar{\tau}_1) = \rho_0(\bar{c}_T, c_{T0}, \bar{c}_{ж1}, \bar{\tau}_1)$ .

Условие применимости метода функции Грина (линейность и аддитивность отдельных бесконечно малых воздействий) физически соответствует статистической независимости поведения отдельных частиц в каждой секции полного смешения. Таким образом, вклад в распределение для второй секции, вносимый элементарной долей  $\rho_1(\xi) d\xi$ , можно записать следующим образом:  $d\rho_2(\bar{c}_T) = \rho_1(\xi, c_{T0}, \bar{c}_{ж1}, \bar{\tau}_1) d\xi \cdot \rho_0(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж2}, \bar{\tau}_2)$  (здесь разные индексы функций  $\rho$  оставлены в целях единообразия с записями для последующих слоев).

Плотность распределения для второго слоя получается суммированием элементарных долей  $d\rho_2(\bar{c}_T)$  по  $\xi$  в пределах концентраций, которые могут при дальнейшем понижении дать текущее значение  $\bar{c}_T$ :

$$\rho_2(\bar{c}_T) = \int_{\bar{c}_T}^{c_{T0}} \rho_1(\xi, c_{T0}, \bar{c}_{ж1}, \bar{\tau}_1) \rho_0(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж2}, \bar{\tau}_2) d\xi \quad (1.131)$$

где  $c_T^* (\bar{c}_{ж1}) \leq \bar{c}_T \leq c_{T0}$ .

Из соотношения (1.131) следует, что плотность распределения материала на выходе из второй секции зависит от параметров работы обеих секций.

<sup>1</sup> Порядок параметров под знаком функции  $\rho$  прием неизменным: на первом месте — текущая переменная или ее конкретное значение, далее — начальная концентрация твердой фазы и на последующих — концентрация в окружающей среде и среднее время пребывания в соответствующих слоях.

Расчет плотности распределения материала по концентрации целевого компонента на выходе из третьей секции проводится аналогично. Вновь выделяя элементарную долю материала  $\rho_2(\xi) d\xi$ , поступающую из второй секции в третью, будем иметь следующий вклад этой доли в количество материала, имеющего на выходе из третьей секции текущую концентрацию  $\bar{c}_T$ :  $d\rho_3(\bar{c}_T) = \rho_2(\xi) d\xi \cdot \rho_0(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж3}, \bar{\tau}_3)$ , а окончательное выражение для  $\rho_3(\bar{c}_T)$  получаем интегрированием:

$$\rho_3(\bar{c}_T) = \int_{\bar{c}_T}^{c_{T0}} \rho_2(\xi) \rho_0(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж3}, \bar{\tau}_3) d\xi \quad (1.132)$$

где  $c_T^* (\bar{c}_{ж3}) \leq \bar{c}_T \leq c_{T0}$  и  $\rho_2(\xi)$  определяется соотношением (1.131).

В общем случае для  $n$ -го слоя будем иметь:

$$\rho_n(\bar{c}_T) = \int_{\bar{c}_T}^{c_{T0}} \rho_{n-1}(\xi) \rho_0(\bar{c}_T, \xi, \bar{c}_{ж,n}, \bar{\tau}_n) d\xi \quad (1.133)$$

где  $c_T^* (\bar{c}_{жn}) \leq \bar{c}_T \leq c_{T0}$  и  $\rho_n(\bar{c}_T)$  зависит от средних концентраций жидкости, средних значений времени пребывания материала во всех  $n$  секциях идеального смешения и начальной концентрации целевого компонента на входе в первую секцию.

Примеры использования полученных зависимостей будут приведены в последующих главах при анализе конкретных процессов.

## 1.6. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ МНОГОСЕКЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Анализ математических моделей с помощью ЭВМ позволяет рассчитывать большое количество возможных вариантов проведения процессов и выбирать из них наилучшие [40—42]. Так, можно решить задачу о достижении заданной степени отработки твердой фазы при минимальном значении суммарного объема аппаратов или отыскивать такое соотношение объемов заданного числа аппаратов, которое обеспечит наибольшую степень отработки исходного материала на выходе из системы [37].

К задаче оптимального проектирования относится также выбор числа ступеней аппарата, в которых необходимо достигнуть заданной степени отработки материала. Выбор экономически обоснованного аппаратурного оформления для каждого конкретного процесса должен проводиться на основе математического описания процесса методами оптимального проектирования.

Общая задача оптимизации технологического процесса включает не только выбор числа ступеней той или иной схемы взаимодействия материальных потоков. Степень конечной отработки фаз при проведении массообменных процессов зависит от многих технологических факторов, как правило, сложно взаимосвязанных. Оптимизация состоит обычно в отыскании такой комбинации

независимых технологических параметров, которая обеспечивает максимально возможное значение некоторого критерия оптимальности.

Наиболее общее понятие критерия оптимальности помимо технологических параметров должно включать также факторы, трудно поддающиеся математической формулировке (степень потребности в данном продукте, не отраженную в его цене, вопросы техники безопасности, условия труда и т. д.). Выбор и математическая формулировка критерия оптимальности является наиболее ответственной задачей оптимального проектирования, которая в каждом конкретном случае должна решаться на основе не только технологических, но и экономических особенностей процесса.

Критерий оптимальности может быть сформулирован в таком виде, что оптимальным вариантом является не максимальное, а минимальное значение критерия. Например, если производительность проектируемой установки задана и не может быть изменена, то оптимизация может сводиться к поиску такого сочетания независимых параметров, при котором величина приведенных затрат на единицу продукции будет иметь минимальное значение.

Обычно оптимизируются различные варианты относительного движения потоков (прямо- и противоток, схемы с рециркуляцией потоков). Оптимизация каждого из вариантов заключается в решении математической задачи поиска экстремального значения сформулированного для данного процесса критерия оптимальности в заданном диапазоне изменения независимых параметров, влияющих на величину критерия. Область возможных значений оптимизируемых параметров должна быть определена таким образом, чтобы не могли получиться результаты, лишённые физического смысла. Так, многие параметры не могут быть отрицательными, концентрации компонентов не должны превышать некоторых предельных для данной системы значений, температуры не должны быть выше тех, при которых могут происходить нежелательные побочные эффекты и т. д.

Процедура поиска экстремума функции многих переменных является чисто математической задачей, для решения которой на ЭВМ имеются хорошо разработанные методы [43, 44].

Окончательным этапом оптимизации технологического процесса является выбор наилучшего варианта из числа автономно оптимизированных. При этом могут приниматься в расчет те факторы, которые не могли быть введены в состав критерия оптимальности.

## 1.7. МАСШТАБИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

В настоящее время для химической промышленности, как и для других отраслей народного хозяйства, характерен переход к созданию агрегатов большей единичной мощности, что, как правило, предполагает увеличение размеров соответствующей аппаратуры. В связи с этим становятся все более актуальными вопросы надежности моделирования массообменных процессов при использовании

результатов лабораторных исследований для расчетов крупномасштабной аппаратуры.

Результаты, полученные при эксплуатации промышленных установок, показывают, что эффективность массообменных процессов в аппаратах больших размеров часто значительно уступает эффективности, которая была получена при изучении процесса в установке меньшего размера. Снижение эффективности имеет место даже в тех случаях, когда обычно используемые в теории подобия определяющие критерии для модели и аппарата промышленного размера одинаковы.

Анализ эффекта масштабного перехода [45, 46] показывает, что основной причиной, вызывающей снижение эффективности массопереноса в аппаратах больших размеров, является неравномерность распределения потока текучей фазы по поперечному сечению аппарата промышленного масштаба. Вероятность локальных отклонений скорости потока от среднего значения повышается по мере увеличения площади поперечного сечения аппарата. Возможности поперечного перемешивания и выравнивания скорости потока с возрастанием диаметра аппарата уменьшаются.

Неравномерность распределения потоков приводит к локальному снижению величины движущей силы массообменного процесса, неравномерности распределения концентрации по сечению аппарата и уменьшению средней эффективности работы аппарата. Действительно, если значительная часть сплошной фазы проходит через дисперсную среду со скоростью, существенно превышающей среднюю, то из-за малого времени контакта эта часть внесет весьма малый вклад в среднюю степень массообменной обработки. Такой проскок практически неотработанного потока (байпасирование) не компенсируется некоторой избыточностью обработки второй доли, имеющей время контакта больше его среднего значения.

Неравномерность распределения потока по поперечному сечению аппарата может стать особенно значительной при такой организации процесса взаимодействия сплошной и дисперсной фаз, когда концентрация твердой фазы, а следовательно, и ее удельная массообменная поверхность являются функцией локальной скорости сплошной среды. Так, в псевдооживленном слое большого диаметра могут образовываться каналы, по которым псевдооживленный агент проходит с большой скоростью, причем концентрация дисперсной фазы в этих каналах ничтожно мала. Поэтому газ, прорывающийся по таким каналам через псевдооживленный слой, практически не успевает контактировать с твердыми частицами. То же можно сказать и о части псевдооживляющего агента, проходящего через слой в виде газовых пузырей. Внутренняя структура псевдооживленного слоя может оказать существенное влияние на характер распределения дисперсного материала по времени пребывания и, следовательно, по степени отработки. Таким образом, критерии подобия, содержащие средние значения скоростей потоков, не в состоянии учесть локальную неравномер-

ность распределения количества сплошной фазы по поперечному сечению аппарата и, следовательно, не могут достаточно полно моделировать массообменный процесс при переходе от аппаратов малых размеров к большим. Полное воспроизведение масштабного эффекта в лабораторных условиях, т. е. на малых моделях, оказывается невозможным, и для решения этой проблемы необходимо исследовать структуру реальных потоков на промышленных аппаратах.

Контроль равномерности распределения потоков может проводиться методом импульсного введения трассера. Смещение максимума кривой  $\rho(\tau)$  в сторону малого времени пребывания по отношению к величине среднего расходного времени пребывания данной фазы в аппарате означает наличие проскока части потока, а растянутый характер кривой  $\rho(\tau)$  — существование застойных зон.

Еще одной причиной масштабного эффекта может оказаться изменение коэффициента продольного турбулентного перемешивания, что имеет место в случае таких конструкций массообменных аппаратов, в которых при увеличении общих размеров пропорционально возрастают и размеры каких-либо внутренних элементов. Например, в аппаратах с мешалками расстояние между перегородками, определяющее масштаб пульсации, повышается при увеличении диаметра аппарата.

Снижение эффективности процесса массообмена связано в основном с гидравлическими причинами. Количественное изучение этого явления и отработку соответствующих конструктивных элементов можно проводить с помощью постановки гидравлических опытов на аппаратах промышленных размеров [46].

Структуру потоков можно исследовать либо непосредственными измерениями полей скоростей взаимодействующих фаз, либо путем определения кривой плотности распределения каждой фазы по времени пребывания. Первый способ дает полную информацию о макроструктуре потоков, но весьма труден в практической реализации. Кроме того, измерение локальных скоростей все же не дает информации о турбулентном перемешивании фаз. Получение кривой отклика осуществляется значительно проще и содержит суммарную информацию как о неравномерности потока по сечению, так и об интенсивности всех видов перемешивания. Обработка кривых  $\rho(\tau)$  в рамках диффузионной или каких-либо более сложных многопараметрических моделей дает возможность вычислить эффективный коэффициент диффузии или иные параметры.

Анализ, проведенный на основе диффузионной модели и модели каналаобразования в основном для процессов массопереноса в системах с текучими средами [46], показал, что отрицательный эффект масштабного перехода от малых моделей к большим аппаратам может быть уменьшен продольным секционированием аппарата, увеличением средней скорости движения фаз и интенсификацией поперечного перемешивания. Секционирование уменьшает длину возможных каналов, по которым происходит проскок сплош-

ной фазы. Повышение нагрузок аппарата по потоку и поперечное перемешивание снижают относительную неравномерность по сечению. Экспериментальные результаты для систем жидкость — жидкость и жидкость — газ (пар) подтвердили выводы этого анализа. Следует полагать, что подобные выводы будут справедливы и для массообменных процессов в системах с твердой фазой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Прандтль Л. Гидроаэромеханика. Пер. с нем. М., ИЛ, 1951, 575 с.
2. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. Пер. с нем. М., «Наука», 1974, 711 с.
3. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1970, 904 с.
4. Беннет К. О., Майерс Дж. Е. Гидродинамика, теплообмен и массообмен. Пер. с англ. М., «Наука», 1966, 726 с. — 5. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М., «Наука», 1966, 724 с. — 6. Гухман А. А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло- и массообмена. М., «Высшая школа», 1967, 303 с. — 7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1973, 752 с. — 8. Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.—Л., Гостехиздат, 1947, 244 с. — 9. Лыков А. В. Теплообмен. Справочник. М., «Энергия», 1972, 560 с. — 10. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967, 600 с.
11. Карлслюу Х. С., Эгер Д. К. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М., «Наука», 1964, 587 с. — 12. Шорин С. Н. Теплопередача. М., «Высшая школа», 1964, 490 с. — 13. Хоблер Т. Теплопередача и теплообменники. Пер. с польск. Л., Госхимиздат, 1961, 820 с. — 14. Кришер О. Научные основы техники сушки. Пер. с нем. М., ИЛ, 1961, 540 с. — 15. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., Изд. АН СССР, 1962, 252 с. — 16. Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Львов, Изд. Львовского университета, 1970, 186 с. — 17. Лыков А. В. Теория сушки. М.—Л., Госэнергоиздат, 1950, 325 с. — 18. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., Госэнергоиздат, 1954, 296 с. — 19. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М., Гостехиздат, 1954, 444 с. — 20. Barrer R. M. The Structure and Properties of Porous Materials. London, Colston papers, 1958, 170 p.
21. Carman P. C. Flow of Gases through Media. London, 1956, 159 p. — 22. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956, 348 p. — 23. Кондратьев Г. М. Регулярный тепловой режим. М., Гостехиздат, 1954, 408 с. — 24. Горбис З. Р. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. М., «Энергия», 1970, 423 с. — 25. Гениев Г. А. Вопросы динамики сыпучей среды. М., Госэнергоиздат, 1958, 122 с. — 26. Азров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим слоем. Л., «Химия», 1968, 510 с. — 27. Левенциль О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ. М., «Химия», 1969, 621 с. — 28. Гельперин Н. И., Айштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдооживления. М., «Химия», 1967, 664 с. — 29. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л., «Химия», 1968, 360 с. — 30. Псевдооживление. Под ред. И. Дэвидсона и Д. Харрисона. Пер. с англ. М., «Химия», 1974, 728 с.
31. Беранек Я., Сокол Д. Техника псевдооживления. Пер. с чешск. М., Гос-топтехиздат, 1962, 160 с. — 32. Забродский С. С. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном кипящем слое. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963, 488 с. — 33. Николаев Г. И., Романков П. Г., Митев Д. Т. и др. Депонировано в ВИНТИ АН СССР, № 128—74. — 34. Митев Д. Т., Романков П. Г., Рашковская Н. Б. и др. ТОХТ, № 1, т. 2, № 4, с. 587—594. — 35. Горошко В. Д., Розенбаум Р. Б., Тодес О. М. Изв. вузов. Нефть и газ, 1958, № 1, с. 125—130. — 36. Таганов И. Н., дес О. М. Изв. вузов. Нефть и газ, 1967, т. 1, № 5, с. 661—666. — 37. Вик-Малхасян Л. Г., Романков П. Г. ТОХТ, 1967, т. 1, № 5, с. 661—666. — 38. Фролов В. Ф., Романков П. Г.

ЖПХ, 1962, т. 35, № 1, с. 80—89. — 39. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ЖПХ, 1971, т. 44, № 8, с. 1797—1803. — 40. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., «Химия», 1971. 496 с.

41. Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. М., «Химия», 1969. 564 с. — 42. Кафаров В. В., Петров В. Л., Мешалкин В. П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М., «Химия», 1974. 344 с. — 43. Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. 238 с. — 44. Островский Г. М., Волин Ю. М. Методы оптимизации химических реакторов. М., «Химия», 1967. 248 с. — 45. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М., Атомиздат, 1960. 438 с. — 46. Розен А. М., Крылов В. С. В кн.: Тепло- и массоперенос. Т. 4. Минск, 1972, с. 180—191.

## 2.1. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Растворение твердых веществ в жидких растворителях — один из распространенных процессов химической технологии. Чаще всего растворение проводится с целью получения концентрированного раствора данного вещества.

При взаимодействии растворителя с чистым индивидуальным веществом процесс растворения обычно происходит на наружной поверхности частиц. Действительно, если структура растворяющегося вещества однородна, а его поверхность взаимодействия с растворителем равнодоступна, то скорость растворения на всех участках поверхности одинакова. В случаях неоднородной структуры растворяющегося вещества процесс растворения может привести к значительной деформации поверхности растворения (рис. 2.1).

Процесс с участием полностью растворимых веществ называют растворением в отличие от процессов извлечения (экстрагирования) целевого компонента, содержащегося внутри нерастворимого твердого вещества.

Кинетика переноса целевого компонента из частиц твердой фазы в сплошную фазу жидкого растворителя в процессах растворения и извлечения может быть существенно различной. Так, при растворении чистого вещества скорость процесса может определяться следующими последовательными стадиями: диффузионным подводом вещества растворителя к поверхности взаимодействия, процессом перехода вещества из твердой фазы в растворенное состояние у поверхности и диффузионным отводом растворенного компонента от поверхности взаимодействия в основную массу раствора. В общем случае наблюдаемая скорость растворения зависит от суммарного сопротивления всех стадий процессу переноса целевого компонента. Возможны такие условия проведения процессов растворения, при которых одно из сопротивлений оказывается значительно превосходящим другие.

В зависимости от преобладающей роли того или иного сопротивления изменяется соотношение концентраций компонентов в непосредственной близости от поверхности растворения.

Когда лимитирующей является стадия диффузионного отвода растворенного вещества от поверхности растворения (рис. 2.2, а), собственно процесс растворения твердой фазы происходит достаточно быстро и концентрация целевого компонента на поверхности



равна концентрации насыщения  $c^*$ . Скорость растворения при этом определяется интенсивностью внешней массоотдачи целевого компонента:

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta F (c^* - c_{ж}) \quad (2.1)$$

где  $M$  — масса растворяемой твердой фазы;  $\tau$  — время;  $\beta$  — коэффициент массоотдачи;  $F$  — поверхность растворяемой твердой фазы;  $c_{ж}$  — концентрация растворенного вещества в основной массе раствора.

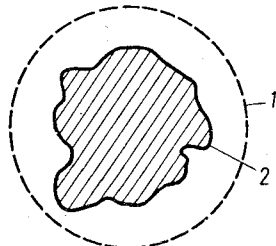


Рис. 2.1. Схема растворения неоднородной частицы:

1 — первоначальная форма частицы; 2 — нерастворившееся твердое вещество.

Если лимитирующая стадия — взаимодействие растворителя с твердой фазой, а скорость подвода растворителя к поверхности реакции достаточно велика, то интенсивность растворения записывается как скорость химической реакции по концентрации растворителя  $c_p$ :

$$-\frac{dM}{d\tau} = k F c_p^m \quad (2.2)$$

где  $m$  — порядок реакции;  $k$  — константа скорости реакции.

В том случае, когда лимитирующей стадией является подвод растворителя к поверхности, при достаточно большой скорости

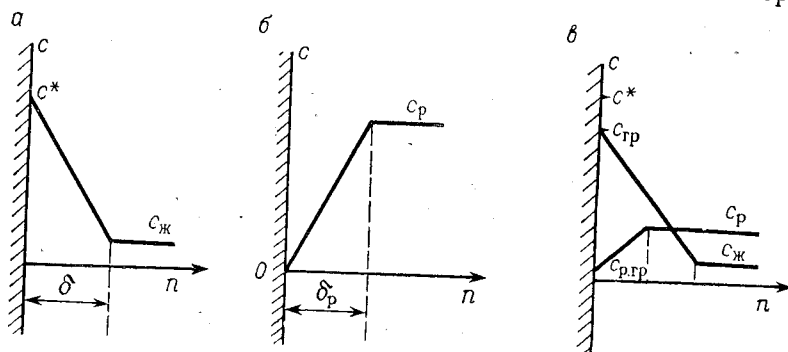


Рис. 2.2. Распределение концентрации вблизи поверхности растворения при различных соотношениях кинетических сопротивлений процессу массопереноса:

а — процесс лимитируется отводом растворенного вещества; б — процесс лимитируется подводом растворителя; в — одинаковый порядок диффузионных и кинетических сопротивлений.

реакции концентрация растворителя на поверхности равна нулю (рис. 2.2, б), движущая разность концентрации равна  $c_p$ , а скорость растворения

$$-\frac{dM}{d\tau} = a\beta_p F c_p$$

Здесь  $\beta_p$  — коэффициент массоотдачи растворителя;  $a$  — стехиометрический коэффициент реакции.

Характер изменения концентрации растворяемого компонента в случае одинакового порядка диффузионных и кинетического сопротивлений представлен на рис. 2.2, в, где концентрация целевого компонента на поверхности растворения  $c_{гр}$  ниже значения, соответствующего насыщению, а концентрация реагента на поверхности  $c_{р.гр}$  меньше его концентрации в основном потоке. Значения  $c_{гр}$  и  $c_{р.гр}$  могут быть определены из равенства скорости процесса перехода вещества из твердого состояния в раствор и скоростей диффузионного переноса растворителя и целевого компонента:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k F c_{р.гр}^m = a\beta_p F (c_p - c_{р.гр}) = \beta F (c_{гр} - c_{ж}) \quad (2.3)$$

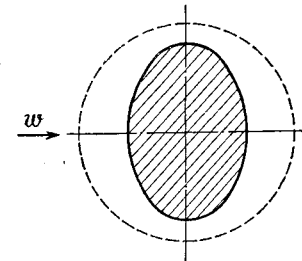


Рис. 2.3. Неравномерное растворение неподвижной сферической частицы в потоке растворителя.

В общем случае коэффициенты массоотдачи  $\beta$  и  $\beta_p$  не одинаковы, следовательно, различны и приведенные толщины пограничных слоев ( $\delta$  и  $\delta_p$ ) у поверхности растворения.

Интенсивность массоотдачи зависит в основном от гидродинамической обстановки вблизи твердой поверхности и диффузионных свойств окружающей среды (см. раздел 1.2). Неравномерность коэффициента массоотдачи по поверхности частицы иллюстрируется рис. 2.3. Однако в дальнейшем во всех расчетах будет приниматься среднее значение коэффициента массоотдачи по поверхности частиц.

Специфической особенностью кинетики растворения чистого вещества является уменьшение размера частиц, что приводит к изменению коэффициента массоотдачи в процессе растворения. Это следует из зависимости критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса:

$$Nu = f(Re) \quad (2.4)$$

Явный вид соотношения (2.4) зависит от режима обтекания тела, т. е. от величины  $Re$ . Трудность анализа состоит в том, что в процессе растворения частицы характер ее обтекания, а следовательно, и явный вид зависимости (2.4) могут изменяться.

### Кинетика растворения одиночной частицы

Рассмотрим случай кинетики растворения, зависящей от скорости химического взаимодействия при постоянных значениях концентрации растворителя и температуры окружающей среды. Уравнение (2.2) можно записать относительно радиуса частицы:

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{k}{\rho_r} c_p^m \quad (2.5)$$

Интегрирование уравнения (2.5) при постоянных  $c_p$ ,  $T$  и начальном радиусе  $r_0$  приводит к линейной зависимости текущего радиуса  $r$  растворяющейся частицы от времени:

$$r = r_0 - \frac{k}{\rho_T} c_p^m \tau \quad (2.6)$$

Время полного растворения находится из соотношения (2.6) при  $r = 0$ :

$$\tau_m = \frac{r_0 \rho_T}{k c_p^m} \quad (2.7)$$

Доля нерастворившегося вещества (степень растворения, степень отработки) определится кубом отношения текущего и начального радиусов:  $\gamma = (r/r_0)^3$ . Тогда с учетом уравнения (2.6) будем иметь

$$\gamma(\tau) = \left(1 - \frac{k c_p^m}{\rho_T r_0} \tau\right)^3 \quad (2.8)$$

или через время полного растворения:

$$\gamma(\theta) = (1 - \theta)^3 \quad (2.9)$$

где  $\theta = \tau/\tau_m$ .

В большинстве случаев промышленного растворения лимитирующей стадией является диффузионный отвод растворяющегося вещества от поверхности растворения в основную массу жидкого растворителя. Скорость растворения при этом определяется интенсивностью внешней массоотдачи.

В общем случае в процессе растворения сферической частицы режим обтекания изменяется. В уравнении (2.1) переменные разделяются при любой зависимости  $\beta(r)$ :

$$-\rho_T \frac{dr}{\beta(r)} = \Delta c d\tau \quad (2.10)$$

где  $\Delta c = c^* - c$ .

Интегрирование уравнения (2.10) от начального до текущего значения радиуса дает связь между временем растворения  $\tau$  и радиусом частицы:

$$\int_r^{r_0} \frac{dr}{\beta(r)} = \frac{\Delta c}{\rho_T} \tau \quad (2.11)$$

Интегрирование по радиусу должно проводиться по отдельным интервалам в соответствии с разными режимами обтекания частицы. Выполнение интегрирования зависит от конкретного вида используемого критериального соотношения.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда начальный размер частицы и скорость ее обтекания  $\omega$  достаточно малы и выполняется условие  $Re = \omega \cdot 2r_0/\nu < 0,2$ . При этом можно принять  $Nu = 2$  и

$$\beta = 2 \frac{D}{d} = \frac{D}{r} \quad (2.12)$$

где  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $d$  и  $r$  — текущие значения диаметра и радиуса растворяющейся частицы.

Для сферической частицы, не изменяющей формы в процессе растворения, имеем  $M = \rho_T \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$  и  $F = 4\pi r^2$ . После подстановки  $M$ ,  $F$  и  $\beta$  в уравнение (2.1) получим:

$$-\rho_T \frac{dr}{d\tau} = \frac{D}{r} \Delta c \quad (2.13)$$

Интегрирование уравнения (2.13) при начальном условии  $r|_{\tau=0} = r_0$  дает:

$$r = \sqrt{r_0^2 - 2 \frac{D \Delta c}{\rho_T} \tau} \quad (2.14)$$

Время полного растворения:

$$\tau_m = \frac{\rho_T r_0^2}{2D \Delta c} \quad (2.15)$$

Соотношение (2.14) можно записать через время полного растворения

$$\frac{r}{r_0} = \sqrt{1 - \frac{\tau}{\tau_m}} \quad (2.16)$$

или относительно текущей массы частицы:

$$\frac{M}{M_0} = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_m}\right)^{3/2} \quad (2.17)$$

При  $Re > 0,2$  для вычисления коэффициента массоотдачи можно воспользоваться следующей зависимостью [1]:

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{0,5} \quad (2.18)$$

Подстановка  $\beta$  из уравнения (2.18) в равенство (2.11) и интегрирование дают:

$$r = \frac{2\rho_T}{D \Delta c K^4} \left[ \frac{(1 + KZ)^3}{3} - \frac{3}{2} (1 + KZ)^2 + 3(1 + KZ) - \ln(1 + KZ) \right] \frac{\sqrt{r_0}}{\sqrt{r}} \quad (2.19)$$

где  $K = 0,3 \sqrt{2\omega/\nu}$ .

В тех случаях, когда  $Re > 500$ , с достаточной точностью можно полагать

$$\beta = K_1/\sqrt{r} \quad (2.20)$$

После подстановки  $\beta$  в равенство (2.11) и интегрирования получим:

$$\tau = \frac{2\rho_T}{3\Delta c K_1} (r_0^{3/2} - r^{3/2}) \quad (2.21)$$

Здесь  $K_1 = 0,4D Pr^{1/2} \sqrt{2\omega/\nu}$ .

Отметим, что скорость обтекания частицы полагалась постоянной, не зависящей от уменьшающегося значения  $d$  в процессе растворения, что справедливо для обтекания неподвижной частицы.

## Массовое растворение

До сих пор рассматривались процессы растворения одиночной частицы в окружающей ее среде растворителя с постоянной концентрацией  $c = \text{const}$ <sup>1</sup>. В промышленной практике такой случай будет соответствовать непрерывнодействующему аппарату с полным перемешиванием растворяющихся твердых частиц. Во всех остальных случаях концентрация целевого компонента в растворителе около каждой растворяющейся частицы изменяется во времени.

**Периодический процесс при полном перемешивании, прямо- и противоток.** В периодическом процессе частица растворяется при увеличивающейся концентрации целевого компонента в жидкости, а при организации непрерывного растворения в режиме прямо- или

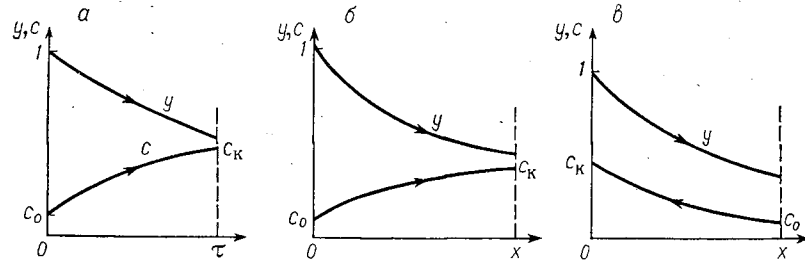


Рис. 2.4. Схемы изменения относительного радиуса частицы  $y = r/r_0$  и концентрации целевого компонента в жидкой фазе  $c$  в периодическом процессе при полном перемешивании (а), прямо- (б) и противотоке (в).

противотока каждая частица по мере продвижения вдоль аппарата взаимодействует с раствором, концентрация в котором монотонно изменяется (рис. 2.4).

Связь между количеством растворимого вещества в дисперсной и сплошной фазах определяется материальным балансом. Для периодического процесса (рис. 2.4, а) с интенсивным перемешиванием обеих фаз количество растворившегося вещества повышает концентрацию в жидкой фазе:

$$N \frac{4\pi}{3} (r_0^3 - r^3) \rho_r = V (c - c_0) \quad (2.22)$$

где  $N$  — количество сферических частиц начального радиуса  $r_0$ ;  $V$  — объем чистого растворителя.

После деления и умножения левой части уравнения (2.22) на  $r_0^3$  имеем:

$$\kappa (1 - y^3) = c - c_0 \quad (2.23)$$

где  $\kappa = M_0/V$ ,  $M_0 = N \cdot \frac{4}{3} r_0^3 \rho_r$  — масса твердой фазы в начале растворения;  $y = r/r_0$  — текущее значение относительного радиуса частиц.

<sup>1</sup> До раздела 2.2 концентрация растворенного вещества в жидкости записывается без индекса «ж».

Установим соотношения материального баланса для непрерывных процессов растворения при отсутствии продольного перемешивания обеих фаз и постоянства скоростей фаз в поперечном направлении. Составляя баланс по растворяющемуся веществу для части аппарата, заключенной между начальным ( $x = 0$ ) и произвольным ( $x$ ) сечениями, получаем соответственно для прямотока (рис. 2.4, б) и противотока (рис. 2.4, в):

$$\left. \begin{aligned} \kappa (1 - y^3) &= c - c_0 \\ \kappa (1 - y^3) &= c - c_k \end{aligned} \right\} \quad (2.24)$$

Уравнения (2.23), (2.24) можно записать в виде одного соотношения:

$$\kappa (1 - y^3) = c - c_m \quad (2.25)$$

где для периодического процесса и прямотока вновь следует считать  $\kappa > 0$  и  $c_m = c_0$ , а для противотока  $\kappa < 0$  и  $c_m = c_k$ .

Рассмотрим кинетику растворения монодисперсного сферического материала в периодическом режиме. В отличие от растворения одиночной частицы здесь концентрация растворителя увеличивается по мере растворения твердой фазы согласно уравнению (2.23). Модель процесса после перехода к относительному радиусу запишется следующим образом:

$$-\frac{dy}{d\tau} = \frac{\beta(y)}{\rho_r r_0} (c^* - c); \quad \kappa (1 - y^3) = c - c_0; \quad y|_{\tau=0} = 1 \quad (2.26)$$

После подстановки  $c$  из второго уравнения (2.26) в первое, разделения переменных и интегрирования с учетом начального условия, получим:

$$\int_y^1 \frac{dy}{\beta(y) [\Delta c - \kappa (1 - y^3)]} = \frac{\tau}{\rho_r r_0} \quad (2.27)$$

где  $\Delta c = c^* - c_0$ .

Для сложной зависимости  $\beta(y)$  интеграл в уравнении (2.27) может быть определен любым приближенным методом как функция нижнего предела. При простой зависимости  $\beta(y)$  этот интеграл может быть вычислен аналитически. Пусть  $Nu = 2$  и  $\beta(y) = D/r_0 y$ , тогда уравнение (2.27) примет вид:

$$\int_y^1 \frac{y dy}{\frac{\Delta c}{\kappa} - 1 + y^3} = \frac{D\kappa}{\rho_r r_0^2} \tau \quad (2.28)$$

Возможны два случая:  $\Delta c/\kappa = V(c^* - c_0)/M_0 < 1$ , когда исходной массы растворяемого твердого вещества  $M_0$  достаточно для достижения равновесного значения концентрации  $c^*$ , и  $\Delta c/\kappa > 1$ , когда растворитель за конечное время достигает предельной концентрации  $c_{\text{макс}}$ , которая меньше  $c^*$ .

Вычисление интеграла в уравнении (2.28) при  $\Delta c/\kappa < 1$  приводит к следующему результату [2]:

$$F(y) - F(1) = \frac{\kappa D}{\rho_1 r_0^2} \tau \quad (2.29)$$

где

$$F(y) = \frac{1}{6a_1} \ln \frac{a_1^2 + a_1 y + y^2}{(a_1 - y)^2} - \frac{1}{\sqrt{3} a_1} \operatorname{arctg} \frac{2y + a_1}{\sqrt{3} a_1}; \quad a_1 = \left(1 - \frac{\Delta c}{\kappa}\right)^{1/2}$$

Минимальный размер частиц твердой фазы определяется из материального баланса (2.22) и условия  $c = c^*$ :

$$y_{\min} = \left(1 - \frac{\Delta c}{\kappa}\right)^{1/2}$$

Время достижения равновесной концентрации бесконечно велико. Когда количества твердого вещества недостаточно, чтобы насытить объем  $V$  растворителя ( $\Delta c/\kappa > 1$ ), интегрирование в кинетическом уравнении (2.28) дает:

$$F_1(1) - F_1(y) = \frac{\kappa D}{\rho_T r_0^2} \tau \quad (2.30)$$

где

$$F_1(y) = \frac{1}{6a_1} \ln \frac{a_1^2 - a_1 y + y^2}{(a_1 + y)^2} + \frac{1}{\sqrt{3} a_1} \operatorname{arctg} \frac{2y - a_1}{\sqrt{3} a_1}; \quad a_1 = \left(\frac{\Delta c}{\kappa} - 1\right)^{1/2}$$

Предельная концентрация целевого компонента в растворителе определяется из баланса (2.23) при условии полного растворения частиц твердой фазы ( $y = 0$ ):  $c_{\max} = c_0 + M_0/V$ . Время достижения концентрации  $c_{\max}$  является конечной величиной и находится из соотношения (2.30) при  $y = 0$ :

$$\tau_m = \frac{\rho_T r_0^2}{\kappa D} [F_1(1) - F_1(0)]$$

Если процесс растворения крупных частиц происходит до насыщения растворителя и заканчивается при размере частиц  $r_{\min}$ , обеспечивающим достаточно большое значение критерия  $Re_{\min} = \omega \cdot 2r_{\min}/v$ , чтобы можно было пренебречь первым постоянным слагаемым формулы (2.18), то в уравнение (2.27) подставляется

$$\beta(y) = 0,3D \sqrt{2 \frac{\omega}{r_0 v y}} = \frac{K_2}{\sqrt{y}}$$

после чего его можно привести к виду [2]:

$$\frac{2}{3} \int_y^1 \frac{d(y^{1/2})}{(y^{1/2})^2 - \left(\sqrt{1 - \frac{\Delta c}{\kappa}}\right)^2} = K_2 \frac{\kappa}{\rho_T r_0} \tau$$

Интегрирование дает следующий результат:

$$\operatorname{Arcth} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\Delta c}{\kappa}}} - \operatorname{Arcth} \frac{y^{1/2}}{\sqrt{1 - \frac{\Delta c}{\kappa}}} = \frac{3}{2} \sqrt{1 - \frac{\Delta c}{\kappa}} K_2 \frac{\kappa}{\rho_T r_0} \tau \quad (2.31)$$

Условие существования второго члена левой части уравнения (2.31) выполняется автоматически, поскольку, согласно материальному балансу, решение (2.31) справедливо только при  $y > y_{\min} = \left(1 - \frac{\Delta c}{\kappa}\right)^{1/2}$ .

Использование в уравнении (2.27) коэффициента массоотдачи, вычисленного по простейшей двучленной формуле (2.18), приводит к очень громоздким окончательным выражениям.

Рассмотрим теперь непрерывный процесс растворения при прямо- и противотоке. Если частицы не изменяют сферической формы и перемещаются плотным слоем постоянной порозности ( $\varepsilon = \text{const}$ ), то линейная скорость движения дисперсного растворяющегося материала будет уменьшаться по ходу его движения. Действительно, скорость движения материала  $v$  определяется уравнением расхода:

$$v = \frac{V}{(1 - \varepsilon) S}$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения аппарата;  $V$  — объемный расход материала, вычисляемый через начальную массовую загрузку твердой фазы  $M_0$ :

$$V = \frac{M_0}{\rho_T} \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{M_0}{\rho_T} y^3$$

Таким образом, имеем связь скорости движения материала и относительного размера растворяющихся частиц:

$$v = \frac{M_0 y^3}{\rho_T (1 - \varepsilon) S} \quad (2.32)$$

Найдем изменение размера частицы при ее движении вдоль аппарата. Для этого в кинетическом уравнении растворения сферической частицы (2.26) следует от текущего времени  $\tau$  перейти к координате  $x$ :  $d\tau = dx/v$ . Тогда будем иметь математическую модель процесса растворения при прямо- и противотоке в виде следующего уравнения:

$$\int_y^1 \frac{y^3 dy}{\beta(y) [c^* - c_m - \kappa(1 - y^3)]} = \frac{(1 - \varepsilon) S}{M_0 r_0} x \quad (2.33)$$

Если в качестве примера вновь использовать зависимость  $\beta = K_2/\sqrt{y}$ , справедливую при  $Re > 500$ , то подстановка ее в уравнение (2.33) и интегрирование дают:

для прямотока ( $\kappa > 0$  и  $c_m = c_0$ )

$$1 - y^{3/2} + a \left( \operatorname{Arcth} \frac{y^{3/2}}{a} - \operatorname{Arcth} \frac{1}{a} \right) = \frac{3K_2(1-\varepsilon)}{2M_0r_0} S_{xx} \quad (2.34)$$

для противотока ( $\kappa < 0$  и  $c_m = c_K$ )

$$\frac{3K_2}{2} \kappa \frac{1-\varepsilon}{M_0r_0} S_x = y^{3/2} - 1 + a \left[ \operatorname{Arcth} \frac{1}{a} - \operatorname{Arcth} \frac{y^{3/2}}{a} \right] \quad (2.35)$$

где  $a = \sqrt{1 - \frac{\Delta c}{\kappa}}$ .

Анализ периодического растворения монодисперсных частиц в неподвижном слое существенно осложняется уменьшением объема твердой фазы и соответствующим уменьшением общей высоты слоя по мере развития процесса во времени. Растворение материала, находящегося около места ввода свежего растворителя, происходит быстрее, и в некоторый момент нижний слой частиц растворится полностью, после чего характер оседания верхней границы слоя изменится. В литературе имеется решение существенно идеализированной задачи о растворении монодисперсных сферических включений в недеформируемую пористую массу инертного материала, через который фильтруется растворитель [2].

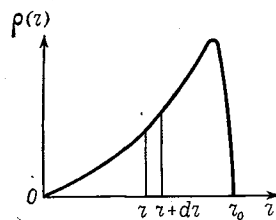


Рис. 2.5. Плотность распределения частиц материала по размерам.

**Непрерывный процесс при полном перемешивании.** Рассмотрим процесс непрерывного растворения монодисперсного материала в аппарате при полном перемешивании как твердой, так и жидкой фаз, когда концентрация целевого компонента в растворителе постоянна не только по объему аппарата, но и во времени. Частицы растворяющегося материала также равномерно распределены по всему объему.

Вследствие неравномерности времени пребывания отдельных растворяющихся частиц их размеры на выходе из аппарата полного перемешивания оказываются неодинаковыми (рис. 2.5). Составляя баланс для элементарной порции твердой фазы, имеющей размеры частиц в пределах  $r - (r + dr)$ , методом, аналогичным изложенному в гл. I, может быть получена следующая функция плотности распределения дисперсного материала по размерам частиц:

$$\rho(r) = \frac{\exp\left(\frac{1}{\tau} \int \frac{dr}{\lambda}\right)}{\lambda \int_0^{r_0} \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{1}{\tau} \int \frac{dr}{\lambda}\right) dr} \quad (2.36)$$

где в отличие от соотношения (1.128) кинетика растворения отдельной сферической частицы описывается уравнением  $\lambda = -dr/d\tau$ .

Плотность распределения  $\rho(r)$  позволяет вычислять любые характеристики полидисперсной смеси твердых частиц, образующейся в результате растворения: среднее значение размера, дисперсия отклонения от среднего и другие статистические характеристики.

Линейная скорость растворения  $\lambda(r)$  зависит от величины движущей разности концентраций  $c^* - c$ . Величина концентрации целевого компонента в растворе  $c$ , с которым взаимодействует растворяющийся твердый продукт при полном перемешивании жидкой фазы, равна концентрации на выходе из аппарата  $c_K$ .

Материальный баланс по целевому компоненту для всего аппарата запишется следующим образом:

$$V_{ж}(c_K - c_0) = \rho_{\tau} V_0 \left[ 1 - \frac{1}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^3 \rho(r) dr \right] \quad (2.37)$$

где  $\int_0^{r_0} r^3 \rho(r) dr$  — среднее значение куба радиуса полидисперсного материала.

Таким образом, задача расчета аппаратов непрерывного действия с полным перемешиванием обеих фаз представляет собой анализ замкнутой системы уравнений (2.36), (2.37) и кинетического соотношения, определяющего связь скорости растворения частицы с текущим значением ее радиуса и концентрацией растворяющегося вещества в жидкости.

На явный вид плотности распределения  $\rho(r)$  влияет характер зависимости  $\lambda(r)$ . В качестве примера рассмотрим кинетику растворения достаточно мелких частиц, чтобы можно было принять для всего спектра размеров соотношение (2.13), в котором  $\Delta c = c^* - c_K$ . Тогда

$$\lambda = -\frac{dr}{d\tau} = \frac{D\Delta c}{\rho_{\tau}} \frac{1}{r} \quad (2.38)$$

Использование линейной скорости растворения вида (2.38) в выражении (2.36) приводит после вычисления интегралов к следующему явному виду плотности распределения частиц по размерам:

$$\rho(r) = \frac{\rho_{\tau} r \exp\left(\frac{\rho_{\tau} r^2}{2D\Delta c\tau}\right)}{D\Delta c\tau \left[ \exp\left(\frac{\rho_{\tau} r_0^2}{2D\Delta c\tau}\right) - 1 \right]}$$

Однако уже в этом простом случае вычисление среднего куба радиуса частиц в материальном балансе (2.37) требует приближенных методов. Помимо этого уравнение (2.37), как правило, оказывается трансцендентным относительно концентрации  $c_K$ .

### Растворение полидисперсного материала

В промышленной практике чаще подлежат растворению полидисперсные материалы. Пусть характер распределения исходного материала по размерам частиц определяется плотностью распределения  $\rho_0(r_0)$  — см. рис. 2.5, где  $r$  заменяется на начальный радиус  $r_0$ . Рассмотрим вначале растворение при постоянном значении концентрации в жидкости  $c = \text{const}$ . Из распределения  $\rho_0(r_0)$  выделим элементарную долю частиц  $\rho_0(r_0) dr_0$ , имеющих начальный размер в пределах от  $r_0$  до  $r_0 + dr_0$ . Текущий радиус частиц монодисперсного продукта определяется в общем случае соотношением (2.11), а для частного случая  $Nu = 2$  — уравнением (2.14). При этом текущее значение массы материала с начальным радиусом  $r_0$  определяется равенством (2.17), а время полного растворения — уравнением (2.15).

Элементарная масса доли  $\rho_0(r_0) dr_0$ :

$$dM = \rho_0(r_0) dr_0 M_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_m}\right)^{3/2}$$

где  $M_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ , а время  $\tau_m$ , согласно уравнению (2.15), зависит от начального радиуса  $r_0$ .

Полная масса всего полидисперсного продукта  $M_{\Pi}$  определится суммированием всех элементарных масс в пределах распределения материала по начальным размерам. Нижний предел интегрирования должен быть равен значению начального радиуса частиц, которые успевают раствориться к моменту времени  $\tau$ . Этот радиус определяется из соотношения (2.15) с заменой максимального времени растворения  $\tau_m$  на текущее время  $\tau$ .

Таким образом, решением задачи растворения сферического полидисперсного продукта при коэффициенте массоотдачи, определенном соотношением (2.12), оказывается следующая зависимость массы растворяющегося материала от времени:

$$M_{\Pi}(\tau) = \int_{r_0(\tau)}^{r_{0m}} \rho_0(r_0) \frac{4\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{2D\Delta c}{\rho_{\tau} r_0^2} \tau\right)^{3/2} dr_0 \quad (2.39)$$

Возможность вычисления интеграла в соотношении (2.39) и ему подобных в значительной степени зависит от конкретного вида распределения частиц исходного продукта по размерам  $\rho_0(r_0)$ . В общем случае возможно приближенное вычисление любым известным методом.

Зависимость  $\beta(r)$  общего вида приводит, как это обсуждалось выше, к соотношению (2.11), связывающему текущий радиус частицы, время ее растворения в среде с постоянной концентрацией и начальный радиус. Будем считать эту зависимость решенной относительно текущего радиуса  $r = r(\tau, r_0)$ . Масса монодисперсного

материала в любой момент растворения зависит от времени и начального размера частиц:

$$M(\tau, r_0) = \frac{4\pi}{3} r^3(\tau, r_0) \quad (2.40)$$

Соотношение (2.40) подставляется в равенство (2.39) вместо явной зависимости (2.17). Значение начального радиуса частиц, которые растворятся к моменту  $\tau$ , также определяется из уравнения (2.11) при  $r = 0$

$$\int_0^{r_0} \frac{dr}{\beta(r)} = \frac{\Delta c}{\rho_{\tau}} \tau \quad (2.41)$$

откуда после решения относительно текущего значения верхнего предела будем иметь в качестве нижнего предела интегрирования  $r_0(\tau)$ .

Окончательно получим:

$$M_{\Pi}(\tau) = \int_{r_0(\tau)}^{r_{0m}} \rho_0(r_0) M(\tau, r_0) dr_0 \quad (2.42)$$

Переход от случая  $c = \text{const}$  к общему решению задачи растворения полидисперсного продукта при периодическом процессе, прямо- или противотоке связан с весьма существенным усложнением. Основная трудность состоит здесь в том, что переменное значение концентрации компонента в жидкости ( $c$ ) при растворении полидисперсного материала зависит от степени растворения всех фракций твердой фазы. Действительно, уравнение материального баланса (2.25) для полидисперсного материала запишется следующим образом:

$$c = c_m + \kappa \left(1 - \frac{M_{\Pi}}{M_0}\right)$$

Здесь  $M_{\Pi}(\tau)$  связано с мгновенным состоянием всего полидисперсного материала. По этой причине при интегрировании кинетического уравнения (2.10), описывающего растворение частиц с начальным размером  $r_0$ , текущее значение массы полидисперсного материала  $M_{\Pi}(\tau)$  должно оставаться под знаком интегрирования по времени:

$$\rho_{\tau} \int_r^{r_0} \frac{dr}{\beta(r)} = \int_0^{\tau} \left[ c_m + \kappa \left(1 - \frac{M_{\Pi}}{M_0}\right) \right] d\tau \quad (2.43)$$

Вид функциональной зависимости  $M_{\Pi}(\tau)$  по-прежнему определяется соотношением (2.42), в котором масса монофракции соответствует уравнению (2.40):

$$M_{\Pi}(\tau) = \int_{r_0(\tau)}^{r_{0m}} \rho_0(r_0) \frac{4\pi}{3} r^3(\tau, r_0, M_{\Pi}) dr \quad (2.44)$$

Значение начального размера частиц исходного материала  $r_0(\tau)$ , которые полностью растворятся к моменту времени  $\tau$ , получается из соотношения (2.43) при нулевом нижнем пределе интегрирования по радиусу:

$$\rho_{\tau} \int_0^{r_0(\tau)} \frac{dr}{\beta(r)} = \int_0^{\tau} [c_m + \kappa \left(1 - \frac{M_{II}}{M_0}\right)] d\tau \quad (2.45)$$

Система интегральных уравнений (2.43) — (2.45) является замкнутой и должна определять неизвестные функции  $r(\tau, r_0)$ ,  $r_0(\tau)$  и  $M_{II}(\tau)$ . Однако решение такой системы оказывается сложным [2].

### Экспериментальная кинетика растворения

До сих пор рассматривались процессы растворения частиц правильной формы, что позволяло получать теоретические решения. Несомненная польза теоретических методов решения задач растворения состоит в следующем: 1) они не требуют проведения специальных экспериментов, ограничиваясь лишь использованием имеющихся в литературе данных по коэффициентам внешней массоотдачи; 2) позволяют выяснить некоторые общие закономерности растворения в реальных технологических процессах; 3) в сравнительно простых случаях приводят к получению удовлетворительных для практики результатов.

**Кинетическая функция.** Существуют факторы, препятствующие исчерпывающему теоретическому описанию процессов растворения реальных веществ. Так, отдельные частицы, имеющие даже одинаковый начальный размер, могут растворяться с неодинаковой скоростью вследствие некоторого различия их исходных свойств. Каждая частица также может растворяться с различной скоростью на отдельных участках поверхности из-за неравномерности обтекания (см. рис. 2.3) и неоднородности растворимого материала (см. рис. 2.1). Часто исходная форма частицы далека от сферической или иной геометрически правильной конфигурации.

В общем случае влияние последовательных кинетических сопротивлений сравнимо друг с другом, причем их относительное влияние на скорость в процессе растворения изменяется.

Экспериментальная кинетика растворения интегрально учитывает все возможные отклонения реального процесса от его схематизированных моделей. При получении экспериментальных кинетических данных по растворению масса исходного полидисперсного материала должна быть представительной по фракционному составу.

Наиболее естественной кинетической характеристикой является зависимость относительной доли растворяющегося вещества  $\gamma$  от времени растворения при постоянных концентрации  $c$ , температуре процесса  $t$  и гидродинамической обстановке в аппарате  $\Gamma$ :

$$\frac{M}{M_0} = \gamma(\tau, t, c, \Gamma) \quad (2.46)$$

Для удобства математических преобразований оказывается целесообразным ввести вместо текущего времени растворения  $\tau$  безразмерное время  $\theta = \tau/\tau_m$ , где  $\tau_m$  — время полного растворения материала. Таким образом, в качестве кинетической характеристики процесса растворения используется зависимость доли нерастворившегося вещества  $\gamma$  от безразмерного времени  $\theta$ . Зависимость  $\gamma(\theta)$  получила название кинетической функции [3].

Основное преимущество кинетической функции перед зависимостью (2.46) состоит в том, что в большинстве случаев растворения функция  $\gamma(\theta)$  оказывается инвариантной относительно концентрации окружающей среды, температуры и гидродинамической обстановки процесса растворения. Следовательно, каждому значению относительного времени  $\theta$  соответствует только одно определенное значение относительной степени растворения  $\gamma$  при любых, но постоянных  $c$ ,  $t$ ,  $\Gamma$ . Физически такая инвариантность является следствием того, что влияние гидродинамики, концентрации и температуры на кинетику растворения заключено здесь в величине времени полного растворения  $\tau_m(c, t, \Gamma)$ .

В некоторых простых случаях кинетическая функция может быть получена на основе модельных представлений о процессе. Так, при кинетике, лимитируемой скоростью химической реакции, функция  $\gamma(\theta)$  описывается соотношением (2.9), а время полного растворения — уравнением (2.8).

Однако практическая ценность метода кинетической функции состоит в использовании его для реальных условий процесса растворения, когда упрощенные модели оказываются неудовлетворительными.

Рассмотрим растворение частицы в общем случае, когда скорость процесса может зависеть от концентрации целевого компонента в растворителе, от достигнутой к данному моменту степени растворения  $\gamma$  (например, через зависимость коэффициента массоотдачи от размера частицы) и от температуры процесса.

Запись уравнения скорости растворения будет выглядеть следующим образом:

$$-\frac{d\gamma}{d\tau} = F(c, \gamma, t, \Gamma) \quad (2.47)$$

Практика процессов растворения чистых веществ показывает, что в большинстве случаев влияние отдельных параметров, стоящих под знаком неявной функции в правой части уравнения (2.47), можно представить в виде отдельных сомножителей или по крайней мере выделить зависимость от степени растворения

$$-\frac{d\gamma}{d\tau} = F_1(\gamma) F_2(c, t, \Gamma) \quad (2.48)$$

что позволяет при интегрировании уравнения (2.48) разделить переменные:

$$\tau = \int_{\gamma}^1 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} / F_2(c, t, \Gamma) \quad (2.49)$$

Время полного растворения определится из уравнения (2.49) при  $\gamma = 0$ :

$$\tau_m = \int_0^1 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} / F_2(c, t, \Gamma) \quad (2.50)$$

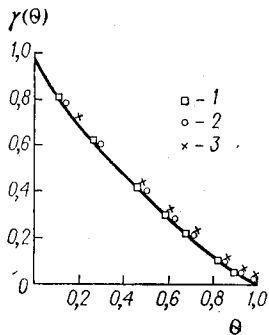
Безразмерное время растворения  $\theta$ :

$$\theta = \int_{\gamma}^1 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} / \int_0^1 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} \quad (2.51)$$

Последнее выражение не содержит концентрации, температуры и характеристики гидродинамической обстановки в явном виде.

Следовательно, кинетическая функция  $\gamma(\theta)$ , определяемая уравнением (2.51), инвариантна относительно концентрации в окружающей среде, температуры и гидродинамики процесса. Здесь оказывается безразличным, какой конкретный вид имеет функция  $F_2(c, t, \Gamma)$ . Важно лишь то, что переменные в уравнении (2.48) разделяются. Физически это означает, что зависимость скорости растворения от концентрации и температуры не должна изменяться в процессе растворения. Наличие или отсутствие инвариантности в общем случае должно устанавливаться экспериментально в процессе определения кинетической функции. Имеющийся экспериментальный материал [3] свидетельствует о том, что инвариантность кинетической функции относительно концентрации и температуры наблюдается весьма часто, в том числе и для частиц неправильной формы. Отклонения экспериментальных данных от кривой единой кинетической функции (рис. 2.6) в области малых величин  $\gamma$  и значениях времени, близких к полному времени растворения, становятся сравнимыми с погрешностями экспериментальных измерений. Согласно определению кинетической функции, опыты по растворению исследуемого материала естественнее всего проводить, обеспечив условие постоянства концентрации растворителя и температуры процесса. Эксперимент состоит в периодическом отборе проб растворяющегося материала и анализе его на долю нерастворившегося вещества  $\gamma$ . В конце опыта определяется время полного растворения всей твердой фазы  $\tau_m$ .

Рис. 2.6. Кинетическая функция растворения: значения начальной концентрации бихромата калия в воде (в кг/м<sup>3</sup>): 1—0; 2—40; 3—60.



Если заранее известна инвариантность кинетической функции относительно условий процесса растворения, то в принципе достаточно одного эксперимента, чтобы получить вид зависимости  $\gamma(\theta)$ . Чаще проводится серия опытов с различными значениями концентрации, температуры и интенсивности перемешивания суспензий для

того, чтобы установить факт наличия инвариантности (или степень ее приближенности) экспериментально, получить более надежно вид кинетической функции и определить зависимость времени полного растворения от параметров процесса. В отличие от кинетической функции величина времени полного растворения вещества непосредственным образом зависит как от концентрации и температуры растворителя, так и от гидродинамики перемешивания.

Поддержание строго постоянного значения концентрации целевого компонента в растворителе оказывается непростой экспериментальной задачей. Значительно проще проводить кинетические опыты при режиме периодического растворения исследуемой порции материала в определенном количестве растворителя. Разработана методика обработки опытных данных периодического опыта ( $c = \text{var}$ ) с целью получения вида кинетической функции [3]. Такая методика основана на предположении о квазистационарности скорости растворения продукта по отношению к медленно изменяющейся в ходе процесса концентрации  $c$ .

**Расчет аппаратов с полным перемешиванием фаз.** При расчете одного непрерывнодействующего аппарата с полным перемешиванием возможно применение непосредственных экспериментальных данных по растворению реального материала в форме  $\gamma(\tau, c, t, \Gamma)$ . Для этого кривая растворения, полученная при постоянном значении внешних параметров, умножается на долю материала, пребывающую в зоне растворения интервал времени  $\tau - (\tau + d\tau)$

$$\gamma(\tau, c, t, \Gamma) \rho(\tau, \bar{\tau}) d\tau \quad (2.52)$$

что дает количество нерастворившегося вещества в данной доле материала.

Интегрирование выражения (2.52) определит общее количество нерастворившегося вещества, выгружаемого из аппарата с полным перемешиванием при отсутствии сепарации по размеру частиц:

$$\bar{\gamma} = \int_0^{\infty} \gamma(\tau, c_k, t_k, \Gamma) \rho(\tau, \bar{\tau}) d\tau \quad (2.53)$$

где  $c_k$  и  $t_k$  — концентрация и температура раствора в аппарате.

Материальный баланс аппарата по растворяющемуся веществу запишется следующим образом:

$$V(c_0 - c_k) = M_0(1 - \bar{\gamma}) \quad (2.54)$$

В общем случае температура суспензии определяется тепловым балансом процесса:

$$V(\rho_p c_{tp} + c_0 c_{it}) t_0 + M_0 c_{it} t_0 + q_p M_0 (1 - \bar{\gamma}) \pm Q_{\text{доп}} = W(\rho_p c_{tp} + c_k c_{it}) t_k + M_0 c_{it} t_k \bar{\gamma} \quad (2.55)$$

Первое и второе слагаемые левой части уравнения (2.55) равны количествам тепла, вносимым в аппарат с исходными раствором и материалом ( $c_{it}$  — теплоемкость твердой фазы;  $c_{tp}$  — теплоемкость растворителя), третье слагаемое соответствует



теплоте растворения ( $q_p$  — удельная теплота растворения); четвертое учитывает теплообмен с окружающей средой. Слагаемые правой части этого уравнения — количества тепла, выходящего с потоками раствора ( $W$ ) и твердой фазы ( $M_0$ ).

Система уравнений (2.53) — (2.55) является математической моделью процесса непрерывного растворения в одноступенчатом аппарате полного смешения (аналогичные модели рассматривались в гл. 1). Решение этой системы чаще всего осуществляется с целью определения величин  $\bar{y}$ ,  $c_k$ ,  $t_k$ . Явный вид уравнения кинетики растворения  $\gamma(\tau, c, t)$  считается известным из экспериментов с данным материалом.

Преимущество записи кинетических опытных данных в виде функции  $\gamma(\theta)$  становится существенным при анализе многоступенчатого растворения в аппаратах с полным перемешиванием суспензии. Действительно, доля нерастворенного вещества на выходе, например, из второй ступени  $\bar{y}_2$  однозначно определяется величиной суммарного безразмерного времени растворения в обеих ступенях независимо от конкретных условий в каждой ступени. Этот результат может быть распространен на любое число секций с различными условиями растворения:

$$\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i}{\tau_{mi}} \quad (2.56)$$

Однозначное соотношение между  $\gamma$  и суммарным значением  $\theta$  не зависит от количества секций и от того, в каком порядке по ходу продукта чередуются в них условия растворения. Этим существенным свойством кинетической функции не обладает кинетическая характеристика растворения  $\gamma(\tau, c, t, \Gamma)$ , содержащая разное время.

Анализ работы многосекционного аппарата идеального смешения связан с необходимостью учета того факта, что отдельные порции материала находятся в таком аппарате неодинаковое время. Плотность распределения продукта по времени его пребывания в многосекционном аппарате была получена выше для случаев одинаковых — см. уравнение (1.99) — и различных — см. уравнение (1.100) — значений времени пребывания в каждой секции. В данном случае, однако, необходимо знать распределение материала по величине безразмерного времени, отнесенного к времени полного растворения частиц в каждой секции. Общий вывод плотности распределения материала по величине безразмерного времени пребывания на основе метода преобразования Лапласа приводится в работе [3]. Структура функции  $\rho(\theta)$  оказывается аналогичной структуре выражения для  $\rho(\tau)$ :

$$\rho(\theta) = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{\theta}_i^{n-2} \exp(-\theta/\bar{\theta}_i)}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_j)} \quad (2.57)$$

где  $\bar{\theta}_i = \tau_i/\tau_{mi}$  — среднее время пребывания материала в  $i$ -й секции, отнесенное к времени полного растворения в ней материала.

При равенстве всех значений  $\bar{\theta}_i = \bar{\theta}$  вместо уравнения (2.57) будет справедливо другое выражение, аналогичное соотношению (1.99):

$$\rho(\theta) = \frac{\theta^{n-1} \exp(-\theta/\bar{\theta})}{(n-1)! \bar{\theta}^n} \quad (2.58)$$

В технологической практике процессов растворения чаще всего интересуются средней степенью растворения твердой фазы на выходе из той или иной (например, последней) секции аппарата. Располагая полученной из эксперимента кинетической функцией растворения продукта  $\gamma(\theta)$  и плотностью распределения материала по величине безразмерного времени пребывания в секционированном аппарате идеального смешения — см. соотношение (2.57) — можно по аналогии с уравнением (2.53) записать выражение для средней доли нерастворившегося продукта на выходе из  $n$ -й секции:

$$\bar{y}_n = \int_0^1 \gamma(\theta) \rho_n(\theta) d\theta = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{\theta}_i^{n-2} \int_0^1 \gamma(\theta) \exp(-\theta/\bar{\theta}_i) d\theta}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_j)} \quad (2.59)$$

где интегрирование по безразмерному времени ведется в конечных пределах от 1 до 0.

Определенные интегралы в уравнении (2.59) являются функциями только безразмерных величин среднего времени пребывания  $\bar{\theta}_i$ . Вводится обозначение

$$J_i = \int_0^1 \gamma(\theta) \exp(-\theta/\bar{\theta}_i) d\theta$$

При расчете  $n$ -секционного аппарата соотношение (2.59) преобразуется в систему  $n$  уравнений, определяющих среднее значение доли нерастворившегося вещества на выходе из каждой ступени:

$$\left. \begin{aligned} \bar{y}_1 &= J_1/\bar{\theta}_1 \\ \bar{y}_2 &= \frac{J_1}{\bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2} - \frac{J_2}{\bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2} \\ \bar{y}_3 &= \frac{\bar{\theta}_1 J_1}{(\bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2)(\bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_3)} + \frac{\bar{\theta}_2 J_2}{(\bar{\theta}_2 - \bar{\theta}_1)(\bar{\theta}_2 - \bar{\theta}_3)} + \frac{\bar{\theta}_3 J_3}{(\bar{\theta}_3 - \bar{\theta}_1)(\bar{\theta}_3 - \bar{\theta}_2)} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} (2.60)$$

В дополнение к системе уравнений (2.60) должна быть известна функциональная зависимость времени полного растворения

от условий работы для каждой секции

$$\tau_{m1} = F_2(c_i, t_i, \Gamma_i) \quad (2.61)$$

Соотношениями, замыкающими систему (2.60) и (2.61), являются уравнения материального и теплового балансов для каждой секции аппарата типа (2.54) и (2.55). Предполагается, что известны количества твердой фазы, одновременно содержащейся в каждой секции, теплофизические и прочие константы веществ. Концентрационные и температурные условия в каждой секции создаются процессом растворения, и конкретные их значения могут быть получены решением всей совокупности замкнутой системы уравнений, представляющей собой математическую модель процесса.

Рассмотрим порядок расчета прямоточного процесса растворения при заданном количестве секций и известных значениях объемов каждой секции. Технологическими величинами, подлежащими

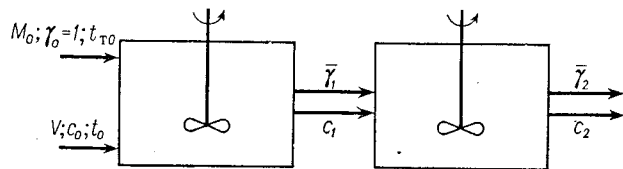


Рис. 2.7. Схема прямоточной двухкаскадной установки полного перемешивания.

определению в данном случае, являются средняя степень растворения продукта на выходе из  $n$ -й ступени  $\bar{y}_n$  и концентрация растворенного вещества в жидкости  $c_n$ . Обе фазы входят в первую секцию с известными начальными параметрами ( $\gamma = 1, c_0, t_{r0}, t_0$ ) и взаимодействуют независимо от процесса, происходящего во второй и последующих секциях (рис. 2.7). Это обстоятельство значительно облегчает расчет  $n$ -секционного аппарата, так как вместо общего определения  $4n$  неизвестных величин из  $4n$  взаимосвязанных уравнений в прямоточном процессе группа из четырех неизвестных величин для первой секции ( $c_1, t_1, \tau_{m1}$  и  $\bar{y}_1$ ) определяется из четырех уравнений (2.54), (2.55), (2.59) и (2.61) при  $n = 1$  независимо от параметров всех следующих секций.

Для определения аналогичных параметров второй секции достаточно решить четыре уравнения для  $n = 2$  и найти величины  $c_2, t_2, \tau_{m2}, \bar{y}_2$ , считая параметры  $c_1, t_1, \tau_{m1}$  и  $\bar{y}_1$  известными. Очевидно, что такой процесс определения параметров работы каждой секции может быть продолжен до тех пор, пока не будет получена последняя группа величин ( $c_n, t_n, \tau_{mn}, \bar{y}_n$ ). Задача решается методом последовательных приближений (итераций) и содержит довольно значительный объем однотипных вычислительных операций. Поэтому такого рода расчеты целесообразно проводить с использованием ЭВМ.

В качестве примера рассмотрим упрощенный алгоритм реализации математической модели прямоточного изотермического растворения (изотермичность процесса позволяет значительно упростить вычисления, поскольку итерации по температуре в каждой секции отпадают).

1. В качестве первого приближения принимается произвольное значение  $\bar{y}_1^{(1)}$ .

2. По уравнению материального баланса определяется значение концентрации в первой ступени:

$$c_{1к}^{(1)} = c_0 + \frac{M_0}{V} (1 - \bar{y}_1^{(1)})$$

3. По экспериментально полученному соотношению (2.61) находится величина времени полного растворения продукта, соответствующая  $c_{1к}^{(1)}$  и  $t_1$ :

$$\tau_{m1}^{(1)} = F_2(c_{1к}^{(1)}, t_1, \Gamma_1)$$

4. По соотношению (2.59) при  $n = 1$  вычисляется средняя доля материала, не растворившегося после первой секции:

$$\bar{y}_1^{(2)} = \frac{1}{\bar{\theta}_1^{(1)}} \int_0^1 \gamma(\theta) \exp(-\theta/\bar{\theta}_1^{(1)}) d\theta \quad (2.62)$$

5. Осуществляется сравнение величин  $\bar{y}_1^{(1)}$  и  $\bar{y}_1^{(2)}$ , т. е. вычисляется абсолютное значение их разности  $|\bar{y}_1^{(2)} - \bar{y}_1^{(1)}|$ . Если полученная разность больше заданной точности вычислений  $\delta$ , то проводится следующее приближение, начиная с п. 2, в котором используется значение  $\bar{y}_1^{(2)}$ . Процесс приближений заканчивается в том случае, когда оказывается выполненной заданная точность вычислений:  $|\bar{y}_1^{(k+1)} - \bar{y}_1^{(k)}| \leq \delta$ . Считается, что расчет первой секции выполнен и для анализа последующих секций принимаются параметры, полученные в результате последней  $k$ -й итерации, т. е.  $\bar{y}_1 = \bar{y}_1^{(k+1)}, c_{1к} = c_{1к}^{(k)}$  и  $\tau_{m1} = \tau_{m1}^{(k)}$ .

Расчет второй секции проводится в той же последовательности. Различие будет состоять в том, что для первого приближения здесь необходимо использовать значение  $\bar{y}_2^{(1)}$ , лежащее в очевидных пределах между  $\bar{y}_1$  и 0, а в п. 5 вычисление должно осуществляться по второй формуле системы (2.60).

Далее аналогично определяются параметры последующих секций, вплоть до последней  $n$ -й, откуда и находятся величины, представляющие наибольший технологический интерес ( $\bar{y}_n$  и  $c_{nk}$ ).

Интегралы в соотношениях (2.60) в общем случае вычисляются любым из известных приближенных методов.

В практике проектной работы часто приходится решать задачу определения размеров аппаратуры, которая должна обеспечить заданное значение отработки взаимодействующих потоков. Рассмотрим упрощенный вариант такой задачи, когда отыскивается

объем заданного числа  $n$  одинаковых секций ( $\bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots \bar{\tau}_n = \bar{\tau}$ ). Эта задача оказывается более сложной, поскольку непосредственный последовательный расчет без возврата к предыдущим секциям здесь невозможен. Поэтому приходится вначале задаваться первым значением среднего времени пребывания  $\bar{\tau}_1^{(1)}$ . После этого можно вести расчет согласно предыдущему алгоритму последовательно для всех секций до получения заданной точности по  $\bar{y}_n^{(1)}$ . Далее проводится сравнение полученного значения  $\bar{y}_n^{(1)}$  со значением доли нерастворенного вещества, которое необходимо обеспечить. Если  $\bar{y}_n^{(1)} > \bar{y}_n$ , то в качестве следующего приближения берется увеличенное значение среднего времени пребывания  $\bar{\tau}^{(2)} = \bar{\tau}^{(1)} + \Delta\bar{\tau}$ . После этого повторяют последовательный расчет по предыдущей схеме и получают другое приближение для выходной величины  $\bar{y}_n^{(2)}$ , которую также сравнивают с заданным значением  $\bar{y}_n$  и в зависимости от результата сравнения выбирают новое значение  $\bar{\tau}^{(3)}$  и т. д.

В общем случае возможны многочисленные варианты аппаратного оформления процесса растворения, обеспечивающие заданное значение конечной степени растворения, например можно варьировать число секций и объем каждой из них.

Таким образом, одна и та же математическая модель процесса может решаться относительно различных параметров или переменных в зависимости от постановки конкретной задачи. При этом характер и объем вычислений могут оказаться различными.

Анализ противоточного процесса растворения требует дополнительного цикла приближений, поскольку пока не рассчитана величина  $\bar{y}_n$ , концентрация в жидкости неизвестна, и ею приходится задаваться в начале расчета. Это во много раз увеличивает объем вычислений. Подробный анализ противоточного процесса растворения приводится в литературе [3].

Процессы прямо- и противотока являются основными, наиболее распространенными вариантами осуществления многосекционного процесса растворения. Существуют и более сложные комбинированные схемы, математические модели которых, разумеется, также сложнее рассмотренных. Характерно, что специфика всех сложных схем находит отражение в балансовых соотношениях и в выражениях для времени пребывания, тогда как вид кинетических соотношений (2.59) и (2.61) остается инвариантным относительно схемы соединения отдельных каскадов.

Как показывает анализ, эффективность секционирования объясняется не только улучшением характера распределения твердой фазы по времени пребывания в зоне растворения, но и более благоприятными концентрационными условиями. Действительно, при достижении некоторой конечной степени растворения в одной секции идеального смешения концентрация целевого компонента на выходе и равная ей средняя по объему зоны растворения имеют максимальное значение, определяемое материальным балансом. Следовательно, процесс растворения протекает при наименьшей

движущей силе. При переходе к многоступенчатому проточному растворению такое же максимальное (минимальное) значение концентрации имеет место лишь в последней ступени, тогда как в предыдущих секциях концентрационные условия по движущей силе процесса растворения оказываются более благоприятными.

Несмотря на то что секционирование аппаратов с полным перемешиванием в принципе приносит положительный эффект вплоть до  $n \rightarrow \infty$ , на практике число секций редко превышает 6—8. Это связано с тем, что по мере увеличения числа секций конструкция установки и ее эксплуатация, как правило, усложняются, а относительный эффект секционирования с ростом  $n$  уменьшается.

Выбор экономически оптимального варианта аппаратного оформления многоступенчатого процесса растворения представляет задачу поиска экстремального значения некоторого критерия, который формулируется независимо от математического описания процесса (см. гл. 1).

## 2.2. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

В химической технологии распространен процесс извлечения целевого компонента, находящегося в виде твердых включений внутри пористой структуры инертного тела. Процесс извлечения состоит в том, что жидкий растворитель проникает внутрь пористого тела и растворяет целевой компонент, насыщаясь им вблизи поверхности растворения. Растворенное вещество диффундирует вдоль пор, заполненных раствором, и из устьев пор переходит в основную массу жидкого растворителя.

В наиболее простом случае все поры материала заполнены твердым целевым компонентом.

Другой вариант — растворимые включения не заполняют всей пористой структуры. В этом случае в начальный момент контакта с жидким растворителем устья пор, содержащие, как правило, воздух, будут заполняться жидкой фазой. Обычно принято считать, что жидкость входит в свободную часть порового пространства под действием капиллярного давления [4, 5]. По мере продвижения жидкости давление защемленного воздуха увеличивается, что препятствует достижению контакта растворителя и твердого целевого компонента. Однако контакт все же достигается за счет растворения защемленного воздуха в жидком растворителе и диффузии его к устью поры. Оценка такого рода явлений [6] показывают, что для мелких капилляров ( $r < 10^{-7}$  м) время пропитки пренебрежимо мало по сравнению со временем последующего извлечения

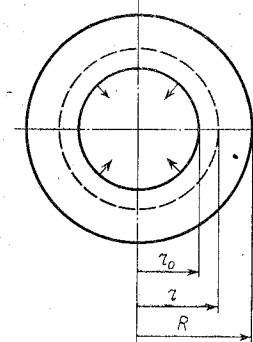


Рис. 2.8. Последовательное извлечение растворяющегося вещества из сферической (цилиндрической) частицы.

целевого компонента, тогда как для крупных капилляров ( $r \gg \gg 10^{-7}$  м) явление пропитки может наблюдаться в течение всего процесса извлечения. Анализ одновременно протекающих процессов пропитки, растворения заземленного воздуха и извлечения растворимой твердой фазы чрезвычайно сложен. В дальнейшем будем полагать, что временем пропитки можно пренебречь.

### Послойное экстрагирование

Рассмотрим задачу об извлечении из частицы сферической формы. Квазистационарный профиль концентрации (гл. 1) в сферическом слое, где твердого целевого компонента уже нет, имеет гиперболический характер:

$$\frac{c^* - c}{\Delta c} = \frac{1 - (y_0/y)}{1 - y} \quad (2.63)$$

Здесь  $y_0 = r_0/R$ ;  $y = r/R$ ;  $R$ ,  $r_0$  и  $r$  — соответственно радиусы частицы, отработанной зоны и текущий радиус внутри отработанной зоны (рис. 2.8);  $\Delta c = c^* - c_{ж}$ .

Анализ проведем методом приближенного баланса, позволяющим учитывать интегрально количество компонента в растворе в пределах отработанной зоны [2]:

$$-\frac{d}{d\tau} \left[ \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_T \varepsilon_M + \int_{r_0}^R \varepsilon_M c \cdot 4\pi r^2 dr \right] = -4\pi R^2 D \varepsilon_M \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} + 4\pi r_0^2 \varepsilon_M c_{ж} \kappa_p \frac{dr_0}{d\tau} \quad (2.64)$$

где  $c(r)$  — концентрация целевого компонента в жидкости внутри пор;  $\kappa_p$  — объемная доля твердой фазы в растворе;  $\varepsilon_M$  — пористость материала.

Слагаемые левой части уравнения (2.64) равны изменению содержания целевого компонента соответственно в ядре частицы и в сферическом слое, уже свободном от твердой фазы, а слагаемые правой части этого уравнения представляют собой соответственно диффузионный поток на наружной границе частицы и конвективно вносимое количество компонента за счет проникновения растворителя внутрь пористой структуры.

Вводя безразмерное время в виде критерия Фурье  $Fo = D\tau/R^2$  и используя квазистационарный профиль (2.63), после несложных операций, требуемых балансовым равенством (2.64), будем иметь дифференциальное уравнение для нахождения текущего положения фронта растворения:

$$-\left[ (\rho_T - \kappa_p c_{ж} - c^*) y_0^2 + \Delta c \left( \frac{1}{6} - \frac{y_0}{3} \right) \right] \frac{dy_0}{dFo} = \Delta c \frac{y_0}{1 - y_0} \quad (2.65)$$

с начальным условием

$$y_0|_{Fo=0} = 1 \quad (2.66)$$

Интегрирование соотношения (2.65) дает связь между положением фронта растворения  $y_0$  и временем  $\tau$  его достижения:

$$\frac{D\Delta c}{R^2} \tau = (\rho_T - \kappa_p c_{ж} - c^*) \left( \frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3} \right) - \frac{\Delta c}{6} (\ln y_0 + y_0 - y_0^2) \quad (2.67)$$

При  $y_0 = 0$  из уравнения (2.67) получается время полного извлечения  $\tau_m$  всего растворимого вещества. Отметим, что  $\tau_m \rightarrow \infty$ , если учитывать асимптотический процесс выравнивания концентрации компонента в жидкой фазе. Если количеством компонента в отработанной зоне пренебречь, то уравнение (2.67) упрощается и время завершения процесса растворения становится конечным.

**Периодический процесс, прямо- и противоток.** Примем, что массосодержание сферических частиц одинакового размера  $R$  определяется только количеством твердой фазы растворимого компонента, занимающего первоначально весь объем пор. Тогда материальный баланс частицы вместо уравнения (2.64) будет иметь более простую форму:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_T \varepsilon_M \right) = D_3 \cdot 4\pi R^2 \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (2.68)$$

Здесь  $D_3 = D\varepsilon_M$ . Баланс для периодического (замкнутого) процесса, прямо- и противотока запишется в следующем виде:

$$\kappa (1 - y_0^3) = c_{ж} - c_m \quad (2.69)$$

где параметр  $\kappa = M_0/V$  и концентрация  $c_m$  в зависимости от схемы организации процесса принимают соответствующие значения (см. стр. 68), а для обозначения текущей концентрации целевого компонента в экстрагенте вновь используется подстрочный индекс «ж».

На наружной поверхности частиц

$$-D_3 \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = \beta (c|_{r=R} - c_{ж}) \quad (2.70)$$

Система уравнений (2.68) — (2.70) и (2.63) представляет собой математическую модель рассматриваемого процесса экстрагирования.

После подстановки в основное уравнение (2.68) значений концентрации внутри отработанного слоя из выражения (2.63) и величины концентрации в окружающей среде  $c_{ж}$  из соотношения (2.70) получим уравнение с разделяющимися переменными, после интегрирования которого имеем:

$$a [F_1(a) - F_1(b)] + \left( \frac{1}{Bi} - 1 \right) [F_2(a) - F_2(b)] = \frac{\kappa}{\rho_T \varepsilon_M} \frac{D_3 \tau}{R^2} \quad (2.71)$$

где

$$a = \left( \frac{c^* - c_m}{\kappa} - 1 \right)^{-1/3}; \quad b = \left( \frac{c_{ж} - c_m - \kappa}{c^* - c_m - \kappa} \right)^{1/3} \quad (2.72)$$

$$F_1(\chi) = \frac{1}{6} \ln \frac{1 - \chi - \chi^2}{(1 + \chi)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\chi - 1}{\sqrt{3}}; \quad F_2(\chi) = \frac{1}{3} \ln(1 + \chi^3)$$

Для непрерывных процессов прямо- и противотока удобнее иметь связь концентрации  $c_{ж}$  с координатой вдоль аппарата, что достигается заменой в соотношении (2.71) текущего времени на координату  $x$ , отсчитываемую от места входа растворителя в аппарат:  $\tau = Sx/w$  ( $S$  — свободная площадь поперечного сечения аппарата, не занятая обрабатываемыми частицами;  $w$  — скорость движения растворителя). Величина  $\tau_m$  определяется как время, необходимое для достижения  $y_0 = 0$ , что, согласно балансовому равенству (2.69), дает следующие условия относительно концентраций:  $x = c_{к} - c_{н}$  для прямотока и периодического процесса и  $x = -(c_{к} - c_{н})$  в случае противотока. Подставив эти значения параметра  $x$  в выражения (2.72) и (2.71), получим соответственно  $b = 0$  и

$$a [F_1(0) - F_1(a)] + \left(\frac{1}{Bi} - 1\right) [F_2(0) - F_2(a)] = \pm \frac{c_{к} - c_{н}}{\rho_T \epsilon_M} \frac{D_3 \tau_m}{R^2} \quad (2.73)$$

Знак «минус» соответствует периодическому процессу и прямо- току, знак «плюс» — противотоку.

**Непрерывный процесс при полном перемешивании.** Для непрерывно действующих аппаратов с полным перемешиванием материальный баланс имеет вид:

$$N \int_0^{\infty} 4\pi R^2 \left(-D_3 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}\right) \frac{1}{\bar{\tau}} \exp(-\tau/\bar{\tau}) d\tau = V(c_{к} - c_{н}) \quad (2.74)$$

Левая часть уравнения (2.74) равна потоку целевого компонента от всех  $N$  частиц, имеющих время пребывания от нуля до бесконечности. Величина градиента  $\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}$  вычисляется непосредственным дифференцированием профиля (2.63):

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\frac{y_0}{1 - y_0} \frac{c^* - c_{к}}{R} \quad (2.75)$$

Замена переменной интегрирования с  $\tau$  на  $y_0$  производится согласно уравнению кинетики отработки единичного зерна (2.67), которое в случае малости содержания извлекаемого компонента в растворенном состоянии можно записать в упрощенном виде:

$$\tau = \frac{R^2 \rho_T \epsilon_M}{D_3 (c^* - c_{к})} \left(\frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3}\right) \quad (2.76)$$

Подстановка соотношений (2.75), (2.76) и очевидного  $\bar{\tau} = N \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 / V_T$  в выражение (2.74) после некоторых упрощений дает уравнение для определения  $c_{к}$ :

$$3V_T \rho_T \epsilon_M \int_0^1 y_0^2 \exp \left[ -\frac{R^2 \rho_T \epsilon_M}{D_3 (c^* - c_{к}) \bar{\tau}} \left(\frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3}\right) \right] dy_0 = V(c_{к} - c_{н}) \quad (2.77)$$

Значение интеграла в уравнении (2.77) в зависимости от параметра  $A = \frac{R^2 \rho_T \epsilon_M}{D_3 (c^* - c_{к}) \bar{\tau}}$  представлено на рис. 2.9.

**Экстрагирование из неподвижного слоя.** В задаче периодического экстрагирования из неподвижного слоя сферических частиц учтем массообмен частицы с обтекающим ее потоком экстрагента в соответствии с уравнением массоотдачи (2.70). Условием, связывающим концентрацию в растворителе ( $c_{ж}$ ) и поток целевого компонента от поверхности частиц, является уравнение

$$w \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} + \frac{3(1 - \epsilon)}{R} D_3 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0 \quad (2.78)$$

Здесь  $3(1 - \epsilon)/R$  — удельная поверхность частиц радиуса  $R$ ;  $\epsilon$  — порозность слоя. На входе в слой поддерживается постоянная концентрация растворителя

$$c_{ж} \Big|_{x=0} = c_{н} \quad (2.79)$$

Кинетическое уравнение для отдельной частицы (2.68) и начальное условие к нему (2.66) остаются прежними, как и квазистационарный профиль концентрации в отработанном слое (2.63). Таким образом, математическая модель экстрагирования в неподвижном слое монодисперсного материала в рамках сделанных допущений состоит из системы уравнений (2.63), (2.66), (2.68), (2.70), (2.78) и (2.79). Решение этой системы возможно аналитическими методами, для чего удобнее перейти к безразмерным переменным [7]:

$$X = \frac{(1 - \epsilon) D_3 x}{w R^2}; \quad Fo = \frac{D_3 \tau}{R^2}; \quad Bi = \frac{\beta R}{D_3}$$

Тогда анализируемая система примет вид:

$$\left. \begin{aligned} \rho_T \epsilon_M y_0^2 \frac{\partial y_0}{\partial Fo} &= \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=1} \\ Bi(c \Big|_{y=1} - c_{ж}) + \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=1} &= 0 \\ c &= c^* - (c^* - c \Big|_{y=1}) \frac{1 - (r_0/r)}{1 - y_0} \\ \frac{\partial c_{ж}}{\partial X} + 3 \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=1} &= 0 \\ y_0 \Big|_{Fo=0} &= 1 \\ c_{ж} \Big|_{X=0} &= c_{н} \end{aligned} \right\} \quad (2.80)$$

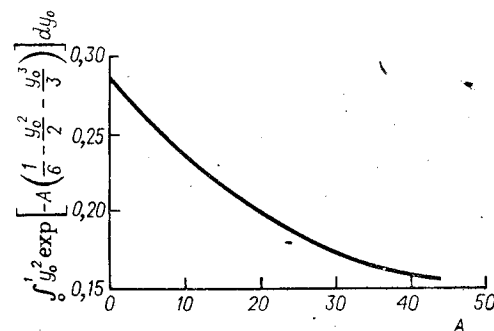


Рис. 2.9. Зависимость определенного интеграла в уравнении (2.77) от параметра  $A$ .

Процесс в данном случае протекает в две последовательные стадии: до момента полного извлечения вещества из первого слоя частиц и после этого момента, когда граница, разделяющая слой полностью отработанного материала от расположенных выше частиц, еще содержащих растворимый компонент, начинает перемещаться вверх. Различие в математическом описании этих стадий состоит в формулировке условия на нижней границе слоя.

Первая стадия описывается системой (2.80) с дополнительным условием, соответствующим характеру работы нижнего (лобового) слоя, который неизменно контактирует с растворителем постоянной концентрации  $c_n$ . Такое специфическое для лобового слоя условие позволяет получить уравнение кинетики его обработки независимо от развивающегося процесса во всем слое материала. Решение этой вспомогательной задачи при замене  $c_{ж} \rightarrow c_n$  во втором уравнении системы (2.80) можно найти путем определения значения концентрации на наружной поверхности частиц, полученной из приравнивания градиентов  $\frac{\partial c}{\partial y}|_{y=1}$  из второго уравнения (2.80) и определенного дифференцированием третьего уравнения. Подстановка найденного значения  $c|_{y=1}$  в первое уравнение системы (2.80) приводит к следующему соотношению:

$$\rho_r \varepsilon_m y_0^2 \frac{dy_0}{dFo} = - \frac{\Delta c_n}{\frac{1-y_0}{y_0} + \frac{1}{Bi}} \quad (2.81)$$

где  $\Delta c_n = c^* - c_n$

Интегрирование соотношения (2.81) с граничным условием  $y_0|_{Fo=0} = 1$  дает кинетическое уравнение обработки лобового слоя частиц:

$$\frac{\Delta c_n}{\varepsilon_m \rho_r} Fo = \frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3} + \frac{1-y_0^3}{3Bi} \quad (2.82)$$

Выражение (2.82) описывает более общий случай по сравнению с кинетическим уравнением (2.76), которое было получено в предположении о граничном условии первого рода ( $Bi \rightarrow \infty$ ).

Время полного извлечения из лобового слоя получим, полагая  $y_0 = 0$ :

$$Fo_m = \frac{\varepsilon_m \rho_r}{\Delta c_n} \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{3Bi} \right) \quad (2.83)$$

Таким образом, при экстрагировании из неподвижного слоя в первой стадии ( $\tau \leq \tau_m$ ) систему (2.80) следует дополнить условием (2.82) обработки лобового слоя частиц.

Решение задачи для первой стадии процесса будет иметь вид [2]:

$$\left. \begin{aligned} F[y_0(X, Fo)] - F[y_0(0, Fo)] &= X \\ \frac{c_{ж} - c_n}{c^* - c_n} &= \frac{y_0^3(X, Fo) - y_0^3(0, Fo)}{1 - y_0^3(0, Fo)} \end{aligned} \right\} \quad (2.84)$$

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) \ln(1 - y_0) - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y_0 + 1}{\sqrt{3}} - \\ &- \frac{1}{6} \left(3 - \frac{2}{Bi}\right) \ln \frac{(1 - y_0)^2}{1 + y_0 + y_0^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.85)$$

Значения  $y_0(0, Fo)$  определяются по уравнению (2.82) для лобового слоя. Полученные соотношения не могут быть представлены явной зависимостью относительной глубины обработки частиц от времени.

Для второй стадии процесса ( $\tau > \tau_m$ ) система уравнений остается той же, что и для первой стадии, но условия работы в нижней части слоя будут иными. Действительно, вдоль по слою будет перемещаться с некоторой скоростью граница  $X_0$ , на которой обработка твердой фазы является полной  $y_0(X_0, Fo) = 0$ , а концентрация в растворителе равна исходной  $c_{ж}(X_0, Fo) = c_n$ .

Это условие используется при решении системы (2.80) вместо условия  $c_{ж}|_{X_0=0} = c_n$ .

Решение задачи имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} F[y_0(X, Fo)] - F[0] &= X - X_0(Fo) \\ \frac{dX_0}{dFo} &= \frac{c^* - c_n}{\varepsilon_m \rho_r} \\ c_{ж} &= c^* - [1 - y_0^3(X, Fo)](c^* - c_n) \end{aligned} \right\} \quad (2.86)$$

**Пример 2.1.** Рассмотрим периодическое извлечение целевого компонента из неподвижного слоя сферических монодисперсных частиц. Исходные данные: радиус зерен  $R = 0,4 \cdot 10^{-3}$  м, концентрация насыщения при постоянной температуре процесса  $c^* = 30$  кг/м<sup>3</sup>, исходный растворитель не содержит извлекаемого компонента  $c_n = 0$ , плотность и динамическая вязкость раствора  $\rho_{ж} = 1,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $\mu = 1,4 \cdot 10^{-3}$  Па·с, порозность слоя материала  $\varepsilon = 0,4$ , высота слоя  $x = 4$  м, пористость материала  $\varepsilon_m = 0,5$ , плотность растворяющегося твердого вещества  $\rho_r = 4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, скорость растворителя в свободном сечении  $w = 0,1$  м/с и коэффициент диффузии извлекаемого вещества в растворе  $D = 3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

Расчет проводится в такой последовательности.

1. Находится критерий Прандтля

$$Pr = \frac{\mu}{\rho_{ж} D} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-9}} = 390$$

и Рейнольдса

$$Re = \frac{w}{\varepsilon} \frac{2R \rho_{ж}}{\mu} = \frac{0,1}{0,4} \cdot \frac{2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^3}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 186$$

2. Величина критерия Нуссельта определяется из соотношения [2]:

$$Nu = 0,8 Pr^{1/3} Re^{1/2} = 0,8 \sqrt[3]{390} \sqrt{186} = 79,5$$

3. Определяется значение коэффициента массоотдачи от поверхности частиц к потоку растворителя:

$$\beta = Nu \frac{D}{2R} = 79,5 \frac{3 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}} = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

4. Для подстановки в критерий Био и Фурье определяется эффективный коэффициент диффузии в пористом материале:

$$D_0 = \varepsilon_m D = 0,5 \cdot 3 \cdot 10^{-9} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$$

5. Значение критерия Био:

$$Bi = \frac{\beta R}{D_0} = \frac{2,98 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 79,5$$

6. По уравнению (2.82) рассчитываются значения критериев Фурье, соответствующие определенным величинам относительной глубины отработки зерен первого слоя в диапазоне  $y_0 = 1 \div 0$ :

$$\frac{30}{0,5 \cdot 4 \cdot 10^3} Fo = \frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3} + \frac{1 - y_0^3}{3 \cdot 79,5}$$

При  $y_0 = 0$  определяется критерий Фурье и время первой стадии процесса до момента полной отработки первого слоя:

$$Fo_m = \frac{0,5 \cdot 4 \cdot 10^3}{30} \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{3 \cdot 79,5} \right) = 11,4$$

$$\tau_m = Fo_m \frac{R^2}{D_0} = 11,4 \frac{(0,4 \cdot 10^{-3})^2}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 1,22 \cdot 10^3 \text{ с}$$

Кривая отработки первого слоя  $y_0(0)$  представлена на рис. 2.10.

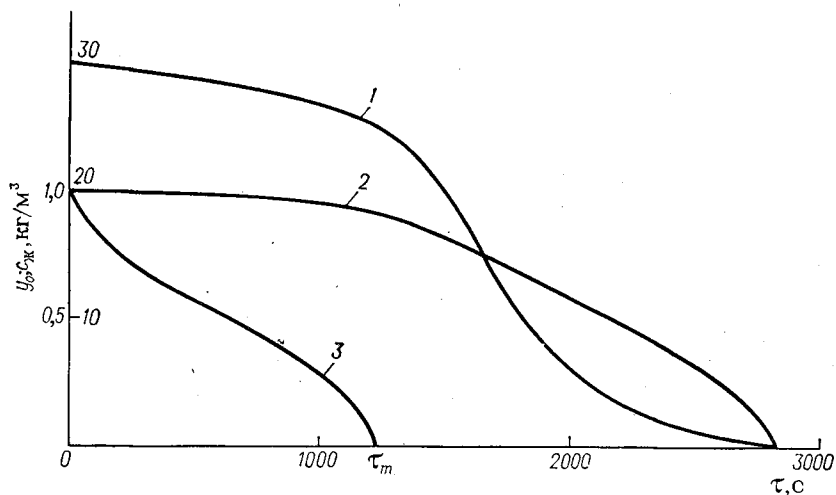


Рис. 2.10. Зависимость относительной глубины отработки  $y_0$  и концентрации в экстрагенте  $c_{ж}$  от времени  $\tau$ : 1 —  $c_{ж}(0,225)$ ; 2 —  $y_0(0,225)$ ; 3 —  $y_0(0)$ .

7. Рассчитывается значение функции  $F(y_0) = F[y_0(0, Fo)]$  по формуле (2.85). График этой функции изображен на рис. 2.11.

8. Определяется значение безразмерной координаты для верхнего сечения слоя:

$$x = \frac{(1 - \varepsilon) D_0}{R^2 \omega} x = \frac{0,6 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9}}{(0,4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,1} 4 = 0,225$$

По первому уравнению (2.84) находится значение  $F[y_0(0,225; Fo)] = 0,225 + F[y_0(0, Fo)]$ . Результаты расчетов представлены графически на рис. 2.11.

9. Значения относительной глубины отработки верхнего слоя  $y_0(0,225; Fo)$  определяются графически из рис. 2.11. Порядок нахождения  $y_0(0,225; Fo)$  при произвольных  $y_0(0, Fo)$  показан штриховыми линиями. Соответствующие значения  $F_0$  определяются из графика  $y_0(0, Fo)$  — см. рис. 2.10.

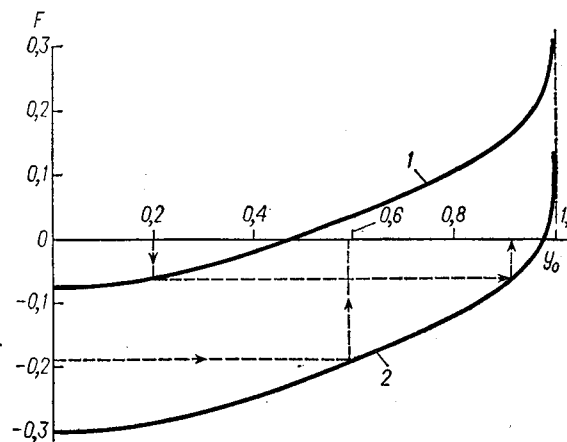


Рис. 2.11. График функций  $F$  [уравнение (2.85)]: 1 —  $F[y_0(0,225; Fo)]$ ; 2 —  $F[y_0(0, Fo)]$ .

10. По второй формуле (2.84) находятся значения концентрации извлекаемого компонента в растворителе на выходе из слоя

$$c_{ж}(0,225; Fo) = 30 \frac{y_0^3(0,225; Fo) - y_0^3(0, Fo)}{1 - y_0^3(0, Fo)}$$

для  $\tau < \tau_m = 1,22 \cdot 10^3$  с. Полученные результаты представлены на рис. 2.10.

11. По второму уравнению системы (2.86) определяется скорость движения по слою фронта полной отработки частиц

$$\frac{dX_0}{dFo} = \frac{30}{0,5 \cdot 4 \cdot 10^3} = 0,015$$

и значение безразмерной координаты фронта в зависимости от критерия  $F_0$ , отсчитываемого от времени начала движения фронта:

$$X_0 = 0,015 Fo$$

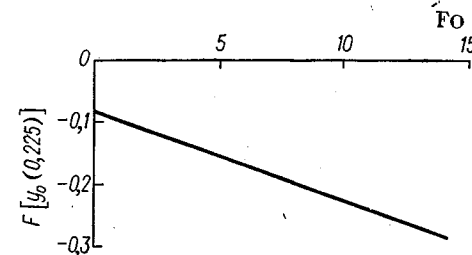


Рис. 2.12. Зависимость значения функции  $F$  от критерия  $F_0$ .

12. Из первого соотношения системы (2.86) получается:

$$F[y_0(0,225; Fo)] = 0,225 - 0,015 Fo + (-0,302)$$

Здесь  $F[0] = -0,302$  — значение функции (2.85) при  $y_0 = 0$  (в момент начала движения фронта полной отработки). Результаты расчетов нанесены на рис. 2.12.

13. Значения относительной глубины отработки верхнего слоя при произвольных значениях  $F_0$  определяются путем переноса значений  $F$  с рис. 2.12 на

кривую 2 рис. 2.10. Зависимость  $y_0(0,225; Fo)$  для второй стадии ( $\tau > \tau_m$ ) является продолжением этой же линии для  $\tau < \tau_m$  на рис. 2.11.

14. По последней формуле системы (2.86) находятся значения выходной концентрации растворителя для  $\tau > \tau_m$ :

$$c_{ж}(0,225; Fo) = 30y_0^3(0,225; Fo)$$

График зависимости этой концентрации от времени служит продолжением такой же кривой на рис. 2.11.

15. Точка пересечения концентрационной кривой с осью абсцисс дает полное время извлечения всего целевого компонента из слоя.

16. Графическое интегрирование кривой выходной концентрации определяет среднее значение концентрации компонента в растворителе:  $\bar{c}_{ж} = 17,3 \text{ кг/м}^3$ .

Модель послышной отработки предполагала равноценность пористой структуры в диффузионном отношении и правильную геометрическую форму частиц. К сожалению, в большинстве реальных процессов обе эти предпосылки соблюдаются лишь приближенно. Поэтому рассмотренные выше примеры аналитического решения могут быть использованы, как правило, для полуколичественных оценок. Однако несомненное преимущество аналитического метода заключается в том, что при этом не требуется проведения специальных кинетических экспериментов.

### Экспериментальная кинетика экстрагирования

В тех случаях, когда можно провести экспериментальное исследование кинетики отработки реального материала, непосредственные опытные результаты оказываются надежнее вычислений по имеющимся теоретическим формулам. При экстрагировании можно в полном объеме использовать метод кинетической функции, подробно изложенный выше на примере процесса растворения. Единственное обстоятельство, усложняющее в данном случае применение этого метода, состоит в том, что интенсивность процесса экстрагирования зависит не столько от внешних условий растворения, сколько от диффузионной проводимости пор. При этом нельзя безусловно считать, что скорость процесса экстрагирования зависит только от мгновенных значений параметров окружающей среды (концентрации, температуры, гидродинамической обстановки), поскольку изменение внешней обстановки не сразу приведет к соответствующей перестройке концентрационных полей внутри достаточно крупных частиц. Однако чем мельче частицы материала и чем медленнее изменяются параметры окружающей среды, тем с большим основанием можно принять процесс экстрагирования квазистационарным относительно меняющихся значений концентрации и температуры внешней среды.

**Характеристическая функция.** Существует еще один метод анализа процессов извлечения растворяющихся твердых включений из реальных тел произвольной формы [2]. Рассмотрим этот метод на примере извлечения твердой фазы из полости произвольной формы (рис. 2.13). В некоторый момент времени поверхность  $F$  разделяет пору на область  $I$ , занятую еще не растворенным веществом, и об-

ласть  $II$ , заполненную жидкостью. Растворенное с поверхности  $F$  вещество перемещается к устью поры за счет молекулярной диффузии (при условии  $\Delta c/\rho_T < 1$ , как указывалось выше, конвективным переносом за счет движения от устья поры можно пренебречь). Введем относительную концентрацию  $C = \frac{c^* - c}{c^* - c_{ж}}$  и будем считать, что углубление фронта растворения происходит достаточно медленно, чтобы профиль концентрации в области  $II$  можно было полагать квазистационарным. Скорость извлечения из полости произвольной формы может быть представлена следующим образом:

$$-\frac{dm}{d\tau} = -DF \left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|_F \quad (2.87)$$

Вводя долю вещества  $\gamma = m/m_0$ , содержащегося в области  $I$  к рассматриваемому моменту, и переходя к градиенту безразмерной концентрации, будем иметь вместо соотношения (2.87)

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\frac{D}{m_0} F \left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_F (c^* - c_{ж}) \quad (2.88)$$

В уравнении (2.88) существенным является то, что в правой части зависимость скорости растворения от концентрации целевого компонента в окружающей среде оказалась сосредоточенной в последнем сомножителе. Остальные величины правой части оказываются явными функциями относительной доли нерастворенного вещества  $\gamma$ . Действительно, каждым определенным размером (и формой) областей  $I$  и  $II$  (рис. 2.13) соответствует определенная величина  $\gamma$ . Следовательно, величина поверхности растворения  $F$  является функцией степени относительной отработки  $\gamma$ . Значение градиента относительной концентрации  $\left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|_F$ , зависящее от конфигурации зоны  $II$  и формы поверхности растворения, также будет непосредственной функцией доли нерастворенного вещества  $\gamma$ . Таким образом, можно полагать:

$$\frac{D}{m_0} F \left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|_F = \psi(\gamma) \quad (2.89)$$

Используя зависимость (2.89), разделим переменные в уравнении (2.88) и проведем интегрирование по  $\gamma$  в пределах от 1 до текущего значения  $\gamma$  при постоянном во времени значении  $c_{ж}$ :

$$-\int_1^\gamma \frac{d\gamma}{\psi(\gamma)} = (c^* - c_{ж}) \tau \quad (2.90)$$

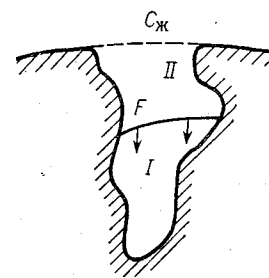


Рис. 2.13. Схема процесса растворения твердого вещества внутри поры произвольной формы:  $F$  — углубляющаяся поверхность растворения твердой фазы.



Интеграл в левой части уравнения (2.90) зависит от конкретной конфигурации пор, из которых происходит извлечение растворимого вещества. Непосредственно определить явный вид зависимости  $\psi(\gamma)$  для реальных веществ не представляется возможным. Метод анализа, основанный на обсуждаемых предположениях, состоит в том, что интеграл

$$\vartheta(\gamma) = - \int_1^{\gamma} \frac{d\gamma}{\psi(\gamma)} \quad (2.91)$$

находится на основе кинетических экспериментов по экстрагированию из конкретного материала при постоянном значении внешней концентрации  $c_{ж}$ . Так называемая характеристическая функция (2.91) в интегральном виде включает в себе сложную зависимость кинетики диффузионного извлечения твердых включений из реальных материалов. После подстановки характеристической функции в уравнение (2.88), получим:

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = c^* - c_{ж} \quad (2.92)$$

При интенсивном перемешивании концентрация  $c_{ж}$  одинакова для всех частиц материала. Это дает возможность путем усреднения по всем порам и частицам ввести понятие характеристической функции  $\vartheta(\gamma)$  для массы полидисперсных частиц, в том числе и для анизотропных материалов. В общем случае функция  $\vartheta(\gamma)$  интегрально учитывает все особенности свойств реального материала и величину внешнего диффузионного сопротивления. Характеристическая функция  $\vartheta(\gamma)$ , как и кинетическая, является полезной в тех случаях, когда модельные представления оказываются неудовлетворительными.

Наиболее простой метод экспериментального определения характеристической функции состоит в анализе проб материала, обрабатываемого при  $c_{ж} = \text{const}$ , в различные моменты времени. При этом получают экспериментальную зависимость  $\gamma(\tau)$  при  $c_{ж} = \text{const}$ .

Согласно уравнениям (2.90) и (2.91), характеристическая функция определяется следующим образом:

$$\vartheta(\gamma) = (c^* - c_{ж}) \tau = (c^* - c_{ж}) \tau(\gamma) \quad (2.93)$$

Здесь  $\tau(\gamma)$  — экспериментальная зависимость  $\gamma(\tau)$ , разрешенная относительно текущего времени экстрагирования. Такой метод наиболее прост для обработки опытных данных, но не всегда достаточно точен по экспериментальным измерениям и часто занимает много времени. Это связано с необходимостью анализа содержания целевого компонента в твердых частицах.

Как правило, точнее и быстрее можно анализировать концентрацию растворимого вещества в жидком растворителе  $c_{ж}$ . Наиболее легко осуществляется периодический процесс идеального смешения, при котором проба обрабатываемого материала взаимо-

действует с изменяющейся во времени, но постоянной по объему концентрацией растворителя. В процессе такого эксперимента регистрируется зависимость  $c_{ж}(\tau)$ . Согласно уравнению (2.90), характеристическая функция в зависимости от текущего времени будет иметь вид:

$$\vartheta(\tau) = \int_0^{\tau} [c^* - c_{ж}(\tau)] d\tau \quad (2.94)$$

Кроме того, уравнение материального баланса позволяет определить зависимость доли целевого компонента в твердой фазе от времени:

$$\gamma(\tau) = 1 - \frac{V}{M_0} [c_{ж}(\tau) - c_{ж0}] \quad (2.95)$$

Исключая из соотношений (2.94) и (2.95) текущее время экстрагирования, получаем характеристическую функцию  $\vartheta(\gamma)$ .

**Расчет периодических и непрерывных процессов.** Сформулируем задачу в виде следующей системы уравнений:

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = c^* - c_{ж}; \quad \vartheta = \vartheta(\gamma) \quad \text{и} \quad \kappa(1 - \gamma) = c_{ж} - c_m; \quad \kappa = \frac{M_{\tau}}{V} \leq 0 \quad (2.96)$$

Здесь третье уравнение — материальный баланс для случая прямо- или противотока, а второе представляет собой известный из эксперимента явный вид характеристической функции. Величина  $M_{\tau}$  — массовый расход растворяющегося твердого вещества на входе в аппарат;  $V$  — объемный расход растворителя.

Для решения системы (2.96) характеристическая функция представляется в виде обратной зависимости  $\vartheta(\vartheta)$ , которая подставляется в уравнение баланса. Значение  $c_{ж}$ , полученное из балансового соотношения, подставляется в дифференциальное уравнение системы (2.96), которое легко интегрируется, поскольку переменные при использовании метода характеристической функции всегда разделяются:

$$\tau = \int_0^{\vartheta} \frac{d\vartheta}{c^* - c_m - \kappa[1 - \gamma(\vartheta)]} \quad (2.97)$$

Соотношение (2.97) устанавливает зависимость  $\vartheta(\tau)$  для непрерывных процессов прямо- и противотока. Практически наиболее интересная зависимость массосодержания твердой фазы от времени ее обработки  $\gamma(\tau)$  находится исключением  $\vartheta$  при совместном рассмотрении полученной из соотношения (2.97) зависимости  $\vartheta(\tau)$  и определенной выше зависимости  $\gamma(\vartheta)$ . Связь между текущим временем отработки и координатой внутри прямо- или противотока аппарата ( $x$ ) для частиц неизменного размера дается очевидным кинематическим соотношением расхода  $x = vt$ .

**Пример 2.2.** Рассмотрим процесс непрерывного извлечения растворимого твердого вещества из пористого дисперсного материала. Расходы дисперсной

фазы  $V_T = 0,585 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и экстрагента  $V = 0,01 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Порозность слоя дисперсного материала  $\epsilon = 0,45$ .

Требуется определить распределение степени извлечения и концентрации в экстрагенте по длине прямооточного аппарата.

Исходной кинетической информацией для данного материала служит экспериментальная кривая изменения концентрации целевого компонента в растворе при периодической обработке материала в условиях полного перемешивания (рис. 2.14). Концентрация насыщения в системе при постоянной температуре процесса  $c^* = 45 \text{ кг/м}^3$ , объемная доля заполнения пористого материала растворяющимся твердым веществом  $\epsilon_m = 0,38$ . Плотность растворимого вещества  $\rho_T = 1800 \text{ кг/м}^3$ . При получении кривой  $c_{ж}(\tau)$  отношение исходной массы целевого компонента к объему растворителя равно  $43,5 \text{ кг/м}^3$ .

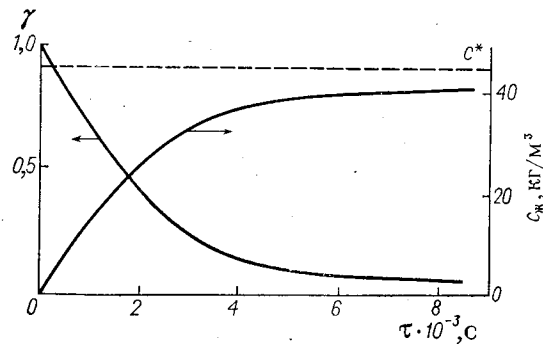


Рис. 2.14. Экспериментальные данные по кинетике экстрагирования.

1. Строим кривую изменения  $\gamma(\tau)$  по уравнению баланса растворимого вещества (2.95).

2. По уравнению (2.94) путем графического вычисления определенного интеграла с переменным верхним пределом находим зависимость  $\phi(\tau)$  (рис. 2.15).

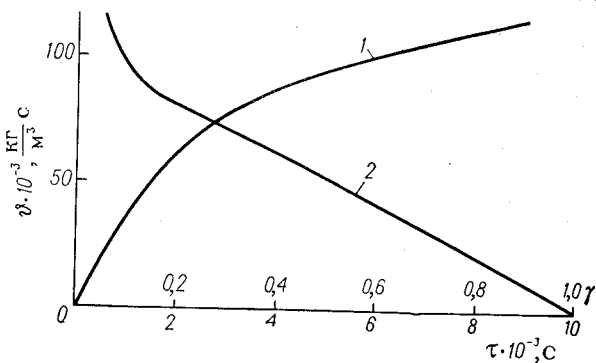


Рис. 2.15. Характеристическая функция процесса экстрагирования: 1— $\phi(\tau)$ ; 2— $\phi(\gamma)$ .

3. Исключив из зависимостей  $\gamma(\tau)$  и  $\phi(\tau)$  текущее время, получим характеристическую функцию процесса  $\phi(\gamma)$ .

4. По заданным величинам расходов определяем параметр  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{M_T}{V} = \frac{\epsilon_m \rho_T V_T}{V} = \frac{0,38 \cdot 1,8 \cdot 10^3 \cdot 0,585 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 40 \text{ кг/м}^3$$

Рассмотрим сначала прямооточный непрерывный процесс, для которого  $\kappa > 0$  и  $c_m = c_{ж0} = 0$  при исходном экстрагенте, свободном от извлекаемого компонента.

ри периодической обработке материала в условиях полного перемешивания (рис. 2.14). Концентрация насыщения в системе при постоянной температуре процесса  $c^* = 45 \text{ кг/м}^3$ , объемная доля заполнения пористого материала растворяющимся твердым веществом  $\epsilon_m = 0,38$ . Плотность растворимого вещества  $\rho_T = 1800 \text{ кг/м}^3$ . При получении кривой  $c_{ж}(\tau)$  отношение исходной массы целевого компонента к объему растворителя равно  $43,5 \text{ кг/м}^3$ .

Характеристическая функция процесса определяется по исходной кинетической кривой  $c_{ж}(\tau)$ .

5. Вычисляем ряд значений подинтегральной функции в уравнении (2.97) при различных величинах характеристической функции. График полученной таким образом подинтегральной функции представлен на рис. 2.16 (сплошная линия).

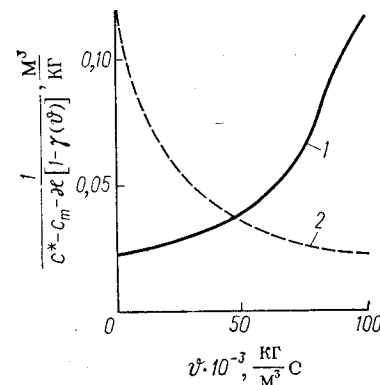


Рис. 2.16. Значение подинтегральной функции в уравнении (2.97): 1—прямоток; 2—противоток.

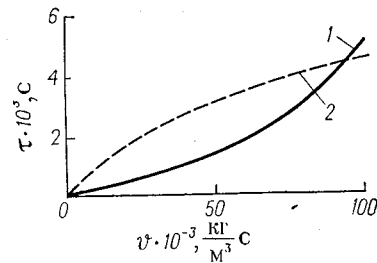


Рис. 2.17. Время обработки дисперсного материала: 1—прямоток; 2—противоток.

6. Графическое интегрирование этой кривой дает в соответствии с уравнением (2.97) связь между временем обработки частиц дисперсной фазы и значением характеристической функции (сплошная линия на рис. 2.17).

7. Исключением  $\phi$  при совместном рассмотрении функции  $\phi(\gamma)$  (рис. 2.15) и  $\tau(\phi)$  (сплошная линия на рис. 2.17) определяем функцию  $\gamma(\tau)$  для прямооточного процесса (рис. 2.18).

8. Находим линейную скорость движения дисперсного материала:

$$v = \frac{V_T}{1 - \epsilon} = \frac{0,585 \cdot 10^{-3}}{1 - 0,45} = 1,063 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$$

9. Любому значению  $\tau$  соответствует текущая координата  $x = 1,063 \cdot 10^{-3} \tau$  (ось абсцисс на рис. 2.18).

10. Из балансового равенства системы (2.96) вычисляем концентрацию целевого компонента в экстрагенте (рис. 2.18).

Для противоточного движения фаз  $\kappa = -40 \text{ кг/м}^3$  и  $c_m = c_{ж.к}$ . Если для расчета принять  $c_{ж.к} = 36,7 \text{ кг/м}^3$ , то аналогичные операции и построения для тех же входных данных приводят к результатам, представленным на рис. 2.16—2.18 штриховыми линиями.

В процессе экстрагирования из неподвижного слоя частиц относительное массосодержание материала является функцией двух независимых переменных  $\gamma(x, \tau)$ . Следовательно, и характеристи-

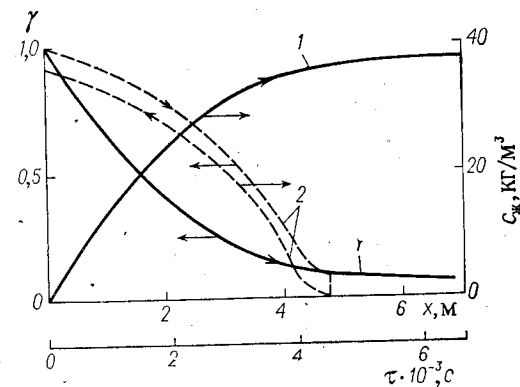


Рис. 2.18. Концентрационные кривые для твердой и жидкой фаз: 1—прямоток; 2—противоток.

ческая функция также зависит от двух переменных  $\vartheta[\gamma(x, \tau)]$ . Согласно общему соотношению (2.92), для слоя имеем:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = c^* - c_{ж}(x, \tau) \quad (2.98)$$

Уравнение (2.98) замыкается соотношением материального баланса для элементарного участка неподвижного слоя:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{ж}}{\partial x} = 0 \quad (2.99)$$

где  $m(x, \tau)$  — масса целевого компонента в единице объема слоя;  $w$  — скорость экстрагента.

Подставив выражение концентрации целевого компонента в жидкой фазе  $c_{ж}(x, \tau)$  из уравнения (2.98) в соотношение (2.99), получим:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} - w \frac{\partial \vartheta}{\partial x \partial \tau} = 0 \quad (2.100)$$

Интегрирование уравнения (2.100) по времени дает:

$$m - w \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = f(x) \quad (2.101)$$

где  $f(x)$  — произвольная функция координаты, определяемая из начальных условий для неподвижного слоя [7].

При  $\tau = 0$  массосодержание слоя одинаково по высоте, и, следовательно, для определения вида функции  $f(x)$  будем иметь  $m|_{\tau=0} = m_0$  и  $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}|_{\tau=0} = 0$ . Подстановка этих условий в соотношение (2.101) дает  $f(x) = m_0$ . В результате получим:

$$-w \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = m_0 [1 - \gamma(x, \tau)] \quad (2.102)$$

После интегрирования уравнения (2.102) имеем:

$$\frac{x}{w} = - \int_{\vartheta(0, \tau)}^{\vartheta(x, \tau)} \frac{d\vartheta}{m_0 [1 - \gamma(\vartheta)]} \quad (2.103)$$

где под знаком определенного интеграла функция  $\gamma(x, \tau)$  заменена на  $\gamma(\vartheta)$ , т. е. на экспериментальную зависимость  $\vartheta(\gamma)$ , решенную относительно аргумента. Нижний предел интегрирования  $\vartheta(0, \tau)$  соответствует значению характеристической функции для лобового слоя частиц, взаимодействующих с растворителем исходной концентрации  $c_{ж0}$ . Следовательно, выражение для  $\vartheta(0, \tau)$  находится непосредственно из соотношения (2.92):

$$\vartheta(0, \tau) = (c^* - c_{ж0}) \tau$$

Таким образом, после вычисления интеграла в соотношении (2.103) как функции его верхнего предела получим зависимость характеристической функции от координаты и времени. Подстановка найденной зависимости  $\vartheta(x, \tau)$  в уравнение (2.98) определит функциональную связь  $c_{ж}(x, \tau)$ , а использование  $c_{ж}(x, \tau)$  в уравнении (2.99) после его интегрирования по времени устанавли-

вает зависимость массосодержания частиц от координаты и времени  $m(x, \tau)$ , что полностью решает задачу экстрагирования из неподвижного слоя реального пористого материала.

При экспериментальном определении характеристической функции проба материала должна быть представительной в отношении ее фракционного состава и начального распределения растворимого вещества в отдельных частицах. Природа растворителя и температура процесса при определении характеристической функции и в условиях ее использования должны быть одинаковыми.

В тех случаях, когда внешнее кинетическое сопротивление влияет на процесс экстрагирования, явный вид характеристической функции необходимо получать при внешних условиях, максимально приближенных к будущим действительным условиям осуществления промышленного процесса.

Метод характеристической функции имеет существенные преимущества при анализе реальных систем по сравнению с аналитическими методами, основанными, как правило, на упрощенных модельных представлениях о процессе отработки частицы материала. Однако приведенный выше анализ независимости характеристической функции от концентрации целевого компонента в растворителе не является строгим. Поэтому при экспериментальном определении функции  $\vartheta$  в этом следует убедиться, проводя опыты при различных значениях внешней концентрации.

Сравнение методов характеристической и кинетической функции показывает, что они во многом аналогичны и служат одной цели — учесть кинетику отработки реальных материалов, не прибегая к упрощенным модельным представлениям. Применение того или иного метода зависит от условий решаемой задачи. Так, метод кинетической функции  $\gamma(\theta)$  в качестве аргумента содержит время, отнесенное к времени полного растворения. Поэтому экспериментально определенная функция  $\gamma(\theta)$  оказывается более удобной при анализе процессов, развивающихся во времени или имеющих распределение дисперсного материала по времени пребывания в зоне обработки (аппараты с перемешиванием среды), когда среднее значение степени отработки отдельных порций выгружаемого продукта определяется интегрированием кинетической функции по времени.

Метод характеристической функции  $\vartheta(\gamma)$  эффективен в основном для процессов, лимитируемых сопротивлением внутреннему массопереносу, поэтому сама функция зависит от степени извлечения целевого компонента. Функцию  $\vartheta(\gamma)$  удобнее применять в случае непрерывных процессов. Кинетическая функция включает в себе больший объем информации о процессе, содержащийся в зависимости времени полного растворения ( $\tau_m$ ) от внешних условий, тогда как характеристическая функция полагается инвариантной относительно внешних условий процесса. Если такое предположение не оправдывается, например по отношению к температуре, то вместо одной функции  $\vartheta(\gamma)$  необходимо рассматривать семейство характеристических функций.

### 2.3. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим процессы извлечения целевого компонента из раствора, заполняющего поры материала. В этих случаях извлечение компонента происходит за счет его переноса в жидкой фазе растворителя, который находится в порах в неподвижном состоянии. Механизм такого внутреннего переноса обычно принимается чисто диффузионным, с постоянным коэффициентом диффузии. Указанным условиям соответствует одномерное дифференциальное уравнение диффузии, справедливое для тел любой из трех классических форм:

$$\frac{\partial c_T}{\partial \tau} = D_a \left( \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{x} \frac{\partial c_T}{\partial x} \right) \quad (2.104)$$

Для пластины  $\Gamma = 0$ , для бесконечного цилиндра  $\Gamma = 1$  и тела сферической формы  $\Gamma = 2$ .

#### Монодисперсный материал

Задача о диффузионном извлечении целевого компонента из тел пластинчатой формы в случае периодического или непрерывного процесса при равномерной начальной концентрации и симметричных граничных условиях третьего рода формируется следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_T}{\partial Fo} &= \frac{\partial^2 c_T}{\partial X^2} \\ c_T|_{Fo=0} &= c_{T0} \\ \frac{\partial c_T}{\partial X} \Big|_{X=0} &= 0 \\ \frac{\partial c_T}{\partial X} \Big|_{X=1} &= Bi (c_T|_{X=1} - c_{ж}) \\ c_{ж} - c_m &= \kappa (c_{T0} - \bar{c}_T) \end{aligned} \right\} \quad (2.105)$$

где  $X = x/R$ ;  $Fo = D_a \tau / R^2$ ;  $Bi = \beta R / D_a$ .

Приведем окончательную форму решения [2, 7—9] системы (2.105) относительно распределения концентрации извлекаемого компонента в твердых частицах по их внутренней координате  $c_T(X, Fo)$ , среднего значения концентрации в твердой фазе  $\bar{c}_T(Fo)$  и содержания компонента в экстрагенте  $c_{ж}(Fo)$ :

$$\frac{c_{T0} - c_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2[\kappa - (\mu_i^2/Bi)]}{\left(\frac{\mu_i^2}{Bi} - \kappa\right) + \mu_i^2 \left(1 + \frac{1}{Bi}\right) + \kappa} \frac{\cos \mu_i X}{\cos \mu_i} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.106)$$

$$\frac{c_{T0} - c_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\left(\frac{\mu_i^2}{Bi} - \kappa\right) + \mu_i^2 \left(1 + \frac{2}{Bi}\right) + \kappa} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.107)$$

$$c_{ж} = c_{ж0} + \kappa (c_{T0} - \bar{c}_T) \quad (2.108)$$

где  $\mu_i$  — корни уравнения

$$\text{ctg } \mu = \frac{\mu}{Bi} - \frac{\kappa}{\mu} \quad (2.109)$$

Аналогично для тел сферической формы:

$$\frac{c_{T0} - c_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \left(3\kappa - \frac{\mu_i^2}{Bi}\right)}{\left(3\kappa - \frac{\mu_i^2}{Bi}\right)^2 + \mu_i^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9\kappa} \frac{\sin \mu_i X}{X \sin \mu_i} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.110)$$

$$\frac{c_{T0} - \bar{c}_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6}{\left(3\kappa - \frac{\mu_i^2}{Bi}\right)^2 + \mu_i^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9\kappa} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.111)$$

где характеристические числа задачи находятся из трансцендентного соотношения

$$\text{ctg } \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{3\frac{\kappa}{\mu} - \frac{\mu}{Bi}} \quad (2.112)$$

а концентрация в жидкой фазе определяется уравнением материального баланса (2.108).

В случае тел, имеющих форму бесконечных цилиндров

$$\frac{c_{T0} - c_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2[2\kappa - (\mu_i^2/Bi)]}{\left(2\kappa - \frac{\mu_i^2}{Bi}\right)^2 + \mu_i^2 + 4\kappa} \frac{J_0(\mu_i X)}{J_0(\mu_i)} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.113)$$

$$\frac{c_{T0} - \bar{c}_T}{c_{T0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{\left(2\kappa - \frac{\mu_i^2}{Bi}\right)^2 + \mu_i^2 + 4\kappa} e^{-\mu_i^2 Fo} \quad (2.114)$$

$$\frac{J_1(\mu)}{J_0(\mu)} = \frac{1}{\frac{\mu}{Bi} - \frac{2\kappa}{\mu}} \quad (2.115)$$

и для  $c_{ж}$  вновь используется баланс (2.108).

Предельным переходом  $Bi \rightarrow \infty$  из приведенных соотношений можно получить решение задачи для граничных условий первого рода при отсутствии кинетического сопротивления внешнего переноса.

Для прямо- и противоточных процессов переход от текущего времени обработки фаз к продольной координате аппарата вновь осуществляется по уравнению расхода каждой из фаз.

Решение задачи о диффузионном извлечении из неподвижного слоя монодисперсного материала может быть получено для частиц простейших форм [10, 11].

Для непрерывного процесса экстрагирования при полном перемешивании фаз справедливо решение (1.118).

**Пример 2.3.** Рассмотрим процесс прямоочного извлечения из частиц  $R = 0,75 \cdot 10^{-3}$  м чистым экстрагентом. Объемный расход твердой фазы  $V_T = 0,0025 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и жидкости  $V_J = 0,025 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Плотность и вязкость экстрагента  $\rho_J = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  и  $\mu_J = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Пористость частиц  $\epsilon_M = 0,45$  и порозность слоя дисперсной фазы  $\epsilon = 0,5$ . Коэффициент диффузии молекул целевого компонента в экстрагенте  $D = 5,33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

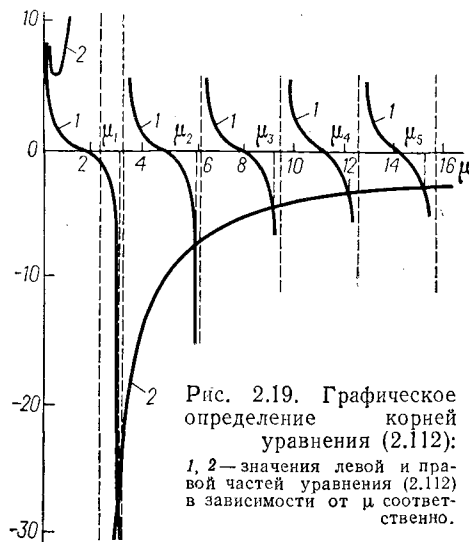


Рис. 2.19. Графическое определение корней уравнения (2.112): 1, 2 — значения левой и правой частей уравнения (2.112) в зависимости от  $\mu$  соответственно.

1. Определяем значение критерия Прандтля:

$$\text{Pr} = \frac{\mu_J}{\rho_J D} = \frac{1,15 \cdot 10^{-3}}{1,1 \cdot 10^3 \cdot 5,33 \cdot 10^{-9}} = 196$$

2. Скорость движения жидкости в зазорах между частицами

$$\omega = V_J / \epsilon = 0,025 / 0,5 = 0,05 \text{ м/с}$$

и линейная скорость дисперсного материала

$$v = V_T / (1 - \epsilon) = 0,0025 / (1 - 0,5) = 0,005 \text{ м/с}$$

3. Находим значение критерия Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{(\omega - v) \cdot 2R \rho_J}{\mu_J} = \frac{(0,05 - 0,005) \cdot 2 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 10^3}{1,15 \cdot 10^{-3}} = 64,1$$

4. Величину критерия Нуссельта Nu определим из критериального уравнения [2]:

$$\text{Nu} = 0,8 \text{ Pr}^{1/3} \text{ Re}^{1/2} = 0,8 \cdot 196^{1/3} \cdot 64,1^{1/2} = 37,2$$

5. Коэффициент массоотдачи:

$$\beta = \text{Nu} \frac{D}{2R} = 37,2 \frac{5,33 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

6. Находим значение коэффициента  $\kappa$ :

$$\kappa = \epsilon_M V_T / V_J = 0,45 \cdot 0,0025 / 0,025 = 0,045$$

7. Рассчитываем значение критерия Био Bi:

$$\text{Bi} = \frac{\beta R}{D_0} = \frac{1,31 \cdot 10^{-4} \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}}{0,45 \cdot 5,33 \cdot 10^{-9}} = 40,8$$

Здесь  $D_0 = \epsilon_M D$  — эквивалентный коэффициент диффузии в пористом материале.

8. Решением трансцендентного уравнения (2.112) определяем собственные числа задачи  $\mu_i$ :

$$\text{ctg } \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{3 \frac{0,045}{\mu} - \frac{\mu}{40,8}}$$

Нахождение корней уравнения  $\mu_i$  представлено на рис. 2.19, где графически изображены левая (1) и правая (2) части характеристического уравнения (2.110) [положительная ветвь графика правой части равенства (2.110) в пределах от нуля до точки разрыва функции  $\mu = 2,34$  не дает пересечения с функцией  $\text{ctg } \mu$  при конечных значениях левой и правой частей уравнения].

Из рис. 2.19 определяем значения первых пяти корней уравнения:  $\mu_1 = 3,17$ ;  $\mu_2 = 6,05$ ;  $\mu_3 = 9,16$ ;  $\mu_4 = 12,15$  и  $\mu_5 = 15,27$ .

9. По уравнению (2.111) находят значения средней относительной концентрации в твердом материале:

$$\frac{\bar{c}_T}{c_{T0}} = 1 - \frac{1}{1 + 0,045} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6 \exp \left[ -\mu_i^2 \frac{2,4 \cdot 10^{-9}}{(0,75 \cdot 10^{-3})^2} \tau \right]}{\left( 3 \cdot 0,045 - \frac{\mu_i^2}{40,8} \right)^2 + \left( 1 - \frac{1}{40,8} \right) \mu_i^2 + 9 \cdot 0,045}$$

Результаты расчетов по этому уравнению с заменой  $\tau = x/v$  представлены на рис. 2.20. Нижняя кривая соответствует изменению концентрации в экстрагенте. Предел кривых  $\bar{c}_T/c_{T0}$  и  $c_J/c_{T0}$  определяется при  $x \rightarrow \infty$ :

$$\frac{\bar{c}_T}{c_{T0}} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 1 - \frac{1}{1,045} = 0,043$$

### Полидисперсный материал

Пусть имеется смесь из  $k$  фракций сферических частиц. Каждая фракция имеет массу  $m_j$  ( $j = 1, 2, \dots, k$ ). Уравнение диффузии записывается для каждой фракции:

$$\frac{\partial c_{Tj}}{\partial \tau} = D_0 \left( \frac{\partial^2 c_{Tj}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{Tj}}{\partial r} \right) \quad (2.116)$$

Граничные условия для всех фракций одинаковы:

$$c_{Tj} |_{\tau=0} = c_{T0}; \quad \frac{\partial c_{Tj}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

Примем  $\text{Bi} \rightarrow \infty$ , тогда у наружной поверхности всех зерен концентрация равна концентрации в жидкой фазе  $c_{Tj} |_{r=R} = c_{Jj}$ . В свою очередь концентрация в жидкости связана соотношением материального баланса с концентрацией в твердой фазе  $\bar{c}_T$ , усредненной по всем фракциям:

$$c_{Jj} = c_{Tj} + \kappa (c_{T0} - \bar{c}_T) \quad (2.117)$$

Решение задачи об экстрагировании из полидисперсного материала при непрерывной или периодической схемах процесса может

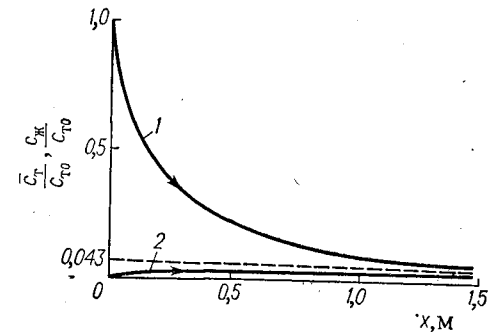


Рис. 2.20. Распределение относительных концентраций в твердой (1) и жидкой (2) фазах при прямоочном процессе.

быть получено методом преобразования Лапласа [7]:

$$\frac{c_{\tau 0} - \bar{c}_{\tau}}{c_{\tau 0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\kappa \left[ 1 + 3\kappa \left( 1 - \frac{1}{\mu_i^2} + \sum_{j=1}^k m_j \operatorname{ctg}^2 \frac{\mu_j}{\alpha_j} \right) \right]} \exp \left( -\mu_i^2 \frac{D_{\text{эф}} \tau}{R_m^2} \right) \quad (2.118)$$

$$\frac{c_{\tau 0} - \bar{c}_{\tau j}}{c_{\tau 0} - c_m} = \frac{1}{1 + \kappa} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6 \left( \frac{\alpha_j^2}{\mu_i^2} - \frac{\alpha_j}{\mu_i} \operatorname{ctg} \frac{\mu_j}{\alpha_j} \right)}{1 + 3\kappa \left( 1 - \frac{1}{\mu_i^2} + \sum_{j=1}^k m_j \operatorname{ctg}^2 \frac{\mu_j}{\alpha_j} \right)} \exp \left( -\mu_i^2 \frac{D_{\text{эф}} \tau}{R_m^2} \right) \quad (2.119)$$

Здесь

$$\alpha_j = \frac{R_m}{R_j}, \quad R_m^2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^k \frac{m_j}{R_j^2}}$$

а собственные числа задачи  $\mu_i$  определяются из характеристического уравнения

$$\frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\kappa} = \sum_{j=1}^k m_j \alpha_j \operatorname{ctg} \frac{\mu}{\alpha_j} \quad (2.120)$$

Рассматривая соотношение (2.118) совместно с уравнением (2.117), получим значение концентрации целевого компонента  $c_{\text{ж}}$ .

Полученные решения (2.118) и (2.119) могут быть использованы для расчетов при больших значениях критерия Фурье ( $D_{\text{эф}} \tau / R_m^2 > 0,2$ ), причем сходимость решения для отдельных фракций (2.119) хуже, чем для среднего значения концентрации (2.118).

Целевой компонент сравнительно быстро извлекается из мелких частиц, увеличивая концентрацию в жидкой фазе. Это может привести к тому, что после выравнивания концентрации в жидкости и в мелкой фракции продолжающееся поступление компонента из крупных частиц приведет к обратному процессу — поглощению части целевого компонента мелкими частицами (рис. 2.21).

Переход от дискретного фракционного состава полидисперсного материала к непрерывному распределению по размерам ослож-

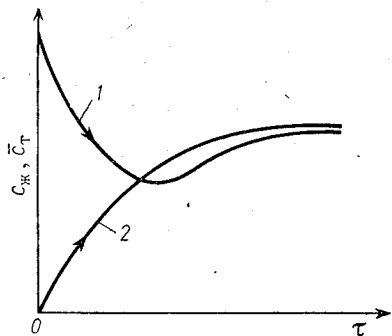


Рис. 2.21. Концентрационные кривые для твердой и жидкой фаз при растворении полидисперсного материала: 1 — концентрация в мелкой фракции; 2 — концентрация в экстрагенте.

няет задачу, приводя к необходимости вычисления сложных интегралов.

**Пример 2.4.** Рассмотрим процесс извлечения целевого компонента из полидисперсного материала следующего состава:  $R_1 = 1 \cdot 10^{-3}$  м,  $R_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  м,  $R_3 = 2 \cdot 10^{-3}$  м и  $R_4 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м с массовыми долями соответственно  $m_1 = 0,2$ ,  $m_2 = 0,4$ ,  $m_3 = 0,3$  и  $m_4 = 0,1$ . Расход твердой фазы  $G_{\tau} = 11,9$  кг/(м<sup>2</sup>·с), начальная концентрация  $c_{\tau 0} = 150$  кг/м<sup>3</sup>, плотность частиц материала  $\rho_{\tau} = 1,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, пористость частиц  $\epsilon_m = 0,43$ , порозность движущегося слоя  $\epsilon = 0,35$ .

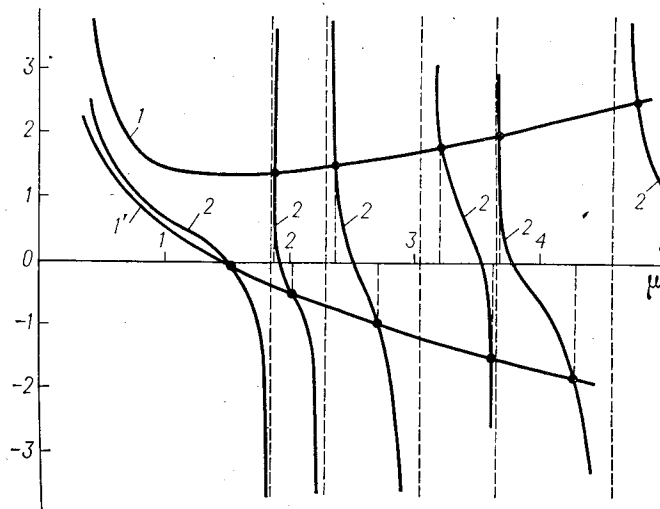


Рис. 2.22. Графическое определение корней уравнения (2.120): 1, 1' — значение левой части уравнения (2.120) для прямо- и противотока соответственно; 2 — значение правой части уравнения (2.120).

Расход жидкого экстрагента, свободного от извлекаемого вещества ( $c_{\text{ж}0} = 0$ ),  $V_{\text{ж}} = 0,0043$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с). Коэффициент диффузии извлекаемого вещества  $D = 3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с.

1. Определяем отношение объемных расходов фаз:

$$\kappa = \frac{\epsilon_m G_{\tau}}{V_{\text{ж}} \rho_{\tau}} = \frac{0,43 \cdot 11,9}{0,0043 \cdot 1,7 \cdot 10^3} = 0,70$$

2. Находим среднее значение радиуса:

$$R_m = \left[ \frac{0,2}{(1 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{0,4}{(1,5 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{0,3}{(2 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{0,1}{(2,5 \cdot 10^{-3})^2} \right]^{-1/2} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

3. Рассчитываем относительные коэффициенты:

$$\alpha_1 = 1,46/1 = 1,46; \quad \alpha_2 = 1,46/1,5 = 0,972; \quad \alpha_3 = 1,46/2 = 0,730; \quad \alpha_4 = 1,46/2,5 = 0,584$$

4. Характеристическое уравнение (2.120) для определения собственных чисел задачи для прямотока будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3 \cdot 0,7} = 0,292 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{1,46} + 0,400 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{0,972} + 0,219 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{0,730} + 0,0584 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{0,584}$$

графический способ решения которого представлен на рис. 2.22, а более точный итерационный метод дает следующие значения первых четырех корней:  $\mu_1 = 1,853$ ,  $\mu_2 = 2,371$ ,  $\mu_3 = 3,237$ ,  $\mu_4 = 3,679$ .

5. Находим значение эквивалентного коэффициента диффузии:

$$D_э = 0,43 \cdot 3 \cdot 10^{-8} = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

6. По соотношению (2.118) определяем среднюю концентрацию целевого компонента в твердой фазе. Связь времени обработки материала и продольной координаты  $x = vt$ . Здесь  $v$  — линейная скорость движения твердой фазы:

$$v = \frac{G_T}{\rho_T (1 - \epsilon)} = \frac{11,9}{1,7 \cdot 10^3 (1 - 0,35)} = 0,0108 \text{ м/с}$$

Графики распределения среднего значения концентрации целевого компонента в материале и в экстрагенте по длине прямоточного аппарата представлены на рис. 2.23.

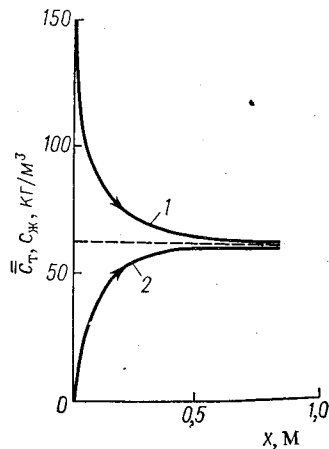


Рис. 2.23. Распределение концентраций при экстрагировании из полидисперсного материала в случае прямотока.  
1 —  $c_T$ ; 2 —  $c_ж$ .

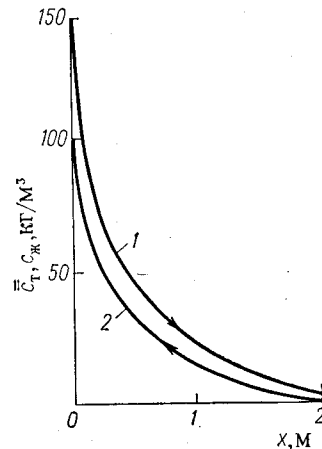


Рис. 2.24. Распределение концентраций при экстрагировании из полидисперсного материала в случае противотока:  
1 —  $c_T$ ; 2 —  $c_ж$ .

7. Для противоточного движения фаз соответственно будем иметь:  $\mu_1 = 1,577$ ,  $\mu_2 = 1,991$ ,  $\mu_3 = 2,760$  и  $\mu_4 = 3,606$  (нижняя кривая на рис. 2.22).

8. Расчеты по соотношению (2.118) для противотока (при длине аппарата 2 м) приводят к результатам, представленным на рис. 2.24.

### Экспериментальная кинетика экстрагирования

В процессах экстрагирования из растворов также можно использовать экспериментальные кинетические данные, полученные при экстрагировании из конкретного материала реальной формы. Цель такого метода — определить явный вид экспериментальной кривой извлечения для реального материала в условиях надежного и относительно простого опыта, чтобы можно было рассчитывать процессы диффузионного извлечения в иных концентрационных условиях.

Предполагая в данном случае, что процесс извлечения из каждой поры материала определяется диффузионным уравнением

(1.65) с постоянным значением коэффициента диффузии  $D$ , оказывается возможным [7] установить непосредственную аналитическую связь между экспериментально полученной стандартной функцией  $\frac{c_{T0} - c_T}{c_{T0} - c_{ж}} = f(\tau)$  и результатом процесса извлечения в изменяющихся условиях, соответствующих реальным экстракционным аппаратам. Практическое применение метода стандартной функции встречает существенные математические трудности.

Метод имеет много общего с рассмотренными методами кинетической и характеристической функций. Во всех случаях экспериментальные данные по кинетике обработки реального материала учитывают действительную ситуацию внутреннего и внешнего переноса целевого компонента. Такие методы надежнее аналитических, особенно для расчета процессов извлечения из полидисперсных материалов неправильной формы.

Однако в этих методах тоже используются некоторые упрощенные представления не только о структуре потоков в аппарате, но и о характере внутренней кинетики. Например, в методе стандартной функции предполагается, что внутренний перенос компонента может быть описан простым диффузионным уравнением. Строго говоря, подобное предположение требует экспериментального подтверждения для каждого конкретного материала. Можно считать, что все эти способы расчета являются разновидностью единого метода макрокинетического анализа взаимодействия дисперсной и сплошной фаз на основе экспериментально определяемой кинетики интегральной обработки реального материала. Такого рода методы находят широкое применение и при расчете других массообменных процессов (кристаллизация, адсорбция, сушка, каталитические процессы).

### Численные методы расчета процессов экстрагирования

Выше все процессы диффузионного извлечения рассматривались при постоянных значениях коэффициента внутренней диффузии, интенсивности внешней массоотдачи, размеров частиц и расходов взаимодействующих фаз. В реальных условиях работы экстракционной аппаратуры некоторые из этих параметров вследствие технологических причин или конструктивных особенностей аппарата могут изменяться либо по длине зоны взаимодействия (непрерывные процессы прямо- и противотока), либо во времени (периодическое экстрагирование).

При извлечении из неподвижного слоя материала указанные параметры могут быть одновременно функцией координат и времени. Например, коэффициент диффузии в процессе экстрагирования некоторых материалов может изменяться на порядок [12]. Размер частиц может уменьшаться при их истирании за счет взаимодействия друг с другом или с транспортирующим устройством. С уменьшением размеров частиц меняется коэффициент внешней массоотдачи.

Прямые аналитические методы решения диффузионного уравнения (2.104) при переменных  $D_0$ ,  $R$ ,  $c_{ж}$  и  $\beta$  в общем случае невозможны. Поэтому естественным при анализе таких задач является переход к расчету в пределах отдельных небольших интервалов, где с некоторым приближением можно принять все параметры постоянными. В экстракционной технике известен метод интервально-итерационного анализа [12], основанный на предположении о линейном характере изменения концентрации растворителя в пределах каждого интервала. При этом, с одной стороны, интервалы должны быть не слишком малыми, чтобы в каждом из них содержалось представительное количество частиц, а с другой — достаточно малыми, чтобы можно было считать параметры процесса неизменными, а изменение концентрации — линейным.

Задача интервального метода сводится к нахождению поля концентрации целевого компонента внутри частиц правильной формы. Основная трудность анализа заключается в том, что в каждый последующий интервал (кроме первого) частицы входят не с равномерной концентрацией целевого компонента, как это обычно имело место в задачах, рассматриваемых ранее, а со сложным начальным распределением компонента по радиусу частиц, соответствующем конечному для предыдущего интервала. Разновидностью аналитической процедуры может служить [12] введение избыточной концентрации компонента внутри частицы по отношению к концентрации в жидкости, что позволяет вместо однородного уравнения (2.104) с переменной во времени концентрацией окружающей среды рассматривать неоднородное дифференциальное уравнение нестационарной диффузии, но с постоянными граничными условиями.

Расчет по интервальной схеме предполагает, что значение параметров процесса известно во всем диапазоне изменения условий процесса.

Прямочная схема движения значительно проще противоточной по объему необходимых для расчета вычислений (аналогичная ситуация имела место при расчете каскада аппаратов).

Поскольку аналитические решения для каждого интервала представляются бесконечными рядами, имеющими разную скорость сходимости на каждом интервале, то расчеты экстракционных процессов интервально-итерационным методом практически возможны только при помощи ЭВМ.

#### Экспериментальное определение $D_0$

Наиболее широкое распространение в экстракционной технике получили следующие методы: стационарный метод диффузии через мембрану, выполненную из исследуемого материала; нестационарный метод, использующий имеющиеся аналитические решения для тел классической формы, и метод деления исследуемого материала на отдельные слои для анализа нестационарного концентрационного поля внутри материала.

Стационарный метод в принципе не отличается от рассмотренного в разделе 1.3 и в экстракционной технике он применяется для анализа внутреннего переноса в капиллярно-пористых телах с жестким скелетом [13], в полимерных материалах [14] и в материалах, характерных для пищевой промышленности [15]. Формула, по которой вычисляется величина коэффициента диффузии, получается из выражения для стационарного диффузионного потока и для образца плоской формы имеет вид

$$D_0 = \frac{jL}{c_1 - c_2}$$

Кроме отмеченных ранее, здесь имеются трудности, связанные с перемешиванием жидкостей в каждом из объемов, разделенных мембраной. Перемешивание применяется, чтобы по возможности исключить внешнее сопротивление. Однако циркуляционные токи жидкости могут создавать на границе с мембраной локальные динамические давления, отличные от среднего давления в обоих объемах жидкости. Если эти локальные давления неодинаковы с двух сторон образца, то возникшая разность давлений приведет к появлению фильтрационного переноса, накладывающегося на эффект молекулярной диффузии.

Нестационарный метод предусматривает проведение процесса экстрагирования с материалом правильной формы при условиях, для которых имеется аналитическое решение (см. раздел 1.3).

Метод исследования внутреннего нестационарного поля концентрации заключается в плотном соединении двух образцов исследуемого материала, имеющих разные начальные концентрации целевого компонента  $c_1$  и  $c_2$ . Толщина пластин должна быть достаточно большой, чтобы за время проведения эксперимента концентрация у наружных поверхностей образцов оставалась практически неизменной. Тогда можно использовать имеющееся решение уравнения нестационарной диффузии для полубезграничного тела [12]

$$c(x, \tau) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_0\tau}} \right) \quad (2.121)$$

которое удовлетворяет граничным условиям:

$$c|_{\tau=0} = \begin{cases} c_2; & x > 0 \\ c_1; & x < 0 \end{cases}; \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=+0} = \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=-0}$$

В некоторый момент времени  $\tau$  образцы разделяют на отдельные слои, которые анализируют на содержание целевого компонента. Из решения (2.121) определяют значение функции

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_0\tau}} = 1 - 2 \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}$$

Из таблиц находят значение аргумента  $\frac{x}{2\sqrt{D_0\tau}}$ , а затем определяют величину искомого коэффициента диффузии  $D_0$ . По данным одного опыта можно определить несколько значений  $D_0$  при



различных  $x$ , что даст более надежное среднее значение коэффициента.

При осуществлении этого метода возникают трудности, связанные с равномерностью распределения начальной концентрации компонента. Существенное преимущество метода состоит в полном исключении влияния внешнедиффузионных сопротивлений. Проводя опыты на различных температурных уровнях, можно определить зависимость коэффициента диффузии от температуры процесса экстрагирования.

#### 2.4. КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Аппаратурное оформление экстракционных процессов в значительной мере зависит от характера обрабатываемой твердой фазы (размеры частиц, их форма) и требований к степени обработки

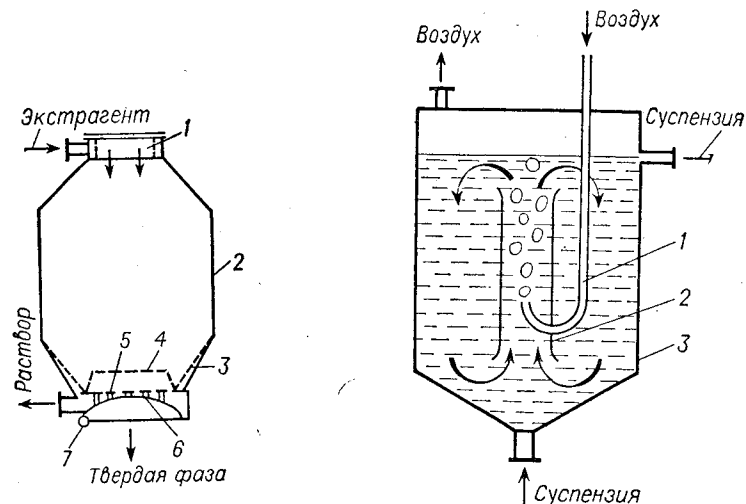


Рис. 2.25. Экстрактор с неподвижным слоем материала (диффузор):

1 — распределительная решетка входного коллектора; 2 — корпус; 3—5 — решетки; 6 — нижняя крышка; 7 — ось крышки.

материала или к выходной концентрации экстрагента [16]. Широко распространены простые аппараты периодического действия (диффузоры) [17, 18], в которых экстракция целевого компонента осуществляется из неподвижного слоя дисперсного материала. Экстрагент поступает в аппарат (рис. 2.25) сверху через распределительную решетку 1 и проходит слой материала, лежащего на решетках 3—5. Для выгрузки твердой фазы нижняя крышка 6 вместе с решетками 4 и 5 поворачивается вокруг оси 7. Для создания непрерывной технологической линии аппараты периодического дей-

Рис. 2.26. Аппарат с пневматическим перемешиванием суспензии:

1 — труба для подачи воздуха; 2 — центральная циркуляционная труба; 3 — корпус.

ствия соединяются в батареи, содержащие до 16-ти диффузоров. Экстрагент, как правило, проходит все аппараты последовательно противотоком к обрабатываемому материалу. Для поддержания необходимого теплового режима батареи между соседними диффузорами помещаются теплообменники.

Широкое распространение получили аппараты с пневматическим перемешиванием суспензии (рис. 2.26) при помощи циркуляционной трубы 2 и подачи в нее сжатого воздуха. Они могут работать как в периодическом, так и в непрерывном технологическом процессе. Существуют экстракторы с несколькими циркуляционными трубами и подачей воздуха в трубы, расположенные по периферии аппарата.

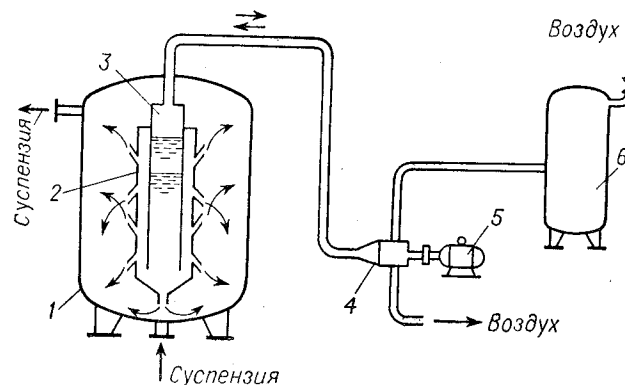


Рис. 2.27. Экстракционная установка с пульсационным перемешиванием:

1 — корпус; 2 — пульсационное устройство; 3 — пульсационная камера; 4 — прерыватель-пульсатор; 5 — электродвигатель; 6 — резервуар.

Представляют интерес экстракторы, в которых перемешивание суспензии осуществляется за счет создания пульсационного движения в аппарате [19, 20]. Схема установки представлена на рис. 2.27. Пульсационный режим создается при помощи подачи сжатого воздуха из емкости 6 в прерыватель-пульсатор 4. Пульсации воздуха передаются в камеру 3 (на рис. 2.27 показаны верхнее и нижнее положения уровня жидкости в этой камере), а из нее — в пульсационное устройство (мешалку) 2. Суспензия в экстракторе интенсивно перемешивается пульсирующими струями, выходящими из штуцеров пульсационного устройства 2. Основным достоинством такого способа взаимодействия твердой и жидкой фаз является отсутствие движущихся частей в рабочем объеме экстрактора, что позволяет достаточно надежно герметизировать аппарат. Кроме того, пульсационное движение интенсифицирует процесс внешнего массообмена частиц твердой фазы и экстрагента.

Многоступенчатое экстрагирование можно осуществить в одном аппарате, снабженном перегородками (рис. 2.28). В каждой секции экстрактора перемешивание суспензии производится одной или

несколькими механическими мешалками. Переток суспензии из одной секции в другую происходит попеременно — снизу вверх и сверху вниз. При необходимости рециркуляции суспензии используются погружные центробежные насосы. Четырехсекционные экстракторы такого типа применяются в производстве экстракционной фосфорной кислоты [21].

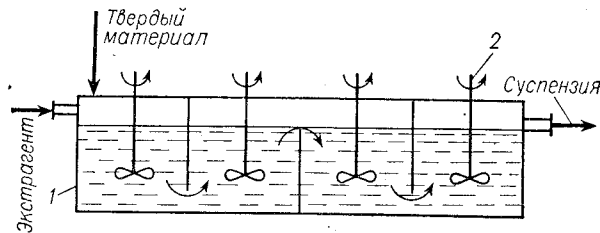


Рис. 2.28. Секционированный экстрактор с механическим перемешиванием: 1 — корпус; 2 — мешалка.

Противоточное движение дисперсной твердой фазы и экстрагента создается в аппаратах, где материал принудительно перемещается при помощи шнекового устройства. Конструкции шнеков

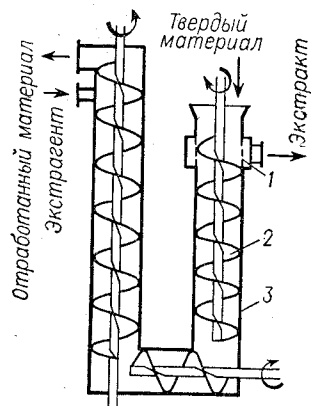


Рис. 2.29. Шнековый экстрактор: 1 — разделительное сито; 2 — шнеки; 3 — корпус.

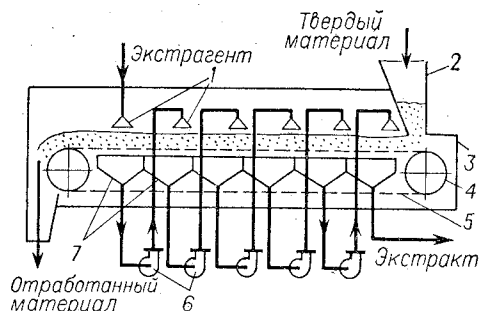


Рис. 2.30. Оросительный ленточный экстрактор: 1 — распылители; 2 — питающий бункер; 3 — корпус; 4 — звездочка; 5 — перфорированный ленточный транспортер; 6 — насосы; 7 — приемные емкости.

и компоновка аппаратов может быть различной [22, 23]. В качестве примера на рис. 2.29 приведена схема трехшнекового аппарата, две колонны которого с целью экономии производственной площади расположены вертикально. На рис. 2.30 схематично показан ленточный экстрактор непрерывного действия. Дисперсный твердый материал из бункера 2 поступает на ленточный транспортер 5. Свежий экстрагент подается в левый распылитель 1, проходит по-

перек движущегося слоя дисперсного материала и стекает в приемную емкость 7. Насос 6 подает еще не полностью насыщенный экстрагент на следующий участок слоя материала и т. д. Таким образом, в аппарате осуществляется перекрестный ток фаз на отдельных участках и противоточное движение в целом. Очевидно, что здесь возможны любые варианты рециркуляции экстрагента. По аналогичному принципу работают горизонтальные ковшевые экстракторы, в которых бесконечная перфорированная лента заменена транспортным устройством с контейнерами, имеющими ситчатые днища.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frössling N. Gerlands Beitr. Reophys., 1938. Bd. 52, S. 170—216.
2. Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Львов. Изд. Львовского университета, 1970. 186 с.
3. Викдорчик Е. М., Шейнин А. Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л., «Химия», 1971. 248 с.
4. Козловский С. С. «Труды Грозненского нефтяного института», 1949, № 7, с. 227—241.
5. Порхаев А. П. Коллоид. ж., 1949, т. 11, № 5, с. 346—353.
6. Альтшуллер М. А. Автореф. канд. дисс. Киев, 1964.
7. Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Львов. Изд. Львовского университета, 1959. 234 с.
8. Аксельруд Г. А. ЖФХ, 1959, т. 33, № 10, с. 2316—2324.
9. Белоногов К. Н. В кн.: Физико-химические основы процессов фибрирования и выщелачивания в производстве фибры. Л., Госхимиздат, 1958.
10. Аксельруд Г. А. ИФЖ, т. 11, № 1, с. 93—98.
11. Аксельруд Г. А. Автореф. докт. дисс. Минск, 1966.
12. Лысянский В. М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. М., «Пищевая промышленность», 1973. 244 с.
13. Товбина Э. М., Стражеско Д. Н. Укр. хим. ж., 1968, № 9, с. 876—880.
14. Аксельруд Г. А. Автореф. канд. дисс. Львов, 1955.
15. Лысянский В. М., Сирота Л. А. Изв. вузов. Пищевая пром., 1970, № 3, с. 138—141.
16. Гришун В. Л. Экстракторы для системы «твердое тело — жидкость». М., ЦИНТИХимнефтемаш, 1972. 52 с.
17. Жигалов С. Ф. Процессы и аппараты свеклосахарного производства. М., Пищепромиздат, 1958. 608 с.
18. Азрилевич М. Я. Технологическое оборудование сахарных заводов. М., «Пищевая промышленность», 1972. 312 с.
19. Пульсирующие экстракторы. Под ред. проф. С. М. Карпачевой. М., Атомиздат, 1964. 229 с.
20. Карпачева С. М. Пульсационная аппаратура. Международная летняя школа «Моделирование и оптимизация процессов массопередачи и химических реакторов». Варна, 1973. 19 с.
21. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., «Химия», 1974. т. I — 792 с., т. II — 768 с.
22. Белобородов В. В. Основы процессов производства растительных масел. М., «Пищевая промышленность», 1966. 480 с.
23. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость). Л., «Химия», 1974. 256 с.

Кристаллизацией называется процесс выделения твердой фазы из насыщенных растворов, расплавов или паров. Наиболее широкое распространение в химической технологии имеет кристаллизация из растворов. Основными технологическими параметрами получающегося в процессе кристаллизации продукта является его чистота и размер кристаллов. Эти характеристики в значительной степени определяются продолжительностью и условиями проведения процесса кристаллизации.

Внешняя форма кристаллов зависит от типа кристаллической решетки вещества. Существует 32 вида симметрии идеальных кристаллов. Реальная форма кристаллов, образующихся при массовой кристаллизации, зависит от условий проведения процесса (наличия примесей, температуры и скорости ее изменения, степени пересыщения раствора и интенсивности его механического перемешивания и т. д.). Отдельные кристаллы образуют агрегаты или кристаллические сростки различной формы. Кроме того, в зависимости от внешних условий один и тот же раствор может давать различные кристаллы (явление полиморфизма).

Растворимость твердых веществ зависит от природы растворителя и температуры. Для большинства веществ растворимость увеличивается по мере повышения температуры, однако существуют вещества и с так называемой обратной растворимостью. Данные по растворимости различных веществ в воде и других растворителях, полученные, как правило, экспериментально, приводятся в справочной литературе [1, 2].

Растворение твердого вещества в жидкости сопровождается тепловым эффектом, величина и знак которого зависит от природы вещества и растворителя, температуры растворения и концентрации.

Теплоту растворения обычно представляют в виде двух слагаемых  $q = q_1 + q_2$ , где  $q_1$  — теплота разрушения кристаллической решетки ( $q_1 < 0$ ),  $q_2$  — теплота сольватации ( $q_2 > 0$ ). Чаще всего  $|q_1| > |q_2|$  и общая теплота растворения отрицательна ( $q < 0$ ). Некоторые соли, склонные к образованию кристаллогидратов, могут иметь теплоты сольватации, превышающие теплоту разрушения кристаллической решетки, и тогда теплота растворения  $q > 0$ . При растворении таких веществ тепловая энергия выделяется.

Кристаллизация из растворов — процесс, обратный растворению, поэтому суммарный тепловой эффект при кристаллизации имеет иной знак. Растворы, для которых  $|q_1| > |q_2|$ , при кристаллизации нагреваются, а образование кристаллов с большим количеством молекул растворителя может происходить с поглощением тепла.

Наличие примесей изменяет равновесные характеристики системы, в частности понижает растворимость основного вещества.

Процесс формирования каждого кристалла разделяется на две последовательные стадии: образование (возникновение) зародыша твердой фазы и его рост. Эта последовательность справедлива лишь применительно к каждому индивидуальному кристаллу, но не к процессу массовой кристаллизации, так как в различных местах кристаллизующегося раствора одновременно происходит зарождение центров кристаллизации и рост уже существующих кристаллов.

### 3.1. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

#### Образование зародышей

Термодинамический анализ системы [3], включающей растворенное вещество, растворитель и мелкие кристаллические зародыши, приводит к выводу, что зародыши могут находиться в равновесном состоянии только с пересыщенным раствором. Следовательно, новая кристаллическая фаза может возникать лишь при наличии пересыщения ( $\omega$ ), под которым понимают превышение концентрации вещества в растворе ( $c$ ) по отношению к величине его растворимости ( $c^*$ ) при данной температуре. Опытами установлено, что даже в пересыщенных растворах видимые кристаллические зародыши могут не образовываться в течение длительного времени. При незначительных пересыщениях образование зародышей может совсем не наблюдаться (рис. 3.1).

Свойство растворов сохранять устойчивость в пересыщенном состоянии зависит не только от температуры и пересыщения, но и от свойств веществ, образующих раствор. В частности, отмечено [4], что «устойчивость пересыщенных растворов солей возрастает с увеличением произведения валентности составляющих их ионов, а при одинаковой валентности — с увеличением числа молекул кристаллогидратной воды, входящих в их состав». Кроме того, устойчивость возрастает при повышении температурного фактора растворимости ( $\partial c^*/\partial T$ ), уменьшении величины абсолютной

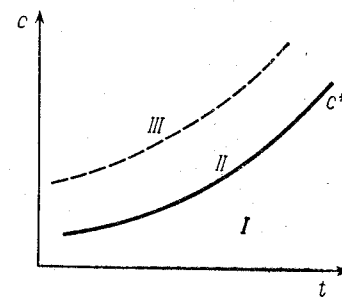


Рис. 3.1. Зависимость концентрации насыщения (растворимости)  $c^*$  от температуры:

*I* — зона ненасыщенного раствора; *II* — метастабильная зона малых пересыщений без образования кристаллов; *III* — зона образования кристаллов.

растворимости и увеличении способности раствора образовывать полиморфные модификации или кристаллогидраты.

С ростом пересыщения устойчивость метастабильного состояния резко падает и время до начала образования зародышей быстро сокращается. Продолжительность индукционного периода в значительной степени зависит от различных факторов: примесей, внесенных затравок, механических или иных воздействий.

Одна из наиболее разработанных теорий образования центров кристаллизации основывается на предположении, что в пересыщенных растворах всегда существуют субмикроскопические зародыши, которые находятся с раствором в состоянии равновесия. Эти зародыши имеют статистическую природу и могут не только образовываться, но и распадаться под воздействием теплового движения структурных частиц раствора. Увеличение пересыщения сверх метастабильного состояния приводит к возрастанию размеров таких квазикристаллов и увеличению вероятности их роста. Зародыши укрупняются и выходят из равновесного состояния, после чего наступает быстрая кристаллизация во всем объеме раствора.

Анализ величины свободной энергии системы и работы образования поверхности раздела фаз пересыщенный раствор — кристалл приводит к следующему выражению связи между размером кристаллического зародыша ( $r_m$ ) и степенью равновесного пересыщения ( $c/c^*$ ):

$$\ln \frac{c}{c^*} = \frac{2\sigma M}{r_m \rho_{кр} R T} \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  — поверхностная энергия на границе кристалла и раствора;  $M$  — молекулярная масса твердой фазы;  $\rho_{кр}$  — плотность кристаллов;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — газовая постоянная.

Из соотношения (3.1) следует, что чем меньше размер кристаллического зародыша, тем большее пересыщение требуется для его устойчивого равновесного существования в растворе.

Скорость образования устойчивых зародышей  $J$  может быть получена из общего статистического анализа флуктуаций концентрации, имеющих место в растворе [3]:

$$J = k \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad (3.2)$$

где  $A = \frac{1}{3} \sum_i F_i \sigma_i$  — работа образования зародыша, выраженная через площадь  $F_i$  и удельную поверхностную энергию  $\sigma_i$  всех его  $i$  граней.

Определение работы образования кристаллического зародыша проводится на основании анализа, подобного анализу процесса конденсации из паровой фазы. Форма образующегося кристалла принимается сферической. Работа образования устойчивого зародыша  $A$  складывается из работы, необходимой для образования поверхности раздела фаз,  $\sigma F$ , и работы образования массы зародыша  $\Delta P V$ , где  $F$  и  $V$  — поверхность и объем кристалла,  $\Delta P$  — дав-

ление, существующее внутри образовавшегося кристаллического тела (принимается как давление, вызванное наличием силы поверхностного натяжения, т. е.  $\Delta P = 2\sigma/r$ , согласно соотношению Лапласа). Таким образом, для сферического зародыша:

$$A = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{2\sigma}{r} = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma \quad (3.3)$$

Подстановка в уравнение (3.2) величины работы  $A$  по соотношению (3.3) и размера кристалла  $r_m$  из равенства (3.1) приводит к уравнению, определяющему количество зародышей, образующихся в единице объема раствора в единицу времени:

$$J = k \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 M^3}{3R^3 \rho_{кр}^2 T^3 \ln^2(c/c^*)}\right] \quad (3.4)$$

Графическая иллюстрация уравнения (3.4) представлена на рис. 3.2, из которого следует, что увеличение степени пересыщения  $c/c^*$  приводит к очень быстрому возрастанию числа образующихся зародышей. Это качественно совпадает с экспериментальными результатами. Опыты подтверждают также сильную зависимость скорости кристаллизации от температуры [5]. Количественный расчет по уравнению (3.4) требует знания величин  $k$  и  $\sigma$ , определить которые на теоретической основе трудно.

Для практического использования соотношение (3.4) часто оказывается слишком сложным, и его заменяют на более простые аппроксимирующие выражения. Так, вместо теоретически вводимой степени пересыщения  $c/c^*$  используют пересыщение  $\omega = c - c^*$  в степенной одночленной аппроксимации:

$$J = k_1 (c - c^*)^m \quad (3.5)$$

Экспериментальные данные, обработанные по этому более простому уравнению, дают значения показателя степени  $m = 3,5 \div 4,5$  [5, 6]

Внесение в пересыщенный раствор затравки в виде кристалла того же вещества приводит к очень быстрой кристаллизации. Одно из возможных объяснений каталитического действия затравки состоит в том, что поверхность кристаллических частиц вещества, внесенных в пересыщенный раствор, ориентирует молекулы растворенного вещества, находящиеся в непосредственной близости от поверхности.

Механические примеси в растворе заметно увеличивают скорость кристаллизации [7], что может объясняться уменьшением работы образования кристаллического зародыша на посторонней поверхности, всегда имеющей микрошероховатости. Часто

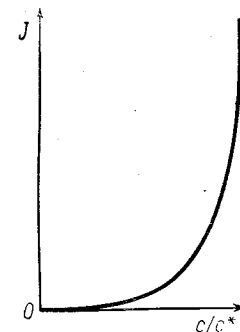


Рис. 3.2. Кривая вероятности образования зародышей в зависимости от степени пересыщения раствора.

инициатором кристаллизации может служить внутренняя поверхность кристаллизатора, особенно если она охлаждается или содержит остатки кристаллизующегося вещества.

Механические воздействия на пересыщенный раствор (перемешивание, воздействие акустического поля, механическая вибрация и т. д.) могут иногда существенно ускорить процесс кристаллизации [8, 9]. Кроме того, процесс образования зародышей инициируется воздействием электромагнитных полей и радиоактивным излучением.

Таким образом, для определения скорости образования зародышей имеется лишь зависимость ее от степени пересыщения и температуры раствора (3.4) или (3.5), тогда как влияние других многочисленных факторов установлено только в экспериментах с частными системами.

### Рост кристаллов

Коагуляция зародышей равновесного размера приводит к появлению в растворе кристаллов большего размера, для которых пересыщение раствора оказывается выше, чем это соответствовало бы равновесию раствора с новым кристаллом. При этом начинается отложение вещества и рост кристаллов.

Процесс, в результате которого растворенное вещество из первоначального состояния равномерного распределения в объеме раствора оказывается выделившимся на поверхности растущего кристалла, обычно рассматривается как происходящий в два последовательных этапа: перенос вещества из основной массы раствора к поверхности растущей грани и собственно процесс кристаллизации, т. е. включение структурных частиц растворенного вещества в кристаллическую решетку [10]. Первый этап является задачей массопереноса, и в инженерных приложениях скорость такого процесса переноса записывается в виде уравнения внешней массоотдачи:

$$\frac{dM_T}{d\tau} = \beta F (c - c_{гр}) \quad (3.6)$$

где  $c$ ,  $c_{гр}$  — концентрации кристаллизующегося вещества в основной массе раствора и у поверхности кристалла.

Как отмечалось выше (см. гл. 1), коэффициент массоотдачи  $\beta$  является сложной функцией гидродинамической обстановки вблизи поверхности обтекаемого кристалла и коэффициента диффузии растворенного вещества в растворителе. Концентрация  $c_{гр}$  с трудом поддается экспериментальному определению, что осложняет изучение коэффициентов массоотдачи при кристаллизации.

Если скорость процесса собственно кристаллизации значительно превышает скорость подвода переносимого компонента, то концентрация на поверхности  $c_{гр} \approx c^*$ . Это дает возможность сравнительно просто экспериментально изучать интенсивность внешнего массообмена.

Практика показывает, что кинетика роста гранул часто не может удовлетворительно описываться одной только диффузионной стадией. Это значит, что существенна также и кинетика образования кристаллической структуры из вещества, уже подведенного к грани растущего кристалла.

Известны многочисленные попытки описать кинетику собственно кристаллизации на основе молекулярно-кинетических представлений о послойном отложении слоев кристаллизующегося вещества на растущих гранях кристалла [11, 12]. Однако количественные расчеты скорости роста кристаллов затруднены отсутствием численных значений энергетических величин на молекулярно-кристаллическом уровне.

Если принять простое предположение, что скорость образования кристаллической фазы пропорциональна пересыщению раствора, находящегося непосредственно у грани (рис. 3.3), то скорость кристаллизации:

$$\frac{dM_T}{d\tau} = \beta_{кр} F (c_{гр} - c^*) \quad (3.7)$$

где  $\beta_{кр}$  — коэффициент скорости кристаллизации.

После определения  $c_{гр}$  из совместного рассмотрения (3.6) и (3.7) будем иметь:

$$\frac{dM_T}{d\tau} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_{кр}}} F (c - c^*) \quad (3.8)$$

Имеются опытные данные [13, 14], не описывающиеся простым линейным соотношением (3.8), а приводящие к зависимости следующего типа:

$$\frac{dM_T}{d\tau} : (c - c^*)^n \quad (3.9)$$

где  $n = 1 \div 2$ .

Кинетика роста кристаллов, как и скорость образования зародышей, зависит от большого количества внешних факторов.

Перемешивание раствора влияет на относительную скорость перемещения раствора и кристалла, увеличение которой уменьшает толщину пограничного слоя около кристалла и тем самым понижает внешнее диффузионное сопротивление. Перемешивание эффективно до тех пор, пока общая кинетика роста зависит от диффузионного подвода вещества. Оно способствует более равномерному притоку вещества к граням, что приводит к получению кристаллов более правильной формы [8].

Повышение температуры увеличивает скорость кристаллизации. Если скорость процесса определяется эффективностью внешней

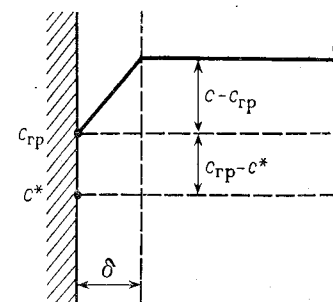


Рис. 3.3. Схема распределения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности кристаллизации

диффузии, то интенсификация процесса кристаллизации происходит из-за уменьшения вязкости среды и увеличения коэффициента диффузии кристаллизующегося вещества в растворителе. Рост температуры увеличивает также скорость процесса собственно кристаллизации, поскольку при этом уменьшается работа образования кристаллического зародыша.

Присутствие в растворе малых количеств примесей может оказать существенное влияние на скорость роста отдельных граней и конечную форму кристаллов. Однако до настоящего времени механизм влияния примеси на скорость роста кристаллов не установлен. Реальный процесс кристаллизации осложнен еще двумя параллельными процессами: диффузионным переносом молекул растворителя от поверхности грани в раствор и отводом тепла, выделяющегося при кристаллизации.

Качество кристаллизующегося продукта определяется размером кристаллов и их чистотой. Конечный размер кристаллов зависит

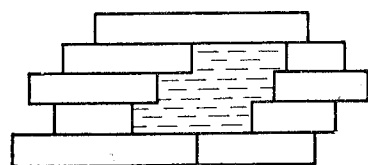


Рис. 3.4. Захват раствора при росте кристалла.

от соотношения между скоростью возникновения зародышей и скоростью их роста. Если зародыши возникают быстро, то их число велико и вещество из раствора расходуется в основном на образование массы зародышей. При этом конечный продукт оказывается мелкодисперсным. Наоборот, если число возникающих зародышей невелико, то твердое вещество отлагается на сравнительно небольшом числе кристаллов и конечный продукт оказывается более крупным, чем в предыдущем случае.

Пересыщение раствора увеличивает скорости образования зародышей и их роста. Обычно кристаллический продукт получается более крупным при малом пересыщении.

Повышение степени пересыщения увеличивает разницу в росте отдельных граней кристалла и толщину новых слоев вещества. Отдельные слои могут срастаться прежде, чем полностью застроится предыдущий слой. Это приводит к возможности захвата кристаллом части раствора (рис. 3.4), что всегда нежелательно. Высокие пересыщения способствуют образованию так называемых дендритных форм кристаллов, поскольку приток свежего вещества из раствора легче осуществляется к вершинам граней, которые, таким образом, растут быстрее.

Перемешивание раствора уменьшает размер кристаллов, поскольку скорость образования зародышей при интенсивном перемешивании, видимо, увеличивается быстрее, чем скорость роста кристаллов. Кроме того, интенсивное перемешивание может приводить к заметному истиранию кристаллов, что уменьшает их размеры и обуславливает появление дополнительных центров кристаллизации. Дробление кристаллов при интенсивной циркуляции рас-

твора изменяет гранулометрический состав конечного продукта. Индивидуальный рост кристаллов не исключает увеличения размера частиц за счет их срастания при массовой кристаллизации.

### 3.2. МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Существуют два промышленных метода проведения процесса кристаллизации: изогидрический, при котором для создания необходимого пересыщения исходный насыщенный раствор охлаждается, и изотермический, при котором пересыщение достигается удалением части растворителя путем выпаривания. Первый метод обычно применяется при кристаллизации растворов с сильной положительной зависимостью растворимости от температуры. Второй метод используется для растворов с обратной растворимостью или весьма слабой положительной растворимостью, когда охлаждение раствора не дает заметного пересыщения. В технологической практике часто комбинируют эти два метода.

#### Периодическая кристаллизация

Рассмотрим процесс кристаллизации раствора, имеющего в начальный момент величину пересыщения  $\omega_0$ . В раствор может вводиться начальная затравка размером  $r_0$  в количестве  $n_0$  частиц. Если начальное пересыщение превышает значение, соответствующее зоне метастабильности (см. рис. 3.1), то одновременно с ростом затравочных кристаллов в растворе происходит непрерывное возникновение зародышей критического размера  $r_m$  и их последующий рост. Увеличение размера кристаллов и возможный отвод растворителя приводят к непрерывному изменению концентрации раствора  $c$ . Если полагать, что выделение теплоты кристаллизации не изменяет заметно температуры раствора (или она поддерживается постоянной), то пересыщение раствора пропорционально его концентрации:  $\omega = c - c^*(t)$ .

При анализе массовой кристаллизации кинетические характеристики процесса — скорость роста линейного размера кристаллов  $\lambda$  и скорость образования зародышей  $J$  — полагаются известными как некоторые функциональные зависимости от определяющих параметров. Так, скорость роста в общем случае считается зависящей от пересыщения раствора и размера кристалла  $dr/d\tau = \lambda(\omega, r)$ , а скорость образования зародышей — от пересыщения раствора  $J(\omega)$ . Обычно зависимость  $\lambda$  от  $\omega$  обуславливается скоростью процесса собственно кристаллизации на гранях кристалла, а зависимость скорости роста от размера кристалла следует из характера сопротивления диффузионному переносу вещества от раствора к поверхности. Интенсивность перемешивания раствора и некоторые другие факторы, влияющие на кинетику образования и роста кристаллов, считаются неизменными.

Одно из основных допущений теории массовой кристаллизации состоит в том, что концентрация растворенного вещества в

растворе и концентрация кристаллического продукта по всему объему аппарата принимаются постоянными, что может быть справедливым при достаточно интенсивном перемешивании.

Основная сложность анализа периодической кристаллизации заключается в том, что вследствие непрерывного изменения размера кристаллов и пересыщения раствора кинетические характеристики  $\lambda$  и  $J$  в общем случае изменяются во времени.

Рост линейного размера кристаллической затравки при изменяющемся пересыщении описывается следующим образом:

$$\frac{dr_1}{d\chi} = \lambda[\omega(\chi), r_1] \quad (3.10)$$

с начальными условиями  $r_1|_{\chi=0} = r_0$  и  $\omega|_{\chi=0} = \omega_0$ . Пересыщение раствора  $\omega$  в данном случае представляет собой параметр, значение которого является неизвестной функцией текущего времени  $\chi$ .

Если скорость роста может быть представлена в виде двух сомножителей, каждый из которых зависит от одного из параметров

$$\lambda(\omega, r) = \lambda_K(\omega) \lambda_D(r) \quad (3.11)$$

то переменные в уравнении (3.10) разделяются и интегрирование дает неявную связь между размером кристалла  $r$ , пересыщением раствора  $\omega$  и временем  $\tau$  от начала кристаллизации:

$$\int_{r_0}^{r_1} \frac{dr_1}{\lambda_D(r_1)} = \int_0^{\tau} \lambda_K[\omega(\chi)] d\chi \quad (3.12)$$

Рис. 3.5. Изменение пересыщения  $\omega$  (1) и размеров кристаллов  $r_1$  (2) и  $r_2$  (3) в процессе периодической кристаллизации.

$r_1, r_2$  — размеры кристаллов, образующихся из исходной затравки и зародышей соответственно.

Рассмотрим процесс возникновения и роста зародышей, которые непрерывно появляются и увеличивают размеры в условиях изменяющейся величины пересыщения раствора. На рис. 3.5 даны изменения пересыщения и размера зародышей, возникших в некоторый момент времени  $\chi$  после начала кристаллизации. За интервал времени  $d\chi$  в  $1 \text{ м}^3$  образуется  $J[\omega(\chi)] d\chi$  зародышей, которые будут увеличивать размеры согласно уравнению линейного роста

$$\frac{dr_2}{d\xi} = \lambda[\omega(\chi + \xi), r_2] \quad (3.13)$$

при начальных условиях  $r_2|_{\xi=0} = r_m$  и  $\omega|_{\xi=0} = \omega(\chi)$ . В случае справедливости представления (3.11) имеем:

$$\int_{r_m}^{r_2} \frac{dr_2}{\lambda_D(r_2)} = \int_0^{\tau-\chi} \lambda_K[\omega(\chi + \xi)] d\xi = \int_{\chi}^{\tau} \lambda_K[\omega(\eta)] d\eta \quad (3.14)$$

где  $\eta = \chi + \xi$ .

Текущий размер определенной группы зародышей зависит не только от времени  $\tau$ , прошедшего от начала кристаллизации, но также от момента  $\chi$  возникновения данной группы и изменения пересыщения в интервале времени  $\chi - \tau$ . Кристаллический продукт в любой момент времени оказывается в общем случае полидисперсным.

Кинетические выражения (3.12) и (3.14) содержат три неизвестных функции времени  $\omega(\tau)$ ,  $r_1(\tau)$  и  $r_2(\tau)$ . Еще одним соотношением является уравнение материального баланса, соответствующее постоянству суммарного количества целевого компонента при периодическом процессе:

$$n_0 \Phi r_{\text{кр}}^3 \rho_{\text{кр}} + V_0 (\omega_0 + c^*) = n_0 \Phi r_{\text{кр}}^3 r_1^3(\tau) + [V_0 - V_p(\tau)] [\omega(\tau) + c^*] + \int_0^{\tau} \rho_{\text{кр}} \Phi r_2^3(\tau, \chi) J[\omega(\chi)] [V_0 - V_p(\tau)] d\chi \quad (3.15)$$

Здесь  $\Phi$  — коэффициент формы кристалла, учитывающий соотношение между объемом частицы и кубом ее полуразмера (для сферы  $\Phi = 4/3\pi$ , для куба  $\Phi = 8$  и т. д.);  $\rho_{\text{кр}}$  — плотность кристаллов;  $r_1, r_2$  — радиусы кристаллов, определяемые уравнениями (3.12) и (3.14) соответственно;  $V_p(\tau)$  — объем растворителя, отведенного от начала процесса к моменту  $\tau$ .

В левую часть уравнения (3.15) входят выражения масс затравочных кристаллов и растворенного вещества в исходном растворе. Первые два слагаемых правой части уравнения представляют собой массы затравочных кристаллов и растворенного вещества в растворе к моменту  $\tau$  после начала кристаллизации, а третье слагаемое — массу кристаллов, выросших из образовавшихся в растворе зародышей.

Предполагается, что объем жидкой фазы остается постоянным при изменении концентрации целевого компонента.

Соотношения (3.12), (3.14), (3.15) при известных в явном виде кинетических зависимостях  $\lambda_K(\omega)$ ,  $\lambda_D(r)$  и  $J(\omega)$  формулируют задачу периодической кристаллизации в замкнутой форме, т. е. представляют собой математическую модель процесса.

**Кинетическая область.** Пусть рост кристаллов не зависит от диффузионного сопротивления и определяется только интенсивностью собственно процесса отложения вещества на поверхности растущих кристаллов. Тогда  $dr/d\tau = \lambda = \lambda_K$ , что соответствует  $\beta \rightarrow \infty$  в уравнении (3.8).

Размер частиц затравки к моменту  $\tau$  после начала кристаллизации

$$r_1(\tau) = r_0 + \int_0^{\tau} \lambda_K[\omega(\chi)] d\chi \quad (3.16)$$

и размер кристалла из зародыша, образовавшегося в произвольный момент  $\chi$ , к моменту  $\tau$ :

$$r_2(\tau, \chi) = r_m + \int_{\chi}^{\tau} \lambda_k(\omega(\eta)) d\eta \quad (3.17)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи, допускающие дальнейшие упрощения задач периодической кристаллизации.

Если начальное пересыщение раствора лежит ниже зоны метастабильности, то образование новых зародышей в растворе отсутствует ( $J = 0$ ) и кристаллизация происходит только за счет роста частиц начальной затравки. Выражая пересыщение  $\omega$  из уравнения материального баланса (3.15), не содержащего последнего слагаемого правой части, и подставляя  $\omega$  в выражение для скорости роста, не зависящей от размера в явном виде, будем иметь

$$\frac{dr}{d\tau} = \lambda_k(\omega) = \lambda_k \left[ \frac{V_0(\omega_0 + c^*) - \rho_{кр} \Phi n_0 (r^3 - r_0^3)}{V_0 - V_p(\tau)} - c^* \right] \quad (3.18)$$

при  $r|_{\tau=0} = r_0$ , где в общем случае переменные  $r$  и  $\tau$  не разделяются.

Переменные в уравнении (3.18) можно разделить, когда при кристаллизации  $V_p(\tau) = 0$ , т. е. растворитель не удаляется. Возможность конечного интегрирования уравнения (3.18) в этом случае зависит от явного вида функции  $\lambda_k(\omega)$ .

В статистической теории образования двумерных кристаллов выводится следующая зависимость скорости роста от пересыщения для кинетической области процесса [5]:

$$\lambda_k(\omega) = A_1 \exp \left[ - \frac{A_2}{\lg \left( 1 + \frac{\omega}{c^*} \right)} \right] \quad (3.19)$$

Здесь  $A_1$  и  $A_2$  — молекулярно-кинетические константы системы, значения которых при расчете должны быть известны. Подстановка зависимости (3.19) в уравнение (3.18) приводит к необходимости приближенного вычисления квадратур.

При удалении растворителя [ $V_p(\tau) \neq 0$ ] разделение переменных в соотношении (3.18) возможно лишь в случае пренебрежимо малой величины растворимости  $c^*$  по сравнению с концентрацией раствора (первое слагаемое аргумента правой части) и при степенной зависимости скорости роста от пересыщения ( $\lambda_k: \omega^n$ ).

Если удаление растворителя  $V_p(\tau)$  организовано так, что в процессе периодической кристаллизации пересыщение поддерживается неизменным ( $\omega = \omega_0$ ), то скорость роста затравочных кристаллов будет постоянной. При отсутствии зародышеобразования из материального баланса (3.15) в данном случае получим:

$$n_0 \rho_{кр} \Phi r_0^3 + (c^* + \omega_0) V_0 = n_0 \rho_{кр} \Phi (r_0 + \lambda_k \tau)^3 + [V_0 - V_p(\tau)] (c^* + \omega_0) \quad (3.20)$$

где значение текущего радиуса кристалла  $r = r_0 + \lambda_k \tau$  получено из соотношения (3.16) при условии  $\lambda_k(\omega_0) = \text{const}$ .

Балансовое соотношение (3.20), решенное относительно  $V_p(\tau)$ , позволяет получить явный вид изменения объема удаляемого растворителя во времени для поддержания постоянного значения пересыщения  $\omega = \omega_0$ . Поскольку поверхность кристаллов увеличивается, скорость удаления растворителя должна со временем возрастать. В принципе можно поддерживать постоянное пересыщение также за счет уменьшения растворимости  $c^*$  при понижении температуры раствора. Если такой процесс проводить без удаления растворителя, то в случае сохранения функционального вида  $\lambda_k(\omega)$  в неизотермическом процессе балансовое соотношение (3.20) может служить для определения скорости изменения температуры при известной зависимости  $c^*(t)$ .

**Пример 3.1.** Рассмотрим изотермическую периодическую кристаллизацию  $G_0 = 100$  кг раствора при постоянном пересыщении  $\omega_0 = 0,45$  кг/кг. Концентрация насыщения при температуре кристаллизации  $c^* = 0,2$  кг/кг раствора, фактор формы кристаллов  $\Phi = 7$ , число и радиус частиц затравки  $n_0 = 2 \cdot 10^3$  шт.,  $r_0 = 0,2 \cdot 10^{-3}$  м.

Из баланса по твердой фазе (3.23) получим массу удаляемого растворителя:

$$G_p(\tau) = \frac{n_0 \rho_{кр} \Phi}{c^* + \omega_0} [(r_0 + \lambda_k \tau)^3 - r_0^3]$$

Результаты расчетов представлены на рис. 3.6.

Более сложный для анализа случай — кристаллизация на возникших зародышах. При отсутствии затравки ( $n_0 = 0$ ) в балансе (3.15) исчезают первые слагаемые левой и правой частей, но остается последний член уравнения, соответствующий количеству твердого вещества в кристаллах, образовавшихся из зародышей. Сложность зависимости скорости образования зародышей от пересыщения раствора (3.13) не позволяет в этом случае решить задачу без дополнительных упрощений. Один из приближенных методов [12] состоит в том, что кривая  $J(\omega)$  (см. рис. 3.2) разбивается на два участка. Считается, что на участке больших пересыщений происходит очень быстрое образование однородных зародышей. На второй, основной по продолжительности стадии кристаллизации возникновение зародышей практически не наблюдается (зона метастабильности), а происходит только отложение вещества на образовавшихся зародышах.

**Диффузионная область.** Если сопротивление подводу кристаллизующегося вещества из раствора к поверхности растущей грани велико, а собственно кристаллизация происходит быстро, то пересыщение раствора у поверхности может быть близким к нулю

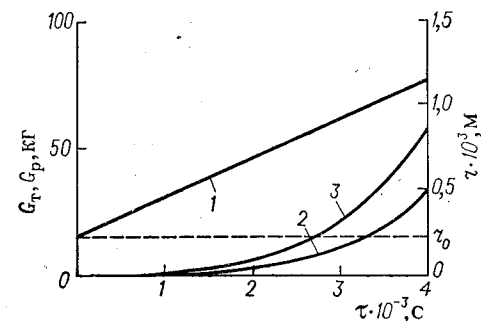


Рис. 3.6. Изменение размера кристаллов  $r$  (1), их массы  $G_r$  (2) и массы отводимого в процессе периодической кристаллизации растворителя  $G_p$  (3) при поддержании постоянного пересыщения.



( $\omega_{гр} = 0$ ). В этом случае движущая разность концентраций диффузионного переноса равна пересыщению основной массы раствора, а скорость линейного роста кристалла сферической формы находится следующим образом:

$$\lambda_d = \frac{dr}{d\tau} = \frac{\beta}{\rho_{кр}} \omega = Nu \frac{D\omega}{2\rho_{кр}r} \quad (3.21)$$

Определив пересыщение  $\omega$  из баланса (3.15) при  $J = 0$  и подставив его в кинетическое равенство (3.21), получим дифференциальное уравнение для роста кристаллов

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{D Nu}{2\rho_{кр}r} \left[ \frac{(\omega_0 + c^*) V_0 - n_0 \rho_{кр} \Phi (r^3 - r_0^3)}{V_0 - V_p(\tau)} - c^* \right] \quad (3.22)$$

при начальном условии  $r|_{\tau=0} = r_0$ .

Разделить переменные в уравнении (3.22) можно либо при отсутствии удаления растворителя [ $V_p(\tau) = 0$ ], либо в случае пренебрежимо малой растворимости ( $c^* \approx 0$ ). Возможность интегрирования при этом определяется явным видом функциональных зависимостей критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса и  $V_p(\tau)$ . При незначительной относительной скорости частиц и раствора, когда  $Re < 0,5$ , можно принять  $Nu = 2$ . Для изогидрической кристаллизации соотношение (3.22) допускает решение следующего вида:

$$\left[ \frac{1}{\epsilon r_{\max}} \ln \frac{r_{\max}^2 + r_{\max} r + r^2}{(r_{\max} - r)^3} - \frac{1}{\sqrt{3} r_{\max}} \operatorname{arctg} \frac{2r + r_{\max}}{\sqrt{3} r_{\max}} \right]_{r_0}^r = \frac{n_0 \Phi D}{V_0} \tau \quad (3.23)$$

где  $r_{\max} = \left( r_0^3 + \frac{\omega V_0}{n_0 \rho_{кр} \Phi} \right)^{1/3}$  — предельный размер кристаллов, достигаемый за бесконечное время кристаллизации при  $\omega \rightarrow c^*$ .

Величина пересыщения в данном случае:

$$\omega = \omega_0 - \frac{n_0 \rho_{кр} \Phi}{V_0} (r^3 - r_0^3) \quad (3.24)$$

В качестве примера на рис. 3.7 представлены кривые изменения размера кристаллов и пересыщения раствора в процессе периодической изогидрической кристаллизации, рассчитанные по уравнениям (3.23) и (3.24) при  $\Phi = 8$ ,  $D = 2,7 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $n_0 = 2 \cdot 10^6$  шт.,  $V_0 = 1$  м<sup>3</sup>,  $r_0 = 0,3 \cdot 10^{-3}$  м,  $\rho_{кр} = 3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $\omega_0 = 280$  кг/м<sup>3</sup>.

Учет зародышеобразования в случае диффузионной кинетики роста при подстановке соотношения (3.21) в уравнение (3.13) и разделении переменных дает следующую зависимость размера кристалла от времени:

$$\int_{r_m}^r \frac{r dr}{Nu} = \frac{D}{2\rho_{кр}} \int_x^\tau \omega(\chi + \eta) d\eta$$

При  $Nu = 2$

$$r(\chi, \tau) = \sqrt{r_m^2 + \frac{D}{\rho_{кр}} \int_x^\tau \omega(\chi + \eta) d\eta}$$

где текущий радиус кристалла, получившегося из зародыша, записан без подстрочного индекса. Совместное решение этих кинетических зависимостей и полного материального баланса (3.18) не представляется возможным без дополнительных упрощений.

Анализ смешанной кинетики в общем виде представляет наибольшие трудности, так как в этом случае пересыщение у поверхности кристалла ( $\omega_{гр}$ ) устанавливается в зависимости от соотно-

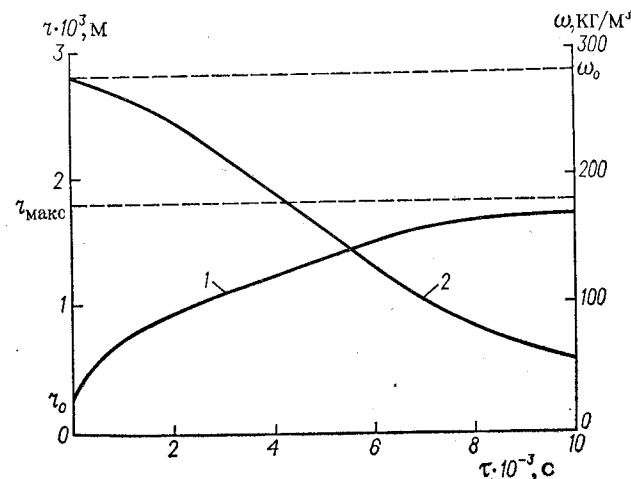


Рис. 3.7. Изменение размера кристаллов затравки  $r$  (1) и степени пересыщения  $\omega$  (2) при диффузионной скорости роста.

шения между сопротивлениями внешнего диффузионного переноса и процесса собственно кристаллизации подведенного к поверхности вещества. Величина  $\omega_{гр}$  определяется из равенства скорости диффузионного переноса и скорости процесса кристаллизации на поверхности:

$$\frac{dr}{d\tau} = A_1 \exp \left[ - \frac{A_2}{\lg \left( 1 + \frac{\omega_{гр}}{c^*} \right)} \right] = \frac{Nu D}{2\rho_{кр}} \frac{\omega - \omega_{гр}}{r} \quad (3.25)$$

В наиболее простом случае кристаллизации без удаления растворителя и при отсутствии зародышеобразования из материального баланса (3.15) следует:

$$r^3 = r_0^3 + \frac{\omega_0 - \omega}{n_0 \rho_{кр} \Phi} \quad (3.26)$$

Система трансцендентных соотношений (3.25) и (3.26) дает возможность определить искомые зависимости  $\omega(\tau)$ ,  $r(\tau)$  и величину  $\omega_{гр}(\tau)$ .

В заключение отметим, что изложенные представления отражают лишь основные эффекты, имеющие место при массовой кристаллизации. Учет таких эффектов, как измельчение и агломерация частиц, неполное перемешивание раствора, изменение температуры вследствие выделения теплоты кристаллизации может в значительной степени усложнить анализ процесса.

Соотношения, полученные при анализе периодической кристаллизации, могут быть использованы для расчета кристаллизаторов непрерывного действия с прямоточным движением кристаллов и раствора (см. гл. 2).

### Непрерывная кристаллизация

В крупнотоннажных производствах используются, как правило, кристаллизаторы непрерывного действия. Масса получающихся кристаллов  $G_{кр}$  и количество тепла  $Q$ , отводимого или подводимого к раствору (в зависимости от способа кристаллизации), обычно определяются материальным и тепловым балансами процесса. Материальный баланс можно представить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} G_n &= G_{кр} + G_k + G_p \\ G_n c_n &= G_{кр} K + G_k c_k \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

где  $G_n$ ,  $G_k$  — количества исходного и маточного растворов;  $c_n$ ,  $c_k$  — концентрации исходного и маточного растворов;  $G_p$  — количество удаляемого растворителя;  $K = M/M_{кр}$ ;  $M$ ,  $M_{кр}$  — молекулярные массы безводного вещества и кристаллогидрата.

Тепловой баланс:

$$G_n c_{in} t_n + G_{кр} q + Q = G_{кр} c_{tk} t_k + G_k c_{tk} t_k + G_p i \quad (3.28)$$

где  $t_n$ ,  $t_k$  — температуры исходного и маточного растворов;  $c_{in}$ ,  $c_{tk}$  — теплоемкости исходного и маточного растворов;  $c_{tkр}$  — теплоемкость образующихся кристаллов;  $q$  — теплота кристаллизации;  $i$  — энтальпия отводимых паров растворителя;  $Q$  — количество тепла, которым кристаллизующийся раствор обменивается с окружающей средой.

При изотермической кристаллизации  $Q > 0$  (тепло на испарение растворителя  $G_p$ ), при изогидрической кристаллизации  $Q < 0$  (тепло охлаждения раствора).

**Аппарат полного перемешивания.** В процессе непрерывной работы кристаллизатора объем раствора, в котором происходит зарождение и рост кристаллов, температура суспензии, общее количество кристаллов в аппарате и пересыщение раствора остаются постоянными. При интенсивном перемешивании и отсутствии классификации кристаллов составы выгружаемого продукта и суспензии в аппарате одинаковы.

Рассмотрим процесс непрерывной кристаллизации в аппарате, куда поступает исходный раствор  $V_n$ , не содержащий затравки. В результате удаления некоторого объема растворителя  $V_p$  и создания постоянного пересыщения  $\omega$  происходит образование  $N$  зародышей критического размера  $r_m$  и дальнейший их рост с линейной скоростью, зависящей от  $\omega$  и текущего радиуса кристалла  $r$ .

Чтобы установить характер распределения кристаллов по их размерам, рассмотрим баланс числа частиц с размерами  $r - (r + dr)$ . Поступление частиц в рассматриваемую группу происходит за счет роста кристаллов, имеющих меньший граничный размер; их количество в единицу времени  $N(\lambda\rho)_r$ .

Выходит из рассматриваемого интервала размеров в единицу времени за счет «вырастания» из него  $N(\lambda\rho)_{r+dr}$  частиц. Кроме того, часть частиц с размерами  $r - (r + dr)$  покидает аппарат вместе с выгружаемой суспензией. При полном перемешивании это количество составит  $N(\rho)_r dr \frac{V_k}{V}$ . Здесь  $V_k = V_n - V_p$  — объемный расход суспензии, выходящей из аппарата и содержащей кристаллы и маточный раствор;  $V$  — объем суспензии в аппарате. В стационарном режиме работы плотность распределения кристаллов по размерам неизменна во времени. Приравнявая количества входящих и выходящих из группы кристаллов, имеем:

$$(\lambda\rho)_r = (\lambda\rho)_{r+dr} + (\rho)_r dr \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (3.29)$$

где  $\bar{\tau} = V/V_k$  — среднее время пребывания продукта, рассчитанное по объемному расходу на выходе из кристаллизатора.

Анализ соотношения (3.29) подобен анализу уравнения (1.128) с заменой  $\bar{c}_T$  на  $r$  и пределов переменной на  $r_m - \infty$ . Окончательно будем иметь:

$$\rho(r) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{\bar{\tau}} \int \frac{dr}{\lambda}\right)}{\lambda \int_{r_m}^{\infty} \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{1}{\bar{\tau}} \int \frac{dr}{\lambda}\right) dr} \quad (3.30)$$

При введении в аппарат однородной затравки выросшие из нее кристаллы будут, очевидно, также иметь распределение по размерам вида (3.30) с заменой критического размера зародыша  $r_m$  на размер частиц затравки  $r_0$ .

Конкретный характер  $\rho(r)$  определяется видом функции  $\lambda(r)$ . Если скорость линейного роста не зависит от размера кристалла  $\lambda \neq \lambda(r)$  (в литературе по кристаллизации такой случай называют законом постоянного приращения Мак-Кейба), соотношение (3.30) существенно упрощается

$$\rho(r) = \frac{1}{\lambda \bar{\tau}} \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda \bar{\tau}}\right) \quad (3.31)$$

Среднечисленный размер кристаллов в этом случае:

$$\bar{r} = \int_{r_m}^{\infty} r \rho(r) dr = r_m + \lambda \bar{\tau}$$

При диффузионной кинетике кристаллизации в уравнение (3.30) следует подставлять скорость линейного роста согласно уравнению (3.21). Для случая  $Nu = 2$  это дает:

$$\rho(r) = \frac{r \exp\left(-\frac{r^2}{2\kappa\bar{\tau}}\right)}{\kappa\bar{\tau} \exp\left(-\frac{r_m^2}{2\kappa\bar{\tau}}\right)} \quad (3.32)$$

где  $\kappa = D\omega/\rho_{кр}$ .

Сравнение формул (3.31) и (3.32) и соответствующих им графиков (рис. 3.8 и 3.9) иллюстрирует существенное влияние индивидуальной кинетики роста на характер плотности распределения кристаллов по размерам.

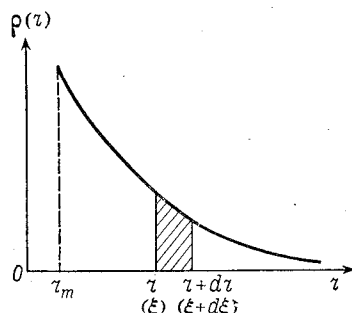


Рис. 3.8. Плотность распределения кристаллов по размерам при постоянной скорости роста.

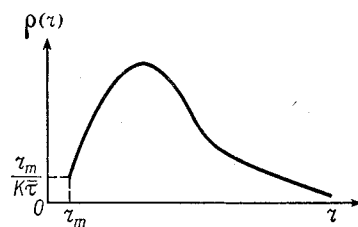


Рис. 3.9. Плотность распределения кристаллов по размерам при диффузионной кинетике роста в случае  $Nu = 2$ .

В обширной литературе по непрерывной кристаллизации в аппаратах полного перемешивания [15—19] рассматриваются различные виды формальной кинетики роста кристаллов: степенная зависимость  $\lambda = ar^b$ , линейная типа  $\lambda = \lambda_0(1 + ar)$  и другие. В общем случае достаточно сложной зависимости  $\lambda(r)$  распределение  $\rho(r)$  может быть получено численным интегрированием уравнения (3.30).

Перейдем к определению количества частиц в аппарате. В объеме раствора, не содержащего кристаллических частиц, скорость образования зародышей определяется зависимостью  $J(\omega)$ . В каждой порции жидкости число возникших зародышей увеличивается равномерно во времени, поскольку в непрерывном процессе при полном перемешивании вещества пересыщение в аппарате постоянно как по объему, так и во времени.

Когда отсутствует затравка, число зародышей, образующихся в массе раствора, равно числу кристаллов, одновременно находящихся в суспензии:

$$N = \int_0^{\infty} J(\omega) V \left(1 - \frac{V_T}{V}\right) \tau \rho(\tau, \bar{\tau}_ж) d\tau$$

где  $\left(1 - \frac{V_T}{V}\right)$  — доля общего объема, приходящаяся на раствор.

Плотность распределения отдельных элементов жидкости по времени пребывания  $\rho(\tau, \bar{\tau}_ж)$  в аппарате при полном перемешивании соответствует соотношению (1.98).

Нетрудно показать, что полное перемешивание суспензии означает равенство средних времен пребывания для суспензии, раствора и твердой фазы:  $\bar{\tau} = \bar{\tau}_ж = \bar{\tau}_T$ . Использование распределения (1.98) и интегрирование дают число кристаллов в объеме суспензии:

$$N = J(\omega)(V - V_T)\bar{\tau} \quad (3.33)$$

Суммарный объем твердой фазы состоит из объема отдельных кристаллов:

$$V_T = N \int_{r_m}^{\infty} \Phi r^3 \rho(r) dr$$

Подстановка  $\rho(r)$  из уравнения (3.31) и интегрирование приводят к следующему выражению суммарного объема кристаллов.

$$V_T = N\Phi \left[ r_m^3 + 3r_m^2\lambda\bar{\tau} + 6r_m(\lambda\bar{\tau})^2 + 6(\lambda\bar{\tau})^3 \right] = N\bar{v} \quad (3.34)$$

где  $\bar{v}$  — среднечисленный объем кристаллов.

Если полученное значение  $V_T$  использовать в соотношении (3.33), то

$$N = J(\omega)(V - N\bar{v})\bar{\tau}$$

откуда окончательно имеем:

$$N = \frac{JV\bar{\tau}}{1 + J\bar{v}\bar{\tau}} \quad (3.35)$$

Массовый выход кристаллов при полном перемешивании:

$$G_{кр} = N\bar{v}\rho_{кр} \frac{V_H - V_P}{V} \quad (3.36)$$

Уравнения материального и теплового балансов (3.27) и (3.28) совместно с кинетическими соотношениями (3.34)—(3.36) и зависимостями  $J(\omega)$ ,  $\lambda(\omega)$  представляют математическую модель процесса непрерывной кристаллизации. Зависимости физико-химических свойств системы от температуры и концентрации полагаются известными.

Пример 3.2. Рассмотрим расчет процесса непрерывной изогидрической кристаллизации [ $G_p(\tau) \equiv 0$ ] в аппарате полного перемешивания.

Пусть требуется выделить  $G_{кр} = 0,1$  кг/с кристаллов из  $G_n = 0,3$  кг/с раствора, имеющего концентрацию  $c_n = 0,6$  кг/кг и температуру  $t_n = 60^\circ\text{C}$ . Объем суспензии в кристаллизаторе  $V = 1$  м<sup>3</sup>. Отношение молекулярных масс растворенного вещества и кристаллогидрата  $K = 0,695$ . По опытным данным для используемого вещества скорость линейного роста кристаллов и интенсивность образования зародышей следующим образом зависят от пересыщения раствора:  $\lambda = 1,67 \cdot 10^{-6} \omega$  м/с и  $J = 0,294 \cdot 10^5 \omega^{4,3}$ , шт./(м<sup>3</sup>·с), размер зародышей  $r_m = 8 \cdot 10^{-6}$  м. Коэффициент формы кристаллов  $\Phi = 5$ . Известны зависимости растворимости системы от температуры и теплофизические характеристики: плотности исходного раствора  $\rho_n = 1,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и образующегося кристаллогидрата  $\rho_{кр} = 1,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, их теплоемкости  $c_{тн} = 2,3$  кДж/(кг·°С) и  $c_{ткр} = 1,34$  кДж/(кг·°С). Теплоемкость конечного раствора определяется по правилу аддитивности:

$$c_{тк} = 1,09c_k + 4,19(1 - c_k)$$

Удельная теплота образования кристаллогидрата  $q = 142$  кДж/кг принимается независимой от температуры.

Расчет может быть выполнен в следующей последовательности.

1. Из первого уравнения (3.27) находим расход маточного раствора, покидающего аппарат:

$$G_k = G_n - G_{кр} = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ кг/с}$$

2. Из второго уравнения (3.27) определяем концентрацию вещества в маточном растворе:

$$c_k = \frac{G_n c_n - G_{кр} K}{G_k} = \frac{0,3 \cdot 0,6 - 0,1 \cdot 0,695}{0,2} = 0,55 \text{ кг/кг}$$

3. Из уравнения (3.36) находим объем кристаллов в аппарате:

$$V_T = N \bar{v} = \frac{G_{кр} \rho_n V}{\rho_{кр} G_n} = \frac{0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^3 \cdot 1}{1,7 \cdot 10^3 \cdot 0,3} = 0,255 \text{ м}^3$$

4. Среднее время пребывания кристаллов в аппарате:

$$\bar{\tau} = \frac{V_T \rho_{кр}}{G_{кр}} = \frac{0,255 \cdot 1,7 \cdot 10^3}{0,1} = 4,33 \cdot 10^3 \text{ с}$$

5. Для определения пересыщения раствора из соотношений (3.34) и (3.35) получим следующее уравнение:

$$J [r_m^3 + 3r_m^2 \bar{\tau} \lambda + 6r_m \bar{\tau}^2 \lambda^2 + 6\bar{\tau}^3 \lambda^3] = \frac{V_T}{\bar{\tau} (V - V_T) \Phi}$$

Подстановка численных значений дает:

$$0,294 \cdot 10^5 \omega^{4,3} [(8 \cdot 10^{-6})^3 + 3(8 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 4,33 \cdot 10^3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} \omega + 6 \cdot 8 \cdot 10^{-6} (4,33 \cdot 10^3)^2 (1,67 \cdot 10^{-6})^2 \omega^2 + 6(4,33 \cdot 10^3)^3 (1,67 \cdot 10^{-6})^3 \omega^3] = \frac{0,255}{4,33 \cdot 10^3 (1 - 0,255) 5}$$

Откуда  $\omega = 0,32$  кг/кг.

6. Концентрация насыщения:

$$c^* = 0,55 - 0,32 = 0,23 \text{ кг/кг}$$

По кривой растворимости этому значению соответствует температура  $t_k = 34^\circ\text{C}$ .

7. Из баланса энтальпии (3.28) определяем количество отводимого тепла:

$$Q = 0,3 \cdot 2,3 \cdot 60 + 0,1 (1,42 - 1,34 \cdot 34) - 0,2 [1,09 \cdot 0,55 + 4,19(1 - 0,55)] 34 = 34,85 \text{ кВт}$$

8. Скорость линейного роста кристаллов:

$$\lambda = 1,67 \cdot 10^{-6} \cdot 0,32 = 5,33 \cdot 10^{-7} \text{ м/с} = 1,92 \text{ мм/ч}$$

9. Плотность распределения кристаллов по размерам, рассчитанная с помощью соотношения (3.31), приведена на рис. 3.10 (кривая 1).

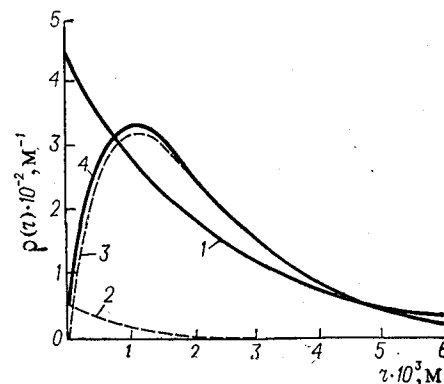


Рис. 3.10. Плотность распределения кристаллов по размерам на выходе из кристаллизатора: 1 — односекционный кристаллизатор ( $\rho$ ); 2 — частицы, генерируемые во втором кристаллизаторе ( $\rho_{22}$ ); 3 — частицы, генерируемые в первом кристаллизаторе ( $\rho_{12}$ ); 4 — суммарное распределение на выходе из двухсекционного кристаллизатора ( $\rho_2$ ).

10. Количество зародышей, возникающих в кристаллизаторе:

$$J(V - V_T) = 0,294 \cdot 10^5 \cdot 0,32^{4,3} (1 - 0,255) = 1,63 \cdot 10^2 \text{ шт./с}$$

11. Среднечисленный размер кристаллов:

$$\bar{r} = \int_{r_m}^{\infty} r \frac{1}{\lambda \bar{\tau}} \exp\left(-\frac{r - r_m}{\lambda \bar{\tau}}\right) dr = \lambda \bar{\tau} \left(\frac{r_m}{\lambda \bar{\tau}} + 1\right) = 5,33 \cdot 10^{-7} \cdot 4,33 \cdot 10^3 \left(\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5,33 \cdot 10^{-7} \cdot 4,33 \cdot 10^3} + 1\right) = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Число выходящих кристаллов равно числу зародышей, образующихся в аппарате в единицу времени.

**Многосекционная кристаллизация.** Рост кристаллов не всегда происходит достаточно быстро, чтобы можно было получить крупные кристаллы в одном кристаллизационном аппарате. В таких случаях применяется последовательная многосекционная (многокорпусная) кристаллизация. Маточный раствор, выходящий из предыдущего аппарата (корпуса) и содержащий кристаллическую фазу, непрерывно перетекает в последующий аппарат, где продолжается образование и рост новых зародышей, а также рост кристаллов, поступивших из предыдущего аппарата. Условия кристаллизации в каждом из аппаратов обычно неодинаковы. Некоторые из них задаются независимо (давление в аппаратах при вакуум-кристаллизации), другие являются функциями процесса (температура и концентрация маточного раствора в аппаратах).

Рассмотрим работу второго аппарата, последовательно подключенного к первому по ходу раствора. Для простоты примем, что размеры зародышей, возникающих как в первом, так и во втором аппарате одинаковы.

Масса кристаллов в рабочем объеме второго аппарата состоит из частиц двух категорий. Одна из них — это кристаллы, образовавшиеся и выросшие во втором аппарате, а другая — частицы, поступившие из первого аппарата с некоторым распределением по размерам и продолжающие рост во втором аппарате. Характер распределения кристаллов, образовавшихся во втором аппарате, может быть получен из анализа, подобного проведенному выше для однокорпусной установки непрерывной кристаллизации. Если ограничиться анализом наиболее простого случая независимости скорости роста от размера кристаллов, то формула для плотности распределения таких «собственных» кристаллов по размерам оказывается прежней (3.31), с той лишь разницей, что теперь

$$\lambda = \lambda(\omega_2) = \lambda_2; \quad \bar{\tau} = \bar{\tau}_2 = \frac{V_2}{V_H - V_{p1} - V_{p2}}$$

где  $\omega_2$  — пересыщение маточного раствора во втором аппарате;  $\bar{\tau}_2$  — среднее время пребывания вещества в объеме  $V_2$ ;  $V_{p1}$  и  $V_{p2}$  — расходы растворителя, удаляемого из первого и второго аппаратов.

Таким образом, для распределения частиц первой категории имеем:

$$\rho_{22}(r) = \frac{1}{\lambda_2 \bar{\tau}_2} \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_2 \bar{\tau}_2}\right) \quad (3.37)$$

Здесь и далее первая цифра подстрочного индекса означает номер аппарата, в котором образовались данные кристаллы, вторая и последующие цифры — номера аппаратов, в которых продолжается рост кристаллов. Распределение  $\rho_{22}(r)$  нормировано на единицу по общему числу зародышей  $N_{22}$ .

Анализ эволюции кристаллов, поступивших с неравномерным распределением из первого аппарата, в условиях второго аппарата может быть проведен следующим образом. Рассматривается элементарная порция кристаллов с размерами в интервале  $\xi - (\xi + d\xi)$ , поступившая из первого аппарата (см. рис. 3.8). Ее доля в расчете на общее число частиц  $N_1$  в первом аппарате равна  $\rho_1(\xi) d\xi$ . Во втором аппарате размер кристаллов этой порции увеличивается с интенсивностью, определяемой установившимся здесь пересыщением  $\omega_2$ .

Рассмотрим, какой вклад  $d\rho_{12}(r)$  вносит эта порция в группу кристаллов размера  $r$  во втором аппарате. При полном перемешивании доля  $\rho_1(\xi) d\xi$  с начальным размером частиц  $\xi$  распределится во втором аппарате по размерам согласно формуле (3.29) с весовым множителем, равным величине рассматриваемой порции. Таким образом, исходный вклад будет равен:

$$d\rho_{12}(r) = \rho_1(\xi) d\xi \frac{1}{\lambda_2 \bar{\tau}_2} \exp\left(-\frac{r-\xi}{\lambda_2 \bar{\tau}_2}\right)$$

Интегрирование по всем порциям входящих частиц, которые могут при дальнейшем росте дать кристаллы размера  $r$ , после подстановки  $\rho_1(\xi)$  из уравнения (3.31) приводит к следующему результату:

$$\rho_{12}(r) = \int_{r_m}^r \rho_1(\xi) \frac{1}{\lambda_2 \bar{\tau}_2} \exp\left(-\frac{r-\xi}{\lambda_2 \bar{\tau}_2}\right) d\xi = \frac{\exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_1 \bar{\tau}_1}\right) - \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_2 \bar{\tau}_2}\right)}{\lambda_1 \bar{\tau}_1 - \lambda_2 \bar{\tau}_2} \quad (3.38)$$

Распределение (3.38) нормировано на единицу по числу частиц в первом аппарате  $N_1$ . Соотношения (3.37) и (3.38) описывают гранулометрический состав кристаллического продукта во втором аппарате и на выходе из него.

Число зародышей, образующихся во втором аппарате, определяется по аналогии с предыдущим анализом:

$$N_{22} = V_2 J(\omega_2) \bar{\tau}_2 \left(1 - N_2 \frac{\bar{v}_2}{V_2}\right) \quad (3.39)$$

где  $N_2$  — общее число частиц;  $\bar{v}_2$  — среднечисленный объем  $N_2$  частиц во втором аппарате.

Общий объем твердой фазы во втором аппарате является суммой объемов двух категорий частиц:

$$V_{T2} = N_2 \bar{v}_2 = N_{22} \bar{v}_{22} + N_{12} \bar{v}_{12} \quad (3.40)$$

где

$$\bar{v}_{22} = \Phi \int_{r_m}^{\infty} r^3 \rho_{22}(r) dr = \Phi \left[ r_m^3 + 3r_m^2 \lambda_2 \bar{\tau}_2 + 6r_m (\lambda_2 \bar{\tau}_2)^2 + 6(\lambda_2 \bar{\tau}_2)^3 \right] \quad (3.41)$$

$$\bar{v}_{12} = \frac{1}{\lambda_1 \bar{\tau}_1 - \lambda_2 \bar{\tau}_2} [\lambda_1 \bar{\tau}_1 \bar{v}_1 - \lambda_2 \bar{\tau}_2 \bar{v}_{22}] \quad (3.42)$$

$N_{12}$  — количество частиц, вышедших из первого аппарата и находящихся во втором.

При полном перемешивании в аппарате

$$N_{12} = N_{\text{вых. 2}} \bar{\tau}_2 = N_{\text{вых. 1}} \bar{\tau}_1$$

поскольку число частиц этого сорта на входе и выходе из второго аппарата одинаково.

Массовый расход выгружаемых из второго аппарата кристаллов:

$$G_{\text{кр. 2}} = N_{\text{вых. 2}} \bar{v}_2 \rho_{\text{кр}} = \frac{N_2}{\bar{\tau}_2} \bar{v}_2 \rho_{\text{кр}} = N_2 \bar{v}_2 \rho_{\text{кр}} \frac{V_H - V_{p1} - V_{p2}}{V_2} \quad (3.43)$$

На основе полученных кинетических соотношений и уравнений материальных и тепловых балансов полностью решается задача о работе второго аппарата кристаллизационной установки, если дополнительно принять связь  $t_2 = t_{\text{кнп. 2}}(P_2, c_2)$  для изотермической

кристаллизации или условие  $V_{p2} = 0$  для изогидрической кристаллизации.

В третьем последовательном аппарате и на выходе из него присутствуют частицы трех различных категорий. Одна группа кристаллов зарождается в этом аппарате:

$$N_{33} = J(\omega_3) (V_3 - N_3 \bar{v}_3) \bar{v}_3 = \\ = J(\omega_3) (V_3 - N_{123} \bar{v}_{123} - N_{23} \bar{v}_{23} - N_{33} \bar{v}_{33}) \frac{V_3}{V_H - V_{p1} - V_{p2} - V_{p3}}$$

Распределение этой группы по размерам:

$$\rho_{33}(r) = \frac{1}{\lambda_3 \bar{v}_3} \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_3 \bar{v}_3}\right)$$

Вторая группа кристаллов в количестве  $N_{22}$ , возникших во втором аппарате, растет в третьем аппарате. Распределение этой группы кристаллов в третьем аппарате и на выходе из него:

$$\rho_{23}(r) = \frac{\exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_2 \bar{v}_2}\right) - \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_3 \bar{v}_3}\right)}{\lambda_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3}$$

Более сложный характер распределения по размерам имеет третья группа кристаллов, которые образуются и растут в первом аппарате, а затем увеличивают размеры последовательно во втором и третьем аппаратах. Действительно, вклад порции  $\rho_{12}(\xi) d\xi$  таких частиц, вошедших в третий аппарат, в функцию плотности распределения кристаллов этой категории при текущем размере  $r$  равен:

$$d\rho_{123} = \rho_{12}(\xi) d\xi \frac{1}{\lambda_3 \bar{v}_3} \exp\left(-\frac{r-\xi}{\lambda_3 \bar{v}_3}\right)$$

Подстановка  $\rho_{12}(r)$  из уравнения (3.38) и интегрирование в пределах от  $r_m$  до  $r$  дают:

$$\rho_{123}(r) = \frac{1}{\lambda_1 \bar{v}_1 - \lambda_2 \bar{v}_2} \left[ \lambda_2 \bar{v}_2 \frac{\exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_2 \bar{v}_2}\right) - \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_3 \bar{v}_3}\right)}{\lambda_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3} - \right. \\ \left. - \lambda_1 \bar{v}_1 \frac{\exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_1 \bar{v}_1}\right) - \exp\left(-\frac{r-r_m}{\lambda_3 \bar{v}_3}\right)}{\lambda_1 \bar{v}_1 - \lambda_3 \bar{v}_3} \right]$$

Вычисление средних объемов частиц различных категорий с использованием полученных распределений  $\rho_{33}$ ,  $\rho_{23}$  и  $\rho_{123}$  приводит к следующим результатам:

$$\bar{v}_{33} = \Phi \left[ r_m^3 + 3r_m^2 \lambda_3 \bar{v}_3 + 6r_m (\lambda_3 \bar{v}_3)^2 + 6(\lambda_3 \bar{v}_3)^3 \right] \\ \bar{v}_{23} = \frac{\lambda_2 \bar{v}_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3 \bar{v}_3}{\lambda_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3} \\ \bar{v}_{123} = \frac{1}{\lambda_1 \bar{v}_1 - \lambda_2 \bar{v}_2} \left[ \frac{\lambda_2 \bar{v}_2}{\lambda_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3} (\lambda_2 \bar{v}_2 \bar{v}_2 - \lambda_3 \bar{v}_3 \bar{v}_3) - \right. \\ \left. - \frac{\lambda_1 \bar{v}_1}{\lambda_1 \bar{v}_1 - \lambda_3 \bar{v}_3} (\lambda_1 \bar{v}_1 \bar{v}_1 - \lambda_3 \bar{v}_3 \bar{v}_3) \right]$$

Полученные кинетические соотношения совместно с уравнениями материальных и тепловых балансов позволяют полностью рассчитать рабочие параметры третьего аппарата кристаллизационной установки непрерывного действия. Последующие аппараты могут быть рассчитаны на основе соотношений, получаемых из аналогичного анализа.

Таким образом, получены соотношения для простой кинетики роста кристаллов, но при различных средних временах пребывания в каждом из аппаратов и с учетом того, что скорости роста и интенсивность образования зародышей различны в зависимости от устанавливающихся в ходе процесса концентрационных условий.

В литературе имеются решения для различных комбинаций принимаемых при анализе условий [15—17, 19]. Наибольшее число работ содержит предпосылку об одинаковом времени пребывания суспензии в каждом из аппаратов. Если дополнительно предположить, что скорость роста кристаллов остается постоянной при переходе раствора от одного аппарата к другому, то анализ значительно упрощается.

Имеются решения, основанные на более сложных кинетических зависимостях [19]. Например, учитывается влияние новых центров кристаллизации на скорость образования поверхности уже имеющихся кристаллов (индукционное зародышеобразование), рассматривается зависимость скорости роста кристаллов от диффузионного сопротивления и кинетики собственно образования кристаллической решетки, анализируется зависимость скорости роста кристаллов и интенсивности образования зародышей от температуры процесса.

В заключение анализа массовой кристаллизации отметим, что большинство имеющихся решений основано на предположении о полном перемешивании кристаллизующегося объема вещества. Кинетика линейного роста кристаллов и интенсивность образования зародышей минимального размера полагаются известными. Эффекты истирания и дробления кристаллов и их агрегация считаются отсутствующими.

**Пример 3.3.** Для иллюстрации метода расчета многосекционного кристаллизатора рассмотрим процесс при тех же исходных параметрах, что и в предыдущем примере с однокорпусным кристаллизатором. Примем, что объем каждого аппарата  $V_1 = V_2 = 0,5 \text{ м}^3$ , а массовый расход выгружаемых из второго аппарата кристаллов остается прежним  $G_{кр.2} = 0,1 \text{ кг/с}$ . Пусть количество кристаллов на выходе из первого аппарата  $G_{кр.1} = 0,05 \text{ кг/с}$ . Расчет первого аппарата по существу не отличается от приведенного в предыдущем примере.

1. Выход маточного раствора из первого аппарата:

$$G_1 = 0,3 - 0,05 = 0,25 \text{ кг/с}$$

2. Концентрация маточного раствора:

$$c_1 = \frac{0,3 \cdot 0,6 - 0,05 \cdot 0,695}{0,25} = 0,580 \text{ кг/кг}$$

3. Объем твердой фазы:

$$V_{т1} = \frac{0,05 \cdot 1,3 \cdot 10^3 \cdot 0,5}{1,7 \cdot 10^3 \cdot 0,3} = 0,0637 \text{ м}^3$$

4. Среднее время пребывания в первом аппарате:

$$\bar{\tau}_1 = \frac{0,0637 \cdot 1,7 \cdot 10^3}{0,05} = 2170 \text{ с}$$

5. Пересыщение раствора в первом аппарате находится так же, как в примере 3.2:

$$0,294 \cdot 10^5 \omega^{4,3} [(8 \cdot 10^{-6})^3 + 3(8 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 2,17 \cdot 10^3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} \omega + \\ + 6 \cdot 8 \cdot 10^{-6} (2,17 \cdot 10^3)^2 (1,67 \cdot 10^{-6})^2 \omega^2 + 6(2,17 \cdot 10^3)^3 (1,67 \cdot 10^{-6})^3 \omega^3] = \\ = \frac{0,0637}{2,17 \cdot 10^3 (1 - 0,0637) \cdot 5}$$

Откуда  $\omega = 0,414$  кг/кг.

6. Концентрация насыщения:

$$c_1^* = 0,580 - 0,414 = 0,166 \text{ кг/кг}$$

и необходимая температура  $t_1 = 31^\circ \text{C}$ .

7. Количество тепла, которое нужно отводить от первого аппарата:

$$Q_1 = 0,3 \cdot 2,3 \cdot 60 + 0,05 (142 - 1,34 \cdot 31) - \\ - 0,25 (1,09 \cdot 0,58 + 4,19 \cdot 0,42) 31 = 27,2 \text{ кВт}$$

8. Линейная скорость роста кристаллов в первом аппарате:

$$\lambda_1 = 1,67 \cdot 10^{-6} \cdot 0,414 = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$$

Параметр  $\lambda_1 \bar{\tau}_1$ :

$$\lambda_1 \bar{\tau}_1 = 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 2,17 \cdot 10^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Число выходящих частиц:

$$N_{\text{вых. 1}} = J (V_1 - V_{T1}) = 0,294 \cdot 10^5 \cdot 0,414^{4,3} (0,5 - 0,0637) = 290 \text{ шт./с}$$

Перейдем к расчету второго аппарата.

9. Выход маточного раствора из второго аппарата  $G_2 = 0,2$  кг/с.

10. Концентрация раствора во втором аппарате  $c_2 = 0,55$  кг/кг.

11. Среднее время пребывания  $\bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2$ , поскольку объем второго аппарата и массовый расход суспензии через него остаются такими же, как и для первого аппарата.

12. Объем твердой фазы:

$$V_{T2} = \frac{G_{\text{кр. 2}} \bar{\tau}_2}{\rho_{\text{кр}}} = \frac{0,10 \cdot 2,17 \cdot 10^3}{1,7 \cdot 10^3} = 0,1273 \text{ м}^3$$

13. Кинетическое уравнение для расчета пересыщения  $\omega_2$ , обеспечивающего заданный выход кристаллов  $G_{\text{кр. 2}}$ , удобнее получить следующим образом. Число зародышей, образующихся во втором аппарате, определяется уравнением (3.38). Согласно уравнению (3.40), общий объем кристаллов во втором аппарате складывается из объема частиц, поступивших из первого аппарата, и объема кристаллов, возникших во втором аппарате. Подставим в уравнение (3.40) выражения для  $\bar{v}_{12}$ ,  $\bar{v}_{22}$  и  $N_{22}$  из формул (3.41) и (3.42), (3.39),  $N_{12} = N_{\text{вых. 1}} \bar{\tau}_2$  и соотношения для  $J(\omega_2)$  и  $\lambda(\omega_2)$ . Решив уравнение (3.40) относительно  $\omega_2$ , получим:  $\omega_2 = 0,208$  кг/кг.

14. Концентрация насыщения:

$$c_2^* = 0,55 - 0,208 = 0,342 \text{ кг/кг}$$

и необходимая температура  $t_2 = 40,5^\circ \text{C}$ .

15. Количество тепла, отводимого от второго аппарата:

$$Q_2 = 0,25 (1,09 \cdot 0,58 + 4,19 \cdot 0,42) 31 + 0,05 (1,34 \cdot 31 + 142) - 0,1 \cdot 1,34 \cdot 40,5 - \\ - 0,2 (1,09 \cdot 0,55 + 4,19 \cdot 0,45) 40,5 = 2,9 \text{ кВт}$$

16. Линейная скорость роста кристаллов:

$$\lambda_2 = 1,67 \cdot 10^{-6} \cdot 0,208 = 3,47 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$$

Параметр  $\lambda_2 \bar{\tau}_2$ :

$$\lambda_2 \bar{\tau}_2 = 3,47 \cdot 10^{-7} \cdot 2,17 \cdot 10^3 = 0,754 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Число кристаллов, генерируемых во втором аппарате, найдем по уравнению (3.39), где  $N_{22} = V_{T1}$ :

$$N_{22} = 0,5 \cdot 2,94 \cdot 10^4 \cdot 0,208^{4,3} \cdot 2,17 \cdot 10^3 [1 - (0,1274/0,5)] = 2,76 \cdot 10^4 \text{ шт.}$$

17. Всего кристаллов во втором аппарате:

$$N_2 = 6,30 \cdot 10^5 + 2,76 \cdot 10^4 = 6,58 \cdot 10^5 \text{ шт.}$$

18. Плотность распределения кристаллов, генерируемых во втором аппарате,  $\rho_{22}(r)$ , в расчете на полное число частиц определим по формуле (3.37) с весовым коэффициентом, равным:

$$\frac{N_{22}}{N_2} = \frac{2,76 \cdot 10^4}{6,58 \cdot 10^5} = 0,042$$

Результаты расчета приведены на рис. 3.10.

19. Распределение частиц  $\rho_{12}(r)$ , поступивших из первого слоя, вычислим по формуле (3.38) с весовым коэффициентом, равным:

$$\frac{N_{12}}{N_2} = \frac{0,630 \cdot 10^6}{6,58 \cdot 10^5} = 0,958$$

График этого распределения представлен на рис. 3.10. Суммарная кривая распределения кристаллов по размерам  $\rho_2(r)$  на выходе из двухсекционного кристаллизатора приведена на том же рисунке. Из сравнения двух распределений, следует, что двухсекционный аппарат дает возможность получить кристаллы, более равномерные по размеру. В частности, при переходе от односекционного аппарата к двухсекционному того же объема значительно уменьшается относительная доля наиболее мелких кристаллов, что благоприятно сказывается на последующем процессе фильтрования.

Сопоставление распределений  $\rho_{22}$  и  $\rho_{12}$  показывает, что при работе двухсекционного аппарата основную долю в выгружаемом продукте составляют кристаллы, возникшие в первой секции и продолжающие рост во второй, тогда как частицы, генерируемые во второй секции, дают на выходе лишь незначительную долю мелких кристаллов.

### 3.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Приведенные выше соотношения, полученные при анализе массовой кристаллизации, как и многочисленные имеющиеся в литературе формулы, содержат кинетические данные о зародышеобразовании и росте кристаллов, которые должны быть известны в явном виде. Теоретические методы определения скоростей зародышеобразования и роста оказываются недостаточно надежными для использования при расчете промышленных кристаллизаторов. Поэтому в настоящее время следует считать предпочтительными кинетические данные, получаемые экспериментально.

Принципиальная схема установки [20] для изучения скорости роста единичного кристалла 4, закрепленного на конце проволочного держателя 3 представлена на рис. 3.11. Увеличение линейных размеров кристалла фиксируется с помощью передвижного микроскопа 1. Термостатом 6 поддерживается постоянная температура процесса. Величина пересыщения в течение одного опыта практически неизменна ввиду большого количества циркулирующего раствора. Эта схема позволяет исследовать зависимость скорости роста кристалла от пересыщения раствора, его температуры и скорости обтекания кристалла.

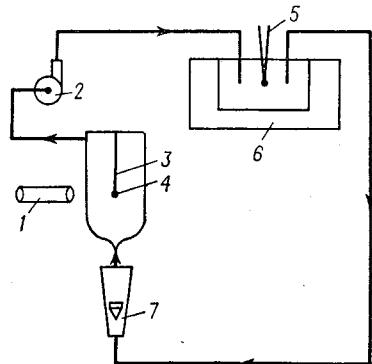


Рис. 3.11. Схема установки для изучения скорости линейного роста единичного кристалла:  
1—микроскоп; 2—циркуляционный насос; 3—проволочный держатель; 4—кристалл; 5—термопара; 6—термостат.

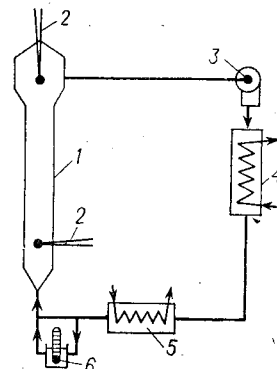


Рис. 3.12. Схема экспериментальной установки для определения скорости роста кристаллов в псевдооживленном состоянии:  
1—аппарат для псевдооживления кристаллов; 2—термопары; 3—циркуляционный насос; 4, 5—теплообменники; 6—измеритель концентрации раствора.

В промышленных аппаратах кристаллы чаще всего находятся во взвешенном состоянии в массе жидкого раствора. Экспериментальная установка для изучения скорости роста кристаллов в этих условиях приведена на рис. 3.12. В вертикальную стеклянную трубу помещается монофракционная навеска кристаллов, которые увеличивают размеры за счет контакта с циркулирующим раствором постоянной температуры и пересыщения. Средняя относительная скорость движения кристаллов и раствора зависит от интенсивности циркуляции. Скорость роста кристаллов (усредненную по всем кристаллам) определяют взвешиванием навески через определенные промежутки времени после начала опыта. Такая методика позволяет получать более достоверные экспериментальные результаты в условиях, достаточно приближенных к реальным условиям массовой кристаллизации. Пересыщение не должно быть слишком высоким, чтобы не происходило образования новых зародышей.

Непосредственное измерение количества зародышей, образовавшихся в массе пересыщенного раствора ввиду их весьма малого размера, представляет в настоящее время существенные трудности.

Для определения интенсивности образования зародышей используются опытные данные, полученные при осуществлении непрерывного процесса кристаллизации в аппарате полного перемешивания. Выше было получено соотношение (3.32) для доли от общего числа кристаллов, имеющих размеры частиц в пределах  $r - (r + dr)$ . В таком виде функция  $\rho(r)$  не содержит скорости зародышеобразования. Число зародышей, возникающих в единице объема пересыщенного раствора за единицу времени ( $J$ ), может быть определено из соотношения (3.40), если для непрерывного процесса кристаллизации в аппарате полного перемешивания измерить общее количество частиц  $N$ , находящихся в аппарате, и среднечисленный объем  $\bar{v}$  кристаллов. Определение общего числа частиц вследствие малости их размеров (обычно достаточно большое число кристаллов имеет размеры, близкие к размерам зародышей) оказывается затруднительным.

В литературе известен несколько иной способ обработки экспериментальных данных по непрерывному процессу кристаллизации, позволяющий находить одновременно скорость линейного роста частиц и интенсивность образования зародышей [21]. Для этого используется плотность распределения кристаллов по их размерам, отнесенная к единице объема раствора, а не к общему количеству частиц, как это сделано выше. Такое распределение легко получить из дифференциального уравнения (3.31) для простого случая роста кристаллов с постоянной скоростью  $\lambda = \text{const}$ , если интегрировать это уравнение при условии, задаваемом для  $r = r_m \approx 0$ . Физически такое условие соответствует плотности популяции зародышей нулевого размера, возникающих в единице объема пересыщенного раствора ( $n_0$ ). Переходя в уравнении (3.31) от плотности распределения  $\rho(r)$  к числу частиц в единице объема  $n$  и интегрируя при условии  $n|_{r=0} = n_0$ , получаем:

$$n(r) = n_0 \exp\left(-\frac{r}{\lambda \bar{v}}\right) \quad (3.44)$$

Соотношение (3.44) может быть использовано для одновременного определения постоянной скорости линейного роста кристаллов и числа зародышей пренебрежимо малого размера, образующихся в единице объема раствора. Проводя классификацию пробы непрерывно выгружаемого из аппарата продукта, например при помощи ситового анализа, находим величину  $n(r)$ :

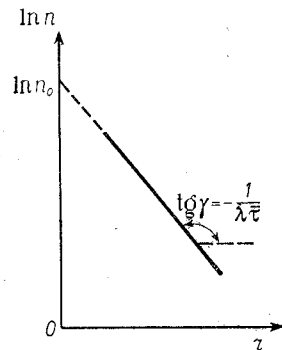
$$n = \frac{\Delta M}{\Delta r} \frac{1}{\rho_{\text{кр}} \bar{v}^3 \Phi}$$

где  $\Delta M$  — масса твердой фазы, полученная в интервале размеров  $\Delta r$  из единицы объема раствора;  $\bar{v}$  — среднеарифметический радиус частиц данной фракции.



Откладывая найденное в результате рассева кристаллического продукта значение  $n(r)$  в зависимости от размера частиц в полулогарифмических координатах, получаем прямую линию с отрицательным тангенсом угла наклона, равным  $\frac{1}{\lambda \bar{\tau}}$ , откуда и определяем постоянную линейную скорость роста кристаллов  $\lambda$  (рис. 3.13).

Экстраполяция прямой линии до значения  $r = 0$  дает значение  $n_0$ . Действительно, из соотношения (3.29) при  $r_m = 0$  и имея в виду выражение для общего числа частиц в кристаллизаторе (3.35), можно получить:



$$n(r) = \frac{N}{V} \rho(r) = \frac{JV\bar{\tau}}{V(1+J\bar{\tau})} \frac{1}{\lambda\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{r}{\lambda\bar{\tau}}\right) = \frac{J \exp\left(-\frac{r}{\lambda\bar{\tau}}\right)}{\lambda(1+J\bar{\tau})}$$

откуда

$$n_0 = \frac{J}{\lambda(1+J\bar{\tau})}$$

Рис. 3.13. К определению линейной скорости роста кристаллов по опытным данным при непрерывной кристаллизации.

Если пренебречь объемом кристаллов по сравнению с объемом суспензии, то интенсивность образования зародышей в единице объема  $J = n_0\lambda$ . Метод весьма прост, но при этом предполагается, что скорость роста кристаллов не зависит от их текущего

размера. Когда экспериментальные данные не удовлетворяют линейной зависимости в координатах  $\ln n - r$ , предположение о постоянстве скорости роста кристаллов, видимо, не соответствует реальному процессу.

Если представить скорость линейного роста в виде степенной одночленной функции от размера кристалла  $\lambda = ar^b$ , то после подстановки в дифференциальное уравнение (3.29) с заменой  $\rho$  на  $n$  имеем:

$$\frac{d}{dr}(ar^b n) = -\frac{n}{\bar{\tau}}$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к следующей зависимости объемной плотности распределения числа кристаллов от их размеров с точностью до постоянной интегрирования:

$$n(r) = \frac{C}{r^b} \exp\left[-\frac{r^{1-b}}{a\bar{\tau}(1-b)}\right] \quad (3.45)$$

При  $b = 0$  из соотношения (3.45) вновь получается распределение (3.44).

Эксперименты свидетельствуют о том, что распределение (3.45) удовлетворительно описывает реальные полидисперсные кристаллические продукты на выходе из кристаллизатора полного перемешивания, за исключением частиц, размеры которых близки к нулю.

Анализ показывает, что  $n|_{r \rightarrow 0} \rightarrow \infty$  при положительных  $b$ . Это, очевидно, лишено смысла. Таким образом, величина постоянной интегрирования  $C$  при степенной зависимости скорости роста от линейного размера кристалла, во-первых, не может быть определена простым графическим методом (аналогично случаю, когда  $\lambda = \text{const}$ ), а во-вторых, она не имеет ясного физического содержания. Следовательно, зависимость типа  $\lambda = ar^b$  может рассматриваться лишь как формальная аппроксимация, удовлетворяющая опытным данным в области не слишком малых размеров кристаллов. Величина  $C$  может быть определена по любой паре значений  $(n, r)$  на кривой, проведенной по данным фракционного анализа.

Приведем еще одну возможную форму кинетического соотношения для скорости роста, которое описывает некоторые экспериментальные данные по непрерывной кристаллизации. Формально зависимость скорости роста кристаллов всегда можно представить в виде полинома по размеру [21]:

$$\lambda = \lambda_0(1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots) \quad (3.46)$$

Аппроксимационное выражение (3.46) обладает значительной общностью, но содержит параметры  $a_1, a_2, \dots$ , подлежащие определению из экспериментальных данных. После подстановки  $\lambda(r)$  в уравнение (3.30) интегрирование конечного полинома, содержащегося в знаменателе подынтегральной функции, в принципе возможно, но приводит к громоздким выражениям.

В некоторых случаях оказывается достаточно ограничиться линейным приближением в соотношении (3.46):

$$\lambda = \lambda_0(1 + a_1 r) \quad (3.47)$$

Подстановка кинетического соотношения (3.47) в дифференциальное уравнение (3.29), записанное относительно числа частиц в единице объема  $n$  вместо плотности распределения  $\rho$ , нормированной на общее число частиц, дает:

$$\frac{d[n\lambda_0(1+a_1 r)]}{dr} = -\frac{n}{\bar{\tau}} \quad (3.48)$$

Интегрирование уравнения (3.48) с граничным условием  $n|_{r=0} = n_0$  приводит к следующему распределению кристаллов по размерам:

$$n(r) = \frac{n_0}{(1+a_1 r)^{1+\frac{1}{a_1 \lambda_0 \bar{\tau}}}} \quad (3.49)$$

Значение  $n_0$  может быть получено экстраполяцией опытной кривой  $n(r)$  до значения  $r = 0$ . Для определения двух других параметров  $a_1$  и  $\lambda_0$  выполняется логарифмическое дифференцирование уравнения (3.49):

$$\frac{d(\ln n)}{dr} = -\frac{a_1}{1+a_1 r} - \frac{1}{\bar{\tau}\lambda_0(1+a_1 r)} \quad (3.50)$$

При фиксированном  $r = r_1$  по исходной кривой рассева находится значение  $n(r_1)$ , а по кривой, построенной в координатах  $\ln n - r$ , определяется графически значение производной  $\left. \frac{d(\ln n)}{dr} \right|_{r=r_1}$ . Полученные значения подставляются соответственно в уравнения (3.49) и (3.50), которые решаются относительно параметров  $a_1$  и  $\lambda_0$ .

#### 3.4. КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В настоящее время в технологической практике используется большое число разнообразных конструкций аппаратов для проведения массовой кристаллизации. Эксплуатация кристаллизаторов затрудняется образованием твердого слоя кристаллизующегося вещества на внутренних поверхностях аппаратов, где наблюдается наибольшее пересыщение растворов как при изогидрической, так и при изотермической кристаллизации. Кроме того, сама поверхность стенки способствует образованию на ней кристаллов. Практика эксплуатации промышленного кристаллизационного оборудования показывает [22, 23], что основным режимный параметр, изменением которого можно существенно уменьшить образование инкрустаций, — степень перемешивания раствора. При этом интенсивное движение раствора стимулирует образование зародышей кристаллов в перемешиваемой массе раствора. Для перемешивания растворов применяются механические мешалки различных конструкций и циркуляционные насосы. Еще одно средство борьбы с инкрустациями внутренних поверхностей — их полировка, которая по данным [22, 23] оправдывает свою высокую стоимость. Предложен также вибрационный метод борьбы с отложением солей [9].

Инкрустации особенно ухудшают теплопередачу в аппаратах непрерывного действия (в кристаллизаторах периодического действия слой соли, отложившийся на внутренних поверхностях, частично или полностью растворяется при загрузке новой порции горячего раствора).

Рассмотрим основные типы кристаллизационных аппаратов. Подробное описание многих кристаллизаторов имеется в специальной литературе [24—26].

Один из наиболее распространенных кристаллизаторов представляет собой барабанный вращающийся аппарат с водяным (или воздушным) охлаждением (рис. 3.14). Барабан диаметром до 1,5 м и длиной до 15 м устанавливается с уклоном 1:100—1:200 к горизонту и медленно вращается (10—20 об/мин). Высота слоя раствора обычно составляет 100—200 мм. Для уменьшения образования инкрустаций в барабан помещают металлическую цепь, которая свободно перекачивается при вращении барабана и сбивает отложения соли.

В башенном кристаллизаторе горячий раствор распыливается внутрь аппарата (высота до 30 м и площадь до 400 м<sup>2</sup>). Мелкие капли раствора быстро охлаждаются за счет теплоотдачи в воздух

и самоиспарения. Существенным преимуществом башенных кристаллизаторов является отсутствие внутренних охлаждаемых (обогреваемых) поверхностей, следовательно, в них инкрустации не

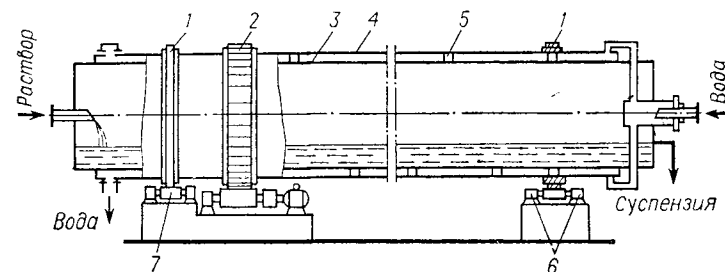


Рис. 3.14. Барабанный кристаллизатор с водяным охлаждением: 1—бандаж; 2—зубчатое колесо; 3—барабан; 4—водяная рубашка; 5—бобышки; 6—упорные ролики; 7—опорный ролик.

образуются. Недостаток аппаратов такого типа — большие объемы и малые размеры получаемого кристаллического продукта.

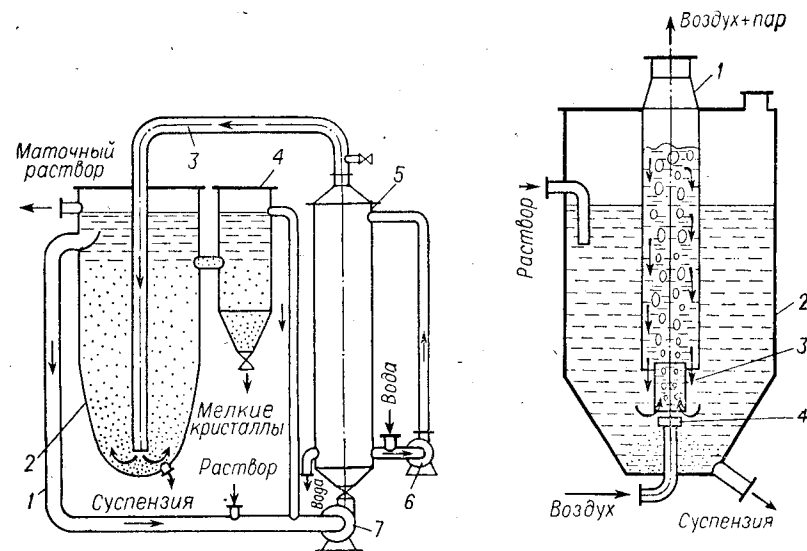


Рис. 3.15. Охлаждающий кристаллизатор с псевдооживленным слоем и сепарированной выгрузкой кристаллов: 1, 3 — циркуляционные трубы; 2 — корпус; 4 — отстойник мелких кристаллов; 5 — трубчатый теплообменник; 6 — циркуляционный насос для охлаждающей воды; 7 — циркуляционный насос для суспензий.

Рис. 3.16. Барботажный кристаллизатор: 1 — циркуляционная труба; 2 — корпус; 3 — направляющая труба; 4 — распределительный садок.

Кристаллизаторы с псевдооживленным слоем (рис. 3.15) дают возможность регулировать размер выгружаемых кристаллов путем изменения скорости циркуляции раствора. Крупные кристаллы, скорость осаждения которых превышает скорость восходящего

тока раствора, оседают в нижнюю часть аппарата и выгружаются, а мелкие кристаллы выносятся из аппарата в циркуляционный контур и, таким образом, получают возможность дальнейшего роста. Поскольку кратность циркуляции раствора достигает сравнительно высоких величин (десятки и сотни), то в результате подмешивания незначительных количеств свежего раствора общая его масса в аппарате остается малопересыщенной. Это приводит к небольшой скорости образования зародышей, но зато обеспечивает получение сравнительно крупных кристаллов (до 1,5—2,0 мм).

В барботажных кристаллизаторах (рис. 3.16) раствор охлаждается воздухом, проходящим через горячую суспензию в виде всплывающих пузырей. Холодный воздух, подаваемый в нижнюю часть центральной циркуляционной трубы, одновременно осуществляет общую циркуляцию раствора. В таких аппаратах отсутствуют

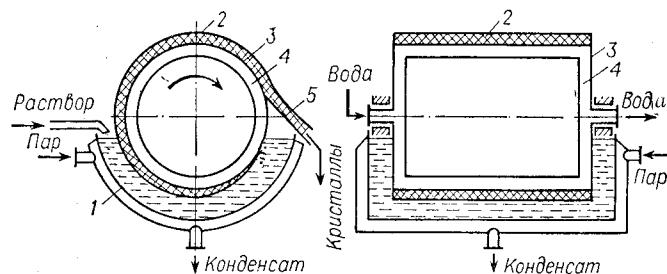


Рис. 3.17. Вальцевый кристаллизатор:

1—корыто с паровой рубашкой; 2—слой кристаллов; 3—барабан; 4—водяная рубашка; 5—нож.

охлаждающие поверхности, на которых возможно было бы отложение слоя кристаллизующегося вещества.

Способность образовывать инкрустации на охлаждаемой поверхности в некоторых конструкциях, например в вальцевых кристаллизаторах (рис. 3.17), используется как положительный фактор. Медленно вращающийся барабан погружен в раствор, подлежащий кристаллизации. Барабан охлаждается изнутри водой или каким-либо другим хладагентом. На наружной поверхности, выходящей из раствора, силами вязкого трения удерживается пленка раствора, которая и кристаллизуется за счет охлаждения стенки барабана и частичного самоиспарения растворителя в окружающую среду. Эффективность работы вальцевого кристаллизатора в значительной степени зависит от вязкости раствора, определяющей толщину кристаллизующейся пленки. Недостаток такого способа состоит в том, что при срезании осадка ножом кристаллический продукт измельчается и часто принимает форму чешуек. Кроме того, посторонние примеси, имеющиеся в исходном растворе, обычно оказываются включенными в продукт.

Широко распространены вакуум-кристаллизаторы, в которых процесс кристаллизации происходит в основном вследствие охлаждения раствора при его интенсивном самоиспарении под понижен-

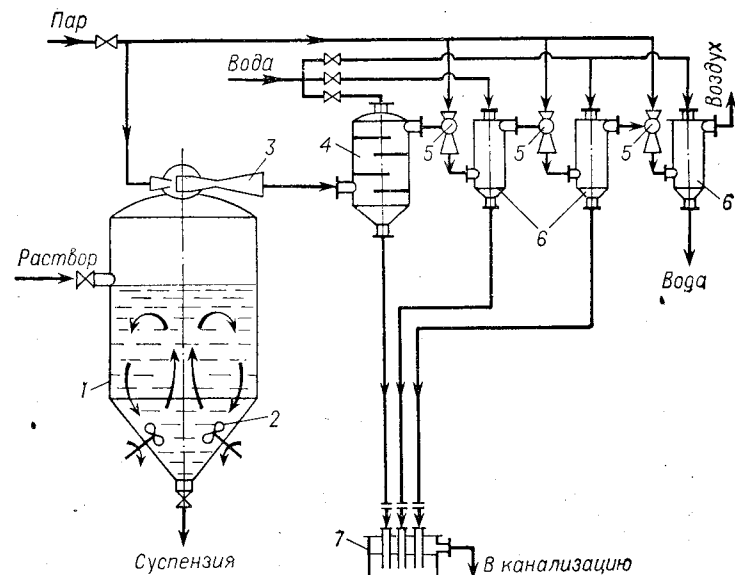


Рис. 3.18. Вакуум-кристаллизационная установка с предварительным сжатием сокового пара:

1—кристаллизатор; 2—мешалка; 3—пароструйный эжектор; 4—конденсатор смешения; 5—паровой эжектор; 6—конденсаторы паровых эжекторов; 7—гидравлический затвор.

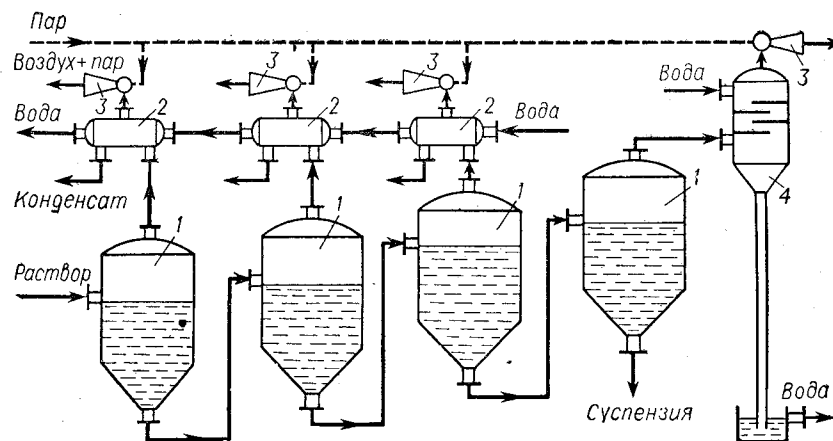


Рис. 3.19. Многокорпусная вакуум-кристаллизационная установка: 1—корпуса установки; 2—поверхностные конденсаторы; 3—пароструйные насосы; 4—барометрический конденсатор.

ным давлением. Вакуум-кристаллизация эффективна для веществ, растворимость которых относительно медленно уменьшается при понижении температуры. Теплота кристаллизации в данном случае не отводится охлаждающей средой, а используется на выпаривание растворителя. Поскольку вскипание раствора происходит в объеме, а не на стенке, то инкрустаций значительно меньше, чем при подводе тепла через стенку. Вакуум-кристаллизаторы обычно используются в крупнотоннажных производствах, например при получении минеральных удобрений. Они сравнительно просты по конструкции и часто не имеют движущихся частей. Отсутствие теплопередающих поверхностей и движущихся элементов позволяет по мере необходимости облицовывать вакуум-кристаллизаторы химически стойкими материалами (специальные сплавы, керамика, резина, эмаль и т. д.). Основным недостатком этого способа — малый размер получающихся кристаллов (0,1—0,15 мм), что затрудняет последующий процесс фильтрования.

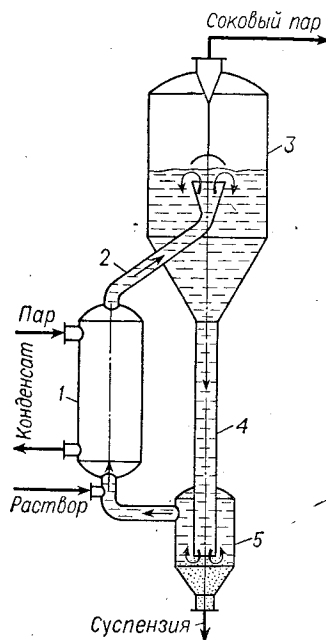


Рис. 3.20. Выпарной аппарат с выносной нагревательной камерой и сборником кристаллов: 1 — нагревательная камера; 2, 4 — циркуляционные трубы; 3 — сепаратор; 5 — сборник кристаллов.

Принципиальная схема вакуум-кристаллизационной установки с предварительным сжатием сокового пара приведена на рис. 3.18. Сжатие сокового пара предпринимают для понижения температуры кристаллизации в аппарате, поскольку обычно вода не обеспечивает достаточно низкую температуру в барометрическом конденсаторе, которая соответствовала бы желаемой температуре кристаллизации. Циркуляция раствора может быть как естественной, так и принудительной, осуществляемой при помощи циркуляционных насосов. В некоторых случаях предусматривается классификация выгружаемых кристаллов, например способом, аналогичным представленному на рис. 3.15. Пароэжекционный блок, состоящий из эжекторов и конденсаторов смешения, служит для эвакуации воздуха, выделяющегося из исходного раствора, воды и проникающего в установку через возможные неплотности соединений.

Пример многокорпусной установки для кристаллизации представлен на рис. 3.19. В каждом из корпусов-кристаллизаторов поддерживается различное разрежение, возрастающее от первого аппарата к последующему по ходу раствора. Раствор охлаждается за счет самоиспарения в первом корпусе, откуда суспензия, содержащая некоторое количество кристаллов, самотеком переходит во второй аппарат с большим значением вакуума, где вновь охлаж-

дается вследствие дополнительного самоиспарения, и т. д. При переходе в последующий корпус кристаллизация происходит в основном за счет роста кристаллов, которые образовались в предыдущем аппарате. Это приводит к получению крупных кристаллов. Охлаждающая вода подается противотоком и нагревается за счет теплоты конденсации соковых паров.

Для изотермической кристаллизации применяются выпарные аппараты, в которых интенсивность теплоотдачи несколько снижена для того, чтобы уменьшить отложение солей на внутренних поверхностях греющих труб. С той же целью стараются организовать по возможности более интенсивную циркуляцию кипящего раствора. В качестве примера на рис. 3.20 показана конструкция кристаллизатора с естественной циркуляцией. Аппараты имеют выносную греющую камеру и паровой обогрев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по растворимости. Т. I, II. Л., Изд. АН СССР, 1961—1963.
2. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Изд. 3-е. Л., «Химия», 1972. 462 с.
3. Странский И. Н., Каишев Р. Усп. физ. наук, 1939, т. 21, вып. 4, с. 408—464.
4. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968. 304 с.
5. Фигуровский Н. А., Колмарова Т. А. ЖНХ, 1957, т. 2, вып. 4, с. 938—941.
6. Стрикленд-Констебл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Пер. с англ. Л., «Недра», 1971. 310 с.
7. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехиздат, 1953. 411 с.
8. Матусевич Л. Н. В кн.: Рост кристаллов, Т. I. М., Изд. АН СССР, 1957, с. 212—218.
9. Буренков Н. А. Автореф. канд. дисс. Киев, 1954.
10. Бакли Г. Рост кристаллов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1954. 406 с.
11. Рогинский С. Э. ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 8, с. 1040—1052.
12. Тодес О. М. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М., Изд. АН СССР, 1949, с. 91—122.
13. Ляпунов А. Н., Холмогорцева Е. П. ЖПХ, 1957, т. 30, № 10, с. 1535—1542.
14. Маллин Дж. Кристаллизация. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1965. 342 с.
15. Сб. «Массовая кристаллизация из растворов и расплавов». Труды ЛенНИИГипрохима, вып. 7. Л., 1972, с. 4—49.
16. Панов В. И., Лебедеко Ю. П. В кн.: Промышленная кристаллизация. Труды НИОХИМа, т. 20. Л., «Химия», 1969, с. 40—50.
17. Нывалт Я. Кристаллизация из растворов. Пер. со словацк. М., «Химия», 1974. 152 с.
18. Abegg C. F., Balakrishnan N. S. Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 1971, v. 110, № 67, p. 88—95.
19. 4<sup>th</sup> Congress CHISA 1972 Section I: 5<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization. Prague, 1972.
20. Маллин Дж. ТОХТ, 1969, т. 3, № 2, с. 181—189.
21. Canning T. F., Randolph A. D. Am. Inst. Chem. Eng., 1967, v. 13, № 1, p. 5—10.
22. Матусевич Л. Н., Гаврилов Г. Р. Хим. и нефт. машиностр., 1964, № 2, с. 21—23.
23. Каретников Ю. П., Тарасова В. Н. ЖПХ, 1961, т. 34, № 2, с. 282—287.
24. Бэмфорд А. В. Промышленная кристаллизация. Пер. с англ. М., «Химия», 1969. 240 с.
25. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., «Химия», 1974. Т. I — 792 с, т. II — 768 с.
26. Попов В. Д. Основы теории тепло- и массообмена при кристаллизации сахарозы. М., «Пищевая промышленность», 1973. 320 с.

Адсорбцией называют процесс избирательного поглощения газов, паров или жидкостей поверхностью твердых тел-адсорбентов.

Адсорбционные методы применяются для глубокой осушки природных газов, воздуха, газовых потоков в каталитических процессах, а также в неорганическом и основном органическом синтезах для получения исходных компонентов высокой степени чистоты и в других производствах. Особенно эффективно использование адсорбции для очистки вентиляционных выбросов от вредных или ценных компонентов.

Следует отметить, что в широком смысле к сорбционным процессам относят физическую адсорбцию, абсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию и химическую адсорбцию. В общем случае эти явления могут быть совместными. Так, например, в процессах поглощения адсорбентами, имеющими поры разных размеров (микро- и переходные), физическая адсорбция часто сопровождается капиллярной конденсацией.

Физические процессы — адсорбция, абсорбция и капиллярная конденсация — обратимы, хемосорбция и химическая адсорбция необратимы.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением процесса физической адсорбции газов и паров, который вследствие своей обратимости, т. е. возможности регенерации адсорбентов, широко применяется в промышленной практике.

Структурные частицы (атомы или молекулы), образующие твердое тело, связаны между собой силами взаимодействия. Эти силы уравнивают друг друга внутри твердого тела, тогда как частицы, находящиеся на поверхности тела, не испытывают значительного воздействия со стороны частиц внешней среды. Результирующая сила, действующая со стороны внутренних частиц на расположенные на поверхности частицы, направлена внутрь тела. Это обуславливает тенденцию твердого тела к сокращению внешней поверхности или существование значительного поверхностного натяжения.

Молекула газа, адсорбированная твердым телом, насыщает некоторую часть неуравновешенных поверхностных сил и таким образом понижает поверхностное натяжение. Поэтому все адсорбционные процессы самопроизвольны и приводят к уменьшению

свободной энергии  $\Delta E$  системы. Поскольку изменение энтальпии  $\Delta I = \Delta E + T\Delta S$ , а величины  $\Delta E$  и  $\Delta S$  — отрицательны, то и  $\Delta T < 0$ ; следовательно, все адсорбционные процессы экзотермичны.

Теория и практика адсорбционных процессов развивались таким образом, что широкому изучению в первую очередь подвергались равновесные соотношения между количествами целевого компонента в среде и адсорбенте, а также структурные особенности различных адсорбентов, определяющие количество поглощаемого вещества. Соответствующий материал обстоятельно изложен в работах [1—3].

Вопросы кинетики процесса адсорбции начали интенсивно изучаться лишь в последнее время и исследованы еще далеко не полностью.

#### 4.1. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ

Независимо от химической природы адсорбенты разделяются на пористые и непористые. Пористые адсорбенты содержат поры различной разновидности, и их рассматривают как дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является твердое тело [2, 3]. При непористых, макропористых и переходнопористых адсорбентах процесс адсорбции паров происходит с образованием последовательных адсорбционных слоев. Поэтому величина поверхности таких пор имеет четкий физический смысл.

Эффективные радиусы наиболее крупных пор адсорбентов — макропор превышают  $0,2 \cdot 10^{-6}$  м, удельная их поверхность составляет  $(0,5 \div 2) \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. В основном они служат для транспортировки вещества к более мелким порам. Эффективные радиусы переходных пор находятся в пределах  $1,5 \cdot 10^{-9}$  —  $2 \cdot 10^{-6}$  м, удельная поверхность составляет  $(10 \div 400) \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. На ней последовательно протекают моно- и полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация.

Эффективные радиусы микропор ( $r < 1,5 \cdot 10^{-9}$  м) соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Они заполняются целевым компонентом объемом (поскольку во всем их объеме существует адсорбционное поле) и играют определяющую роль в процессе адсорбции. Поэтому основной характеристикой микропористого адсорбента является объем микропор единицы его массы, который обычно не превышает  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, а не удельная поверхность.

Наибольшее применение в промышленности нашли активные угли, силикагели, алюмогели и синтетические цеолиты.

Активные угли характеризуются полидисперсной пористой структурой и полимодальным распределением пор по размерам. Используются такие угли главным образом для разделения смесей с низкомолекулярными компонентами, для поглощения легких бензиновых фракций. Применяются они чаще всего в виде зерен цилиндрической формы диаметром  $(2 \div 3) \cdot 10^{-3}$  м, длиной  $(4 \div 6) \cdot 10^3$  м.

Силикагели и алюмогели допускают возможность регулирования их пористой структуры в зависимости от условий получения:

мелкопористый силикагель содержит поры радиусом около  $1,5 \cdot 10^{-9}$  м, крупнопористый — порядка  $5 \cdot 10^{-9}$  м. Силикагели слабо поглощают пары неполярных веществ (углеводородов нормального строения и циклических) и хорошо — пары полярных веществ (воды, метилового спирта). Используются силикагели в основном для осушки газов и жидкостей.

Алюмогели по сорбционным свойствам близки к силикагелям.

Наиболее мелкопористые адсорбенты — синтетические цеолиты (молекулярные сита). Они представляют собой пористые кристаллы, алюмосиликатный каркас которых состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^-$ . Отрицательный заряд в  $\text{AlO}_4^-$  компенсируется катионами Na и Ca. Образованная промежутками между структурными элементами кристаллов первичная пористая структура является неизменной характеристикой каждого типа цеолита. Для цеолита типа А характерно соединение четырех тетраэдров, типа X — соединение шести тетраэдров, которые связаны между собой через кислород. Размеры входных окон, образованных кислородными мостиками, определяют доступность внутренних полостей цеолитов для адсорбирующихся молекул. Таким образом, цеолиты обладают селективными свойствами. Заменой вида катионов можно изменять размеры окон. Поры цеолитов типов А и X представляют собой почти сферические полости диаметром соответственно  $1,14 \cdot 10^{-9}$  и  $1,19 \cdot 10^{-9}$  м с размерами входных окон около  $0,5 \cdot 10^{-9}$  и  $9 \cdot 10^{-9}$  м. Цеолиты, являясь из-за наличия атомов кислорода полярными адсорбентами, энергично адсорбируют электрически несимметричные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и молекулы органических веществ с кратными связями (этилен, ацетилен и т. д.) [4].

#### 4.2. РАВНОВЕСНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Адсорбционное равновесие характеризуется связью между концентрациями целевого компонента в адсорбенте ( $a^*$ ) и в окружающей среде ( $c$  или  $p$ ) и температурой. В общем виде такая связь может быть записана следующим образом:

$$f(c, a^*, T) = 0$$

Для изотермической адсорбции

$$a^* = a(c)_T; \quad a^* = f(c)_T; \quad a^* = a(p/p^*)_T$$

Эти соотношения называют уравнениями изотерм адсорбции.

Изотермы, полученные экспериментально, могут иметь разнообразную форму (рис. 4.1), что обуславливается различными природой адсорбционных сил, величиной удельной поверхности адсорбента, объемом микропор, химическими и физическими свойствами адсорбируемых молекул и т. д. Насыщение адсорбента увеличивается с повышением давления и уменьшается с повышением температуры. При высоких температурах изотерма отвечает линейному закону Генри:

$$a^* = Gc \quad (4.1)$$

где  $G$  — константа Генри.

При более низких температурах закон Генри применим лишь для малых парциальных давлений. В области средних концентраций изотерма может быть описана эмпирической зависимостью Фрейндлиха:

$$a^* = Bc^{1/n}$$

причем  $n > 1$ , а коэффициент  $B$  уменьшается с увеличением температуры.

Уравнение изотермы Лэнгмюра, применимое для мономолекулярной адсорбции, имеет вид:

$$a^* = a_0 \frac{bp}{1 + bp} \quad (4.2)$$

где  $a_0$  — предельная величина адсорбции, достигаемая при  $p/p^* = 1$ ;  $b$  — коэффициент, зависящий от температуры.

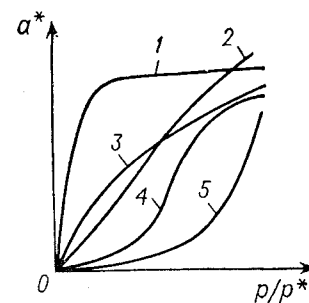


Рис. 4.1. Различные типы изотерм сорбции: 1 — резковыпуклая; 2 — практически линейная; 3 — выпуклая; 4 — S-образная; 5 — вогнутая.

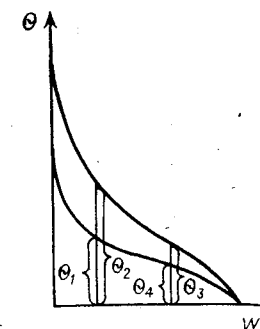


Рис. 4.2. Аффинные характеристические кривые.

Эксперименты подтверждают применимость уравнения (4.2) в области малых насыщений, а для плохосорбирующихся газов и в области средних насыщений. Описываемая этим уравнением изотерма имеет вид 1 (рис. 4.1). Брунауэром, Эмметом и Теллером получено уравнение (уравнение БЭТ), вывод которого основан на предположении о полимолекулярном характере адсорбции. При условии отсутствия капиллярной конденсации получено уравнение вида:

$$\frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)p}{V_m C p^*} \quad (4.3)$$

Здесь  $V$  — объем адсорбированного вещества единицей массы сорбента;  $V_m$  — объем адсорбированного вещества единицей массы сорбента, когда вся поверхность покрыта монослоем;  $C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{RT}\right)$ ;  $E_1$  — теплота адсорбции в первом слое;  $E_0$  — теплота конденсации.

Величина  $C$  определяет вид изотермы. При  $E_1 > E_0$  изотерма имеет вид 4, при  $E_1 < E_0$  — вид 5 (рис. 4.1).

Опыт показывает, что теория БЭТ лучше описывает изотермы в средних областях  $p/p^* = 0,35 \div 0,5$ , когда капиллярная конденсация еще не сказывается. При  $p/p^* < 0,35$  опытные данные лучше описываются уравнением Поляни — Лондона, полученным на основе потенциальной теории. Согласно этой теории, связь между адсорбционным потенциалом  $\theta$  (работой, совершаемой адсорбционными силами при перенесении молекулы газа из бесконечности в данную точку поля) и объемом адсорбционного пространства  $W$  называется характеристической кривой:

$$\theta = f(W) \quad (4.4)$$

При допущении независимости потенциала от температуры характеристическая функция (4.4) будет одинаковой для всех температур, при которых может проводиться процесс адсорбции. В этом случае по экспериментально полученной изотерме при одном значении температуры возможно вычислить изотермы для других температур для той же системы.

Если отношение адсорбционных потенциалов (ординат характеристической кривой) постоянно во всем интервале изменения адсорбционных объемов (рис. 4.2), то такие кривые называют аффинными, а само отношение — коэффициентом аффинности ( $\beta$ ). Зная изотерму адсорбции для какого-либо вещества, выбранного в качестве стандартного, и коэффициент аффинности, можно построить изотерму для данного вещества при любой температуре.

Дальнейшее развитие потенциальной теории получила в работах Дубинина [3] — теория объемного заполнения. Согласно этой теории, во всем объеме микropор имеется адсорбционное поле (поля противоположных стенок перекрываются), поэтому изотерма адсорбции должна учитывать структуру адсорбента. Для микropористых углей со средним радиусом пор  $(2,5 \div 6) \cdot 10^{-9}$  м уравнение изотермы, называемое уравнением Дубинина — Радускевича, имеет вид:

$$W = W_0 \exp \left( - \frac{BT^2}{\beta^2} \lg^2 \frac{p^*}{p} \right) \quad (4.5)$$

где  $W$ ,  $W_0$  — заполненный и предельный объемы адсорбционного пространства;  $\beta$  — коэффициент аффинности;  $B = (2,3R/E)^2$  — характеристика пористой структуры;  $R$  — газовая постоянная;  $E$  — характеристическая энергия сорбции.

Уравнение (4.5) хорошо согласуется с опытными данными в широкой области относительных заполнений  $\gamma = W/W_0$  при значениях  $B = (0,6 \div 1) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

Дубининым и Астаховым [5—7] проведено теоретическое и экспериментальное исследование равновесных соотношений и предложено новое обобщенное уравнение изотермы адсорбции:

$$\gamma = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.6)$$

Здесь  $A$  — дифференциальная мольная теплота сорбции:

$$A = RT \ln \frac{p^*}{p} \quad (4.7)$$

Статистический анализ показывает, что  $n$  характеризует меру упорядоченности молекул в адсорбированном состоянии. Можно предположить, что эта константа связана с числом потерянных степеней свободы у адсорбированных молекул [7, 8].

Как показали эксперименты,  $n$  близко к целому числу и меняется от 1 до 6 в зависимости от физико-химической природы адсорбента (например, для микropористых углей  $n = 2$ ). Таким образом, уравнение (4.5) получается из соотношения (4.6) после подстановки в него  $n = 2$ .

В дегидратированных цеолитах наряду с вандерваальсовыми (дисперсионными) силами действуют электростатические силы, обусловленные наличием катионов, на которых адсорбируются молекулы с неравномерным распределением электронной плотности (например, диполи или сильно поляризованные молекулы). Такое наложение приводит к возрастанию энергии адсорбции, и изотерма становится значительно более крутой в области низких давлений по сравнению с изотермой активных углей. Наличие двух видов взаимодействия приводит к уравнению [7]

$$a = a_{01} \left[ - \left( \frac{A}{E_d} \right)^l \right] + a_{02} \left[ - \left( \frac{A}{E_s} \right)^m \right] \quad (4.8)$$

в котором первое слагаемое учитывает дисперсионные силы, а второе — электростатические. Здесь  $a_{01}$  — предельная адсорбция в результате объемного заполнения оставшегося после адсорбции на катионах пространства;  $a_{02}$  — предельная адсорбция в результате заполнения полостей при адсорбции на катионах;  $E_s$ ,  $E_d$  — характеристические энергии для электростатического и дисперсионного взаимодействий;  $l = 2 \div 3$ ;  $m = 3 \div 6$ .

При адсорбции на цеолитах, имеющих большое число катионов и большие полости, сравнительно небольших молекул (вода) вклад второго слагаемого невелик и им можно пренебречь (рис. 4.3, кривая 1). При адсорбции небольших молекул цеолитами с малым числом катионов тоже можно считать, что происходит объемное заполнение пор. Чем крупнее молекулы, тем больше вклад второго слагаемого, так как, блокируя активные центры, крупные молекулы занимают большую долю пространства полости и тем меньший объем остается для заполнения под действием дисперсионных сил (рис. 4.3, кривая 2).

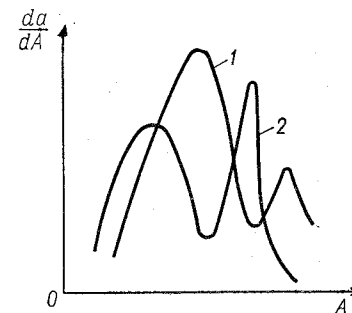


Рис. 4.3. Дифференциальные кривые адсорбции цеолитами: 1 — небольшие молекулы; 2 — сравнительно большие молекулы.

Эти исследования показывают, что новые уравнения изотерм адсорбции, основанные на энергетическом анализе, имеют обобщенный характер и учитывают физико-химические свойства системы сорбент — сорбтив.

Как уже указывалось, капиллярная конденсация происходит потому, что давление насыщенного пара над вогнутым мениском (цилиндрическим или сферическим) меньше, чем над плоской поверхностью, что имеет место в переходных порах. Поскольку давление над цилиндрической поверхностью больше, чем над сферической, имеющей тот же радиус, то процесс адсорбции в некотором интервале давлений не будет обратимым — адсорбционная ветвь изотермы не совпадает с десорбционной, т. е. наблюдается гистерезис.

Десорбционная ветвь гистерезиса может быть использована для определения эффективных радиусов переходных пор [1].

#### 4.3. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

Процесс адсорбции складывается из диффузии молекул сорбируемого вещества к внешней поверхности адсорбента, перемещения этих молекул внутрь адсорбента и их конденсации на его внутренней поверхности. Последняя стадия происходит, как показала оценка, сделанная Тимофеевым [9], практически мгновенно ( $10^{-8}$  —  $10^{-9}$  с).

Внешняя задача массопереноса записывается в виде уравнения массоотдачи, содержащего коэффициент массоотдачи  $\beta_1$  и разность концентраций целевого компонента в потоке и у наружной поверхности зерна. Поскольку экспериментальное определение концентрации на наружной поверхности затруднительно, численные значения коэффициентов массоотдачи весьма разноречивы.

Еще сложнее описать внутренний массоперенос, поскольку здесь возможны несколько параллельных и взаимосвязанных механизмов переноса.

#### Особенности переноса вещества внутри адсорбентов

В зависимости от структуры сорбента и условий процесса адсорбции механизм переноса сорбируемого вещества может быть различным. При адсорбции из потока газа-носителя перенос вещества путем молекулярной диффузии происходит при радиусе пор, большем средней длины свободного пробега молекул ( $r > \bar{\Lambda}$ ). При обратном соотношении ( $r < \bar{\Lambda}$ ) преобладают соударения молекул со стенками пор и происходит эффузионный перенос вещества (кнудсеновская диффузия). Возможен перенос вещества вследствие миграции молекул по поверхности пор, а также перемещение конденсированного вещества под действием капиллярных сил.

Рассмотрим подробнее эффект поверхностной диффузии.

Исследования показали повышенную скорость течения через пористую перегородку адсорбирующихся газов по сравнению с неадсорбирующимися, что и было объяснено дополнительным переносом вещества в адсорбированной фазе за счет миграции молекул по поверхности пор [9].

Диффузионный поток по поверхности выражается соотношением:

$$j_n = -D_n \text{grad } a \quad (4.9)$$

Переходя к градиенту концентрации в газовой фазе внутри пор, полагая равновесие между газовой и адсорбционной фазами и используя уравнение изотермы, получаем:

$$j_n = -D_n f'(c) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.10)$$

где  $f'(c) = da^*/dc$  (в дальнейшем верхний индекс у  $a$  опустим).

Поскольку  $f'(c)$  с повышением температуры уменьшается, то понижается и скорость поверхностной диффузии. Поток целевого компонента складывается из потоков в газовой фазе внутри поры и по поверхности поры [9]:

$$i = i_r + j_n = -D_r \left( 1 + \frac{D_n f'(c)}{D_r} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.11)$$

где  $D_r$ ,  $D_n$  — коэффициенты диффузии соответственно в газовой и адсорбционной фазах.

При линейной изотерме адсорбции

$$i = -D_r \left( 1 + \frac{D_n \Gamma}{D_r} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.12)$$

Поле концентраций в порах адсорбента описывается уравнением одномерной нестационарной диффузии

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} = D_r \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_n \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \quad (4.13)$$

которое при линейной изотерме адсорбции будет иметь вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{D_r + D_n \Gamma}{1 + \Gamma} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.14)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.15)$$

где  $D_s = \frac{D_r + D_n \Gamma}{1 + \Gamma}$  — эквивалентный коэффициент диффузии.

Так как обычно  $\Gamma \gg 1$ , то

$$D_s = \frac{D_r}{\Gamma} \left( 1 + \frac{D_n \Gamma}{D_r} \right) = \frac{D'}{\Gamma} \quad (4.16)$$



Здесь

$$D' = D_r + D_n \Gamma \quad (4.17)$$

При  $D_n \Gamma / D_r \gg 1$  — основное значение для переноса имеет поверхностная диффузия.

#### Распределение адсорбтива в зерне

В предыдущих главах были рассмотрены различные виды переноса вещества в пористых материалах. В большинстве случаев скорость изотермического переноса зависит от градиента концентрации (давления), поэтому при любом виде переноса скорость процесса формально может быть выражена уравнением диффузии (1.65), но с некоторым эффективным значением коэффициента переноса.

При адсорбции индивидуальных веществ (в отсутствие газа-носителя) скорость процесса определяется лишь величиной внутридиффузионного сопротивления. Вследствие этого решения дифференциальных уравнений диффузии могут быть использованы для определения коэффициентов внутренней диффузии. При адсорбции из потока газа-носителя характер изменения концентрации на поверхности зерна, а также скорость адсорбции зависят и от внешнедиффузионного сопротивления, что в конечном счете учитывается наличием в решении критерия Био.

Рассмотрим некоторые решения дифференциальных уравнений нестационарной диффузии для процесса адсорбции [9].

**Адсорбция индивидуальных веществ.** Цилиндр конечной длины. 1. Целевой компонент диффундирует через один из торцов (боковая поверхность и второй торец не участвуют в массообмене). Дифференциальное уравнение для этого случая:

$$\frac{\partial(a+c)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.18)$$

Полагая, что в каждой точке пространства равновесие между газовой и адсорбционной фазами устанавливается мгновенно, можно  $a$  исключить из уравнения (4.18) согласно уравнению (4.1). Тогда дифференциальное уравнение диффузии примет вид (1.65) или (4.15). Решение этого уравнения с условиями однозначности

$$c|_{x=0} = c_0; \quad c|_{\tau=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (4.19)$$

после усреднения концентрации в газовой фазе в порах зерна и замене относительной концентрации на величину относительной адсорбции, что возможно, поскольку уравнение (4.18) записано для линейной изотермы адсорбции, имеет вид:

$$\gamma = \frac{a}{a^*} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ - (2n-1)^2 \frac{\pi^2}{4} Fo \right] \quad (4.20)$$

Здесь  $Fo = D_s \tau / L^2$ ;  $a^* = a(c_0)$ . Значения  $\gamma = f(Fo)$  табулированы [9].

2. Зерно сорбента в форме цилиндра радиуса  $R$  и длиной  $L$ , вначале свободное от вещества, помещено в среду с постоянной концентрацией  $c_0$ . Уравнение диффузии для этого случая:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_s \left( \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) \quad (4.21)$$

где  $r$  — радиус;  $z$  — координата вдоль оси цилиндра.

Начальные и граничные условия:

$$c|_{\tau=0} = 0; \quad c|_{r=R} = c_0; \quad c|_{z=\pm \frac{L}{2}} = c_0; \quad \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (4.22)$$

В результате решения уравнения (4.21) для линейной изотермы адсорбции степень отработки зерна во времени выразится следующим соотношением:

$$\gamma = - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2 (2m-1)^2} \exp \left[ - \left( \frac{\mu_n^2}{R^2} + (2m-1)^2 \pi^2 Fo \right) \right] \quad (4.23)$$

где  $\mu_n$  — корни функции Бесселя первого рода  $n$ -го порядка ( $\mu_1 = 2,405$ ;  $\mu_2 = 5,520$  и т. д.).

Зерно сферической формы. Диффузия в однородное сферическое тело описывается известным уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_s \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.24)$$

с условиями однозначности:

$$c|_{r=R} = c_0; \quad c|_{\tau=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.25)$$

Решение имеет вид:

$$\gamma = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Fo) \quad (4.26)$$

где  $Fo = D_s \tau / R^2$ .

Интересно сравнить кривые распределения концентраций в зернах сорбента для изотерм различного типа (в частности, для выпуклой и линейной) с целью выявления характера границы между отработанной и неотработанной частью зерна. Такой анализ приводится в работе [9] при рассмотрении сорбции пара вещества цилиндром большой длины из мелкопористого активного угля. Принимается, что перенос осуществляется путем молекулярной диффузии в газовой фазе и имеет место внутривещное равновесие. Диффузия происходит только через один из торцов. На рис. 4.4 приведены зависимости распределения количества адсорбированного вещества в зерне, найденные из кривых распределения концентраций, полученных в результате поинтервального решения уравнения вида (4.15) для всей изотермы, после замены концентрации  $c$  на  $a$  по уравнению Генри (4.1) и по уравнению Дубинина — Радужкевича (4.5).

Как следует из рис. 4.4, при линейной изотерме граница между отработанной и неотработанной частями зерна размыта, при выпуклой — обозначена отчетливо. Резкость границы зависит от крутизны изотермы, т. е. от величины структурной константы  $B$  уравнения (4.5) и коэффициента аффинности. По рис. 4.5 можно сделать вывод, что чем меньше  $B$ , тем четче граница между отработанной и неотработанной частями зерна, а при  $B = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  происходит довольно четкая послойная обработка зерна [9].

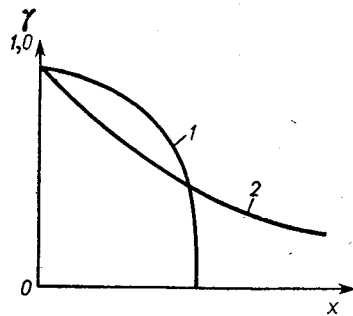


Рис. 4.4. Кривые распределения сорбированного вещества по глубине зерна: 1 — при выпуклой изотерме адсорбции; 2 — при линейной изотерме адсорбции.

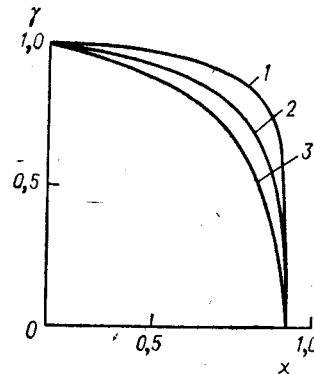


Рис. 4.5. Кривые распределения сорбированного вещества по глубине зерна при адсорбции на углях с различным значением константы  $B$  при  $\tau = 25$  мин: 1 —  $0,4 \cdot 10^{-6}$ ; 2 —  $0,8 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1,3 \cdot 10^{-6}$ .

**Адсорбция из потока газа-носителя.** Условия однозначности к уравнению (4.24) для зерна сферической формы:

$$c|_{r=0} = 0; \quad -D' \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} + \beta_1 (c_0 - c) = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (4.27)$$

Решение уравнения (4.24) с условиями (4.27) после усреднения концентрации и замены ее на величину адсорбции имеет вид:

$$\gamma = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D_3 \tau}{R^2}\right) \quad (4.28)$$

Здесь  $B_n$  — коэффициенты, определяемые из уравнения

$$B_n = \frac{6Bi^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)}$$

а  $\mu_n$  — корни характеристического уравнения:

$$\text{tg } \mu = \frac{\mu}{1 - Bi}$$

где  $Bi = \beta_1 R / D'$ .

Рассмотрим теперь предельный случай послойной обработки адсорбента, когда оказывается возможным получить простые кинетические соотношения между степенью насыщения зерен адсорбента и временем адсорбции.

Адсорбционная техника располагает рядом адсорбентов (например, синтетическими цеолитами), которые имеют значительную удерживающую способность по отношению к тому или иному целевому компоненту при незначительных концентрациях его в окружающей газовой фазе. Изотерма адсорбции для таких веществ имеет весьма выпуклую форму (рис. 4.6, сплошная линия 1), и предельное насыщение адсорбента практически наступает уже при весьма малых концентрациях целевого компонента в газовой фазе  $c_H$ . Если  $c_H$  много меньше концентраций, обычно встречающихся в промышленной практике, то с незначительной ошибкой можно полагать, что изотерма имеет прямоугольный вид. Физически это означает, что отдельные участки массива адсорбента сразу же приобретают концентрацию насыщения, как только в газовой фазе, заполняющей пространство пор, концентрация станет отличной от нуля.

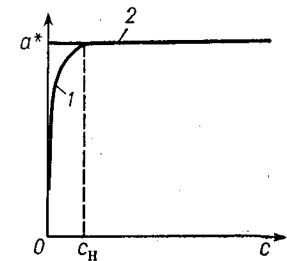


Рис. 4.6. Изотерма адсорбции: 1 — действительная изотерма для хорошо адсорбирующихся веществ; 2 — идеализированная предельная изотерма;  $c_H$  — концентрация начала предельного насыщения сорбента.

Сделанное предположение относительно формы изотермы адсорбции приводит к простой схеме послойного заполнения массива адсорбента, где определяющую кинетическую роль играет поле концентраций в газовой фазе насыщенного слоя, что подтверждено экспериментально в работе [10].

Кинетическим сопротивлением переносу вещества из газовой фазы к фронту сорбции является сопротивление отработанного насыщенного слоя.

Предполагая процесс переноса целевого компонента в насыщенном слое протекающим согласно закону Фика, получаем поток через любое сечение отработанной зоны:

$$j = -D' \text{grad } c$$

где  $D'$  — коэффициент диффузии целевого компонента через слой пористого насыщенного сорбента;  $c$  — текущая концентрация целевого компонента в газовой фазе, заполняющей поры сорбента.

Рассмотрим случай постоянной во времени концентрации целевого компонента в окружающей газовой среде-носителе. При этом будем полагать, что скорость движения газа достаточно велика, чтобы можно было пренебречь сопротивлением внешней диффузии. Тем самым считаем, что концентрации адсорбтива в газе и на наружной границе адсорбента одинаковы.

Для плоского адсорбирующего массива сказанное формулируется в виде однородного уравнения диффузии (отработанный слой не поглощает более целевой компонент) с соответствующими граничными условиями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{при } \tau \geq 0; 0 \leq x \leq \xi(\tau) \\ c|_{x=0} = c_0; c|_{\tau=0} = 0; c|_{x=\xi(\tau)} = 0; D' \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\xi} = a \frac{\partial \xi}{\partial \tau}; \xi|_{\tau=0} = 0 \end{aligned} \right\} (4.29)$$

Задача (4.29) содержит подвижную границу  $\xi$ , закон движения которой является функцией искомого решения. Подобного рода задачи, как правило, могут быть решены до конца лишь путем удачного выбора частного интеграла, удовлетворяющего условию на подвижной границе. Для системы (4.29) таким интегралом может служить следующее выражение:

$$c = A + B \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D'\tau}} \right)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные;  $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\chi^2) d\chi$  — функция Лапласа.

После определения коэффициентов  $A$  и  $B$  из граничных условий решением системы (4.29) будет:

$$c = c_0 \left[ 1 - \frac{\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D'\tau}}}{\operatorname{erf} \frac{p_0}{2\sqrt{D'\tau}}} \right] \quad (4.30)$$

Здесь величина  $\frac{p_0}{2\sqrt{D'}} = K_0$  определяется как корень трансцендентного соотношения

$$\sqrt{\pi} \frac{a}{c_0} K = \frac{\exp(-K^2)}{\operatorname{erf} K}$$

Постоянство коэффициента  $B$  требует соблюдения условия  $\xi = p_0 \sqrt{\tau}$ , что дает закон движения фронта сорбции.

Соотношение (4.30) позволяет решить задачу о нестационарных полях концентрации сорбтива в отработанной части сорбента.

Простым дифференцированием по  $x$  теперь нетрудно найти поток вещества через любое сечение отработанного слоя, в том числе и через наружную поверхность материала:

$$j \Big|_{x=0} = -D' \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\sqrt{D'\pi}}{\sqrt{\tau} \operatorname{erf} K_0}$$

Для дальнейшего существенно оценить различие в потоках адсорбтива через поверхности  $x=0$  и  $x=\xi$ . Выяснено, что поток на поверхность всегда больше потока, подходящего к фронту сорб-

ции, так как избыток вещества расходуется на повышение концентрации адсорбтива в газовой фазе отработанного слоя [10]. Во многих практически важных случаях можно без заметной ошибки пользоваться квазистационарным приближением, считая движение фронта сорбции настолько медленным, что в каждый текущий момент времени профиль концентрации в отработанном слое сорбента соответствует стационарному профилю для данного мгновенного положения фронта сорбции. Степень точности квазистационарного допущения является функцией только отношения  $a/c_0$  и не зависит от коэффициента диффузии  $D'$ .

Промышленные сорбенты, как правило, имеют округлое или цилиндрическое зернение. В таких случаях оценку следует проводить для соответствующей формы зерна. Однако трудности в подборе частных интегралов для диффузионного уравнения в сферических и цилиндрических координатах, удовлетворяющих краевому условию на движущейся границе, вряд ли делают это целесообразным. Поэтому здесь ограничимся приведенной выше оценкой для плоского случая и будем полагать, что при достаточно больших значениях  $a/c_0$  в сферических и цилиндрических зернах также возможны квазистационарные приближения.

Стационарные концентрационные кривые в сферических и цилиндрических зернах описываются уравнениями, не содержащими времени в качестве независимой переменной [10]:

$$c = c_0 \left( 1 - \frac{R-x}{r} \right) \frac{R}{x}; \quad R-x \leq r \leq R \quad (4.31)$$

цилиндрическое зерно

$$c = c_0 \frac{\ln [r/(R-x)]}{\ln [R/(R-x)]}; \quad R-x \leq r \leq R \quad (4.32)$$

где  $R$  — радиус сферического зерна;  $r$  — текущий радиус;  $x$  — глубина отработки, отсчитываемая от наружной поверхности.

Формулы (4.31) и (4.32) соответствуют случаю, когда перед адсорбцией сорбент свободен от целевого компонента.

Положение фронта сорбции  $x$  может быть связано с текущим временем отработки приравнением количества целевого компонента, поглощенного элементарным слоем  $dx$ , количеству, диффундирующему через отработанный слой за время  $d\tau$ . Для сферы

$$(R-x) a dx = c_0 D' \frac{R}{x} d\tau$$

что после интегрирования при  $x|_{\tau=0} = 0$  дает искомую зависимость:

$$\tau = \frac{aR^2}{D'c_0} \left( \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3} \right) \quad (4.33)$$

где  $y = x/R$ .

Время полной отработки зерна ( $y = 1$ )

$$\tau_m = \frac{aR^2}{6D'c_0} \quad (4.34)$$

Для цилиндра<sup>1</sup>

$$(R-x)a dx = \frac{D'c_0}{\ln \frac{R}{R-x}} d\tau$$

что после интегрирования при  $x|_{\tau=0} = 0$  дает:

$$\tau = \frac{aR^2}{2D'c_0} \left[ \left(1 - \frac{y}{2}\right)y + (1-y)^2 \ln(1-y) \right] \quad (4.35)$$

$$\tau_m = \frac{aR^2}{4D'c_0} \quad (4.36)$$

В данном случае полная отработка понимается в смысле насыщения концентрацией  $a$  всего объема зерна. Вследствие справедливости для практики неравенства  $a \gg c_0$  остаточным количеством целевого компонента, поступающим в зерно после насыщения всей твердой фазы и выравнивающим поле концентраций так же и в газовой фазе, пренебрегаем.

Для плоской задачи аналогичные преобразования дают [8]:

$$\tau = \frac{aR^2}{2D'c_0} y^2; \quad \tau_m = \frac{aR^2}{2D'c_0} \quad (4.37)$$

В работе [10] показано, что при малых  $y$  разница в кривизне ограничивающих тонкий отработанный слой поверхностей незначительна и времена отработки для зерен разной формы достаточно близки.

Заканчивая рассмотрение внутридиффузионной кинетики адсорбции, следует отметить, что так или иначе все работы, посвященные попыткам получения кинетических соотношений для частиц адсорбентов, основаны на предположении о проникновении целевого компонента внутрь частиц лишь за счет диффузии в неподвижной газовой фазе, заполняющей внутренний объем пор. Кроме того, всегда предполагается равновесие между количеством вещества, адсорбированного на стенке поры (и отнесенного к объему адсорбента), и концентрацией целевого компонента в газовой фазе, заполняющей объем поры. Процесс всегда полагается изотермическим.

#### Определение коэффициентов внутренней диффузии

Решения дифференциальных уравнений нестационарной диффузии, предполагавшие значения коэффициентов диффузии постоянными, используются для экспериментального их определения. Рассмотрим некоторые из них, специфические для процесса адсорбции [9].

<sup>1</sup> Для упрощения здесь не учитываются дополнительные потоки целевого компонента через плоские основания цилиндрических зерен конечной длины.

1. При нестационарных методах используются решения уравнения (4.15), полученные для зерен различной формы [см. уравнения (4.20), (4.23), (4.26)] для линейной изотермы адсорбции. Оценка показывает, что при  $\gamma \geq 0,5$  можно ограничиться первыми членами рядов.

Тогда для адсорбции торцевой поверхностью цилиндрического зерна конечной длины уравнение (4.20) можно записать следующим образом:

$$\gamma = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right) \quad (4.38)$$

где  $Fo = D_3\tau/L^2$ .

Если, например, принять  $\gamma = 0,5$ , то формула для определения коэффициента диффузии будет иметь вид:

$$D_3 = 1,96 \frac{L^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (4.39)$$

Использование этого метода требует массоизоляции боковой поверхности и одного из торцов цилиндра. Более удобным является метод, использующий зерна с открытой поверхностью (без герметизирующей оболочки). Так, для сферического зерна при  $\gamma = 0,5$  из уравнения (4.26) следует:

$$D_3 = 0,308 \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (4.40)$$

Коэффициент диффузии может быть вычислен и для мелкокристаллических сорбентов (порошков) [9].

2. Метод определения коэффициента диффузии по времени запаздывания [9] основан на применении асимптотического решения уравнения нестационарного процесса диффузии (4.15) при дополнительных условиях

$$c|_{\tau=0} = 0; \quad c|_{x=L} = 0; \quad c|_{x=0} = c_0 \quad (4.41)$$

Концентрация в любом сечении стержня длиной  $L$ :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{L-x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp[-n^2\pi^2 Fo] \sin \frac{n\pi(L-x)}{L} \quad (4.42)$$

Количество целевого компонента, унесенного со стороны  $x = L$  от начала процесса до момента времени  $\tau$ :

$$G = \int_0^{\tau} D_3 \left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} d\tau \quad (4.43)$$

Здесь градиент концентрации у наружной поверхности адсорбента вычисляется исходя из соотношения:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\frac{c_0}{L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2 Fo) \right] \quad (4.44)$$

После интегрирования в правой части уравнения (4.43) имеем:

$$G = \frac{D_3 c_0}{L} \left[ \tau - \frac{2L^2}{\pi^2 D_3} \left\{ (1 - e^{-\pi^2 F_0}) - \frac{1}{4} (1 - e^{-4\pi^2 F_0}) + \frac{1}{9} (1 - e^{-9\pi^2 F_0}) \right\} \right] \quad (4.45)$$

Зависимость  $G$  от  $\tau$ , рассчитанная по уравнению (4.45), дана на рис. 4.7, из которого следует, что, начиная с некоторого момента  $\tau'$ , скорость проникновения целевого компонента через стержень становится практически постоянной; это характерно для стационарного процесса.

Для больших  $\tau$  уравнение (4.45) примет вид:

$$G = \frac{D_3 c_0}{L} \left[ \tau - \frac{2L^2}{\pi^2 D_3} \left( 1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \frac{1}{16} + \dots \right) \right] \quad (4.46)$$

Ряд сходится, и его сумма равна  $\pi^2/12$ . Тогда

$$G = \frac{D_3 c_0}{L} \left( \tau - \frac{L^2}{6D_3} \right) \quad (4.47)$$

Уравнение (4.47) линейное. Отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс (при  $G = 0$ ), выражает время запаздывания наступления стационарного состояния:

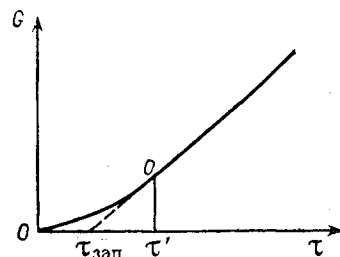


Рис. 4.7. Определение времени запаздывания  $\tau_{\text{зап}}$ .

$$\tau_{\text{зап}} = \frac{L^2}{6D_3} \quad (4.48)$$

Из уравнения (4.48) можно определить  $D_3$ . Чтобы увеличить точность измерений, опыты проводят не с единственным зерном адсорбента, а с группой зерен одного размера (при этом усредняется возможная неоднородность внутренних свойств зерен).

Часто оказывается удобным проводить эксперименты со слоем толщиной в одно зерно адсорбента. При этом можно считать концентрацию целевого компонента в газовой фазе равной среднему арифметическому значению  $\bar{c} = 0,5(c_0 + c)$ , где  $c_0$  и  $c$  — концентрации в непрерывно подаваемом газе до и после слоя адсорбента.

Экспериментальные исследования позволили выявить влияние температуры, пористости и степени заполнения на величину коэффициента внутренней диффузии. Было найдено, что он сильно убывает с понижением температуры. Это можно объяснить возрастанием коэффициента Генри и уменьшением  $D'/(1 + \Gamma)$ .

Характер изменения коэффициента диффузии  $D_3$  с заполнением показан на рис. 4.8. Коэффициенты диффузии бутана были определены при  $-10^\circ\text{C}$  в двух спрессованных из силикагеля стержнях

с пористостью 0,52 (кривая 1) и 0,72 (кривая 2) различными методами, давшими практически совпадающие результаты. Влияние пористости на  $D_3$  связано с характером взаимосвязи и распределением пор по размерам. Понижение  $D_3$  с заполнением (рис. 4.8, кривая 2) можно объяснить наличием такого типа связей пор, когда широкие поры соединяются друг с другом через поры малых размеров, заполняющихся в процессе адсорбции. При этом образуются «пробки» для диффундирующего газа, что и приводит к снижению его проницаемости. Последующее возрастание  $D_3$ , по видимому, происходит за счет перемещения капиллярно-сконденсированного вещества [9].

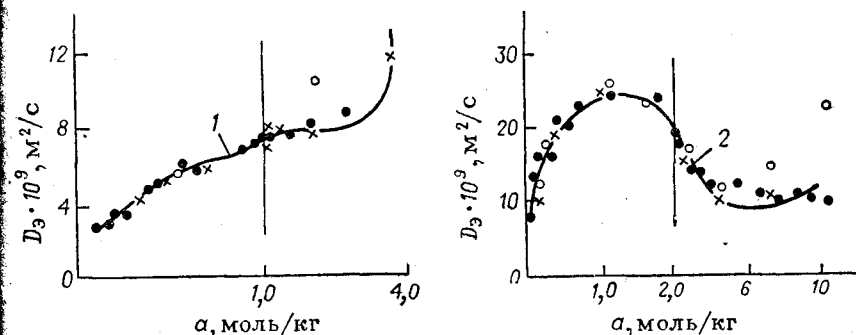


Рис. 4.8. Сопоставление величин  $D_3$ , найденных различными методами, при адсорбции бутана силикагелем: значения пористости силикагеля: 1—0,52; 2—0,72.

При предельном случае послойной отработки сферического адсорбента слоем в одно зерно и линейном изменении градиента концентрации внутри зерна получено уравнение кинетики процесса [9]:

$$\tau = \frac{a_0 \rho \cdot 2R}{\omega c_0} \left\{ \gamma + \frac{3}{\Pi} \left[ \sqrt{1-\gamma} \left( \frac{1}{2} \sqrt{1-\gamma} - 1 \right) + \frac{1}{2} \right] \right\} \quad (4.49)$$

где  $\rho$  — плотность сорбента;  $R$  — радиус зерна;  $\omega$  — скорость потока, рассчитанная на полное сечение аппарата.

Относительная концентрация в газовой фазе за слоем связана с относительной глубиной отработки зерен  $y$  соотношением:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{y}{y + \Pi(1-y)^2} \quad (4.50)$$

Параметр  $\Pi$  равен

$$\Pi = \frac{4D'(1-\varepsilon)}{\omega R} \quad (4.51)$$

где  $\varepsilon$  — порозность слоя.

Кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (4.50) при различных значениях параметра  $\Pi$ , приведены на рис. 4.9. С целью определения  $D'$  в опытах со слоем в одно зерно непрерывно фиксируется концентрация целевого компонента в газе за слоем адсорбента. Полученная кинетическая кривая  $c(\tau)$  наносится на рис. 4.9. По условию лучшего совпадения экспериментальной и теоретической кривых находят коэффициент диффузии, соответствующий модели послойной отработки адсорбента.

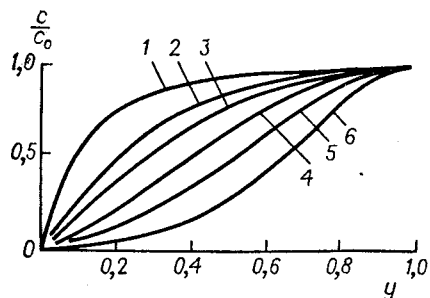


Рис. 4.9. Кривые нарастания концентрации пара за слоем зерен при различных значениях  $\Pi$ : 1—0,1; 2—0,3; 3—0,5; 4—1,0; 5—2,0; 6—5,0.

Процесс десорбции связан с поглощением тепла и не может быть строго изотермичен, но для медленно протекающего процесса, осуществляемого большим количеством десорбирующего газа, поглощаемое тепло значительно меньше, чем тепловая емкость десорбирующего агента, и система практически не охлаждается.

Второй метод основан на ускорении десорбции с повышением температуры адсорбента. В этом случае математическое описание усложняется в связи с необходимостью учета процесса нагрева сорбента во времени. Метод будет рассмотрен в следующей главе.

Процесс десорбции заключается в отрыве молекул от поверхности пор сорбента, диффузии этих молекул внутри зерна к его наружной поверхности и диффузии с поверхности зерна в поток. Собственно процесс десорбции связан с необходимостью затраты энергии для преодоления адсорбционных сил, причем время испарения молекул зависит от активности адсорбирующих центров на поверхности адсорбента.

Дифференциальные уравнения внутренней диффузии для процесса изотермической десорбции имеют тот же вид, что и для адсорбции, но начальные условия здесь будут иными. В качестве примера рассмотрим процесс десорбции из зерна сорбента сферической формы, насыщенного до состояния, равновесного с концентрацией  $c_0$ . Зерно помещено в поток перегретого пара, имеющий постоянную скорость и не содержащий целевого компонента [9].

Процесс десорбции может проводиться двумя методами. Первый состоит в обдуве заполненного целевым компонентом адсорбента потоком десорбирующего газа (обычно перегретого или насыщенного водяного пара), не содержащего целевого компонента.

#### 4.4. КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ

При послойной отработке зерна до  $\gamma = 0,6 \div 0,7$  величина адсорбции пропорциональна  $\sqrt{\tau}$ . В этом случае удобнее определять  $D'$  из зависимости  $\gamma - \sqrt{\tau}$  [9].

Процесс десорбции может проводиться двумя методами.

Первый состоит в обдуве запол-

ненного целевым компонентом адсорбента потоком десорбирующего газа (обычно перегретого или насыщенного водяного пара), не содержащего целевого компонента.

Процесс десорбции связан с поглощением тепла и не может быть строго изотермичен, но для медленно протекающего процесса, осуществляемого большим количеством десорбирующего газа, поглощаемое тепло значительно меньше, чем тепловая емкость десорбирующего агента, и система практически не охлаждается.

Второй метод основан на ускорении десорбции с повышением температуры адсорбента. В этом случае математическое описание усложняется в связи с необходимостью учета процесса нагрева сорбента во времени. Метод будет рассмотрен в следующей главе.

Процесс десорбции заключается в отрыве молекул от поверхности пор сорбента, диффузии этих молекул внутри зерна к его наружной поверхности и диффузии с поверхности зерна в поток.

Собственно процесс десорбции связан с необходимостью затраты энергии для преодоления адсорбционных сил, причем время испарения молекул зависит от активности адсорбирующих центров на поверхности адсорбента.

Дифференциальные уравнения внутренней диффузии для процесса изотермической десорбции имеют тот же вид, что и для адсорбции, но начальные условия здесь будут иными. В качестве примера рассмотрим процесс десорбции из зерна сорбента сферической формы, насыщенного до состояния, равновесного с концентрацией  $c_0$ . Зерно помещено в поток перегретого пара, имеющий постоянную скорость и не содержащий целевого компонента [9].

Дифференциальное уравнение диффузии, записанное для линейной изотермы, имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_3 \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.52)$$

Начальные и граничные условия:

$$c|_{\tau=0} = c_0; D_3 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} - \beta_1 c|_{x=R} = 0; \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (4.53)$$

Решение уравнения и последующее усреднение концентрации с заменой на величину адсорбции  $\gamma$  будет иметь вид:

$$\gamma = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (4.54)$$

Здесь

$$B_n = \frac{6Bi}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)}$$

а  $\mu_n$  — корни характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{\mu}{1 - Bi}$$

Поскольку  $D_3 = D'/(1 + \Gamma)$ , а коэффициент Генри зависит от природы вещества, то количество десорбированного вещества  $(1 - \gamma)$  при одинаковом  $\tau$  больше для плохо адсорбирующихся веществ и меньше для хорошо адсорбирующихся. Коэффициент Генри уменьшается с повышением температуры, вследствие чего скорость десорбции при этом также повышается. Данное обстоятельство используется в процессах регенерации адсорбентов.

Интересно сопоставить распределение сорбированного целевого компонента в зернах сорбента при десорбции, например в случае выпуклой изотермы, подобно тому, как это было сделано для процесса адсорбции (см. стр. 180). Соответствующие кривые распределения количества адсорбированного вещества при десорбции приведены на рис. 4.10 [9], из которого следует, что остающееся количество вещества более или менее равномерно распределено по всей массе зерна, т. е. при десорбции адсорбированное вещество удаляется равномерно по всей глубине зерна.

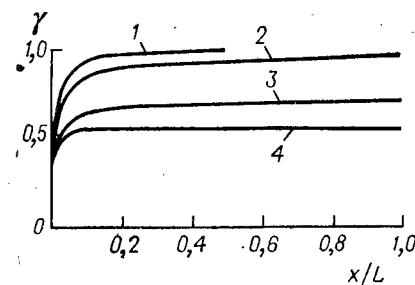


Рис. 4.10. Распределение количества сорбированного вещества в зерне при десорбции: значения  $\tau$  (в мин): 1—0,05; 2—0,25; 3—2,0; 4—3,0.

#### 4.5. МЕТОДЫ РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ И ДЕСОРбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Процессы адсорбции и десорбции обычно осуществляют в плотных неподвижных и псевдооживленных слоях в аппаратах периодического действия и в плотных движущихся и псевдооживленных слоях в аппаратах непрерывного действия.

Для расчета необходимо иметь кинетические зависимости, связывающие продолжительность реального процесса с величиной адсорбции.

##### Плотный неподвижный слой

Работа слоя в периодическом режиме описывается закономерностями отработки слоя во времени.

Анализ большого экспериментального материала позволил сформулировать физическую модель кинетики адсорбции в неподвижном слое — модель фронтальной отработки адсорбента. При непрерывном подводе адсорбируемого вещества с газом его концентрация в первых слоях адсорбента со временем возрастает и достигает практически состояния насыщения, интенсивность процесса адсорбции в них снижается вследствие отработки зерен адсорбента и газ с достаточно высокой концентрацией целевого компонента достигает следующих слоев. Таким образом, концентрация целевого компонента при прохождении участка работающего слоя — зоны массопередачи — резко понижается. Эта зона перемещается вдоль всего слоя адсорбента во времени, оставляя за собой отработанные, практически не сорбирующие участки слоя. Зона массопередачи имеет конечную длину  $H_M$ .

В начале процесса адсорбции вследствие его конечной скорости (из-за наличия диффузионного сопротивления) форма концентрационной кривой для начального участка слоя непрерывно меняется до тех пор, пока его первый элементарный слой не станет практически насыщенным. С момента насыщения первого слоя условия образования последующих концентрационных кривых могут оставаться тождественными, и в этом случае концентрационная кривая перемещается с постоянной скоростью вдоль слоя адсорбента (режим параллельного переноса). В реальных процессах режим параллельного переноса концентрационных кривых не всегда имеет место по причинам сорбционного и несорбционного характера, о чем будет сказано ниже.

Момент выхода из слоя точки концентрационной кривой с ординатой, равной предельно допустимой (проскоковой) концентрации, соответствует концу времени защитного действия слоя адсорбента. Начиная с этого момента концентрация целевого компонента на выходе из слоя будет непрерывно повышаться и достигнет через некоторое время исходного значения. Измеряя концентрацию вещества в газе на выходе из слоя во времени, получают так называемую выходную кривую (рис. 4.11), которую используют, в частности, для определения длины зоны массопередачи  $H_M$ .

Зависимость между временем защитного действия слоя (временем достижения за слоем допустимой концентрации) и высотой описывается известным уравнением Шилова [11, 12]:

$$\tau_3 = \kappa H - \tau_0 = \kappa(H - h) \quad (4.55)$$

где  $\tau_0 = \kappa h$  — время потери защитного действия слоя вследствие конечной скорости адсорбции;  $h$  — величина, характеризующая неиспользованную емкость сорбента в единицах высоты слоя.

Первое слагаемое правой части уравнения (4.55) представляет собой время защитного действия слоя при бесконечно большой скорости адсорбции и предельно выпуклой изотерме адсорбции. В этом случае в каждый рассматриваемый момент времени сорбция происходит в бесконечно тонком слое, а после его полного насыщения [достижения  $a^*(c_0)$ ] — в следующем элементарном слое. Момент проскока наступает после полного насыщения последнего элементарного слоя. Тогда для слоя высотой  $H$  при постоянной концентрации поступающего газа уравнение материального баланса запишется следующим образом:

$$c_0 V \tau_3 = a^* F H$$

откуда

$$\tau_3 = \frac{a^* F}{V c_0} H = \frac{a^*}{\omega c_0} H = \kappa H \quad (4.56)$$

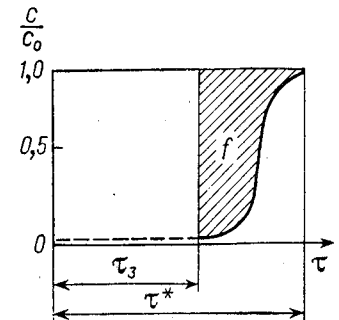


Рис. 4.11. Выходная кривая.

Коэффициент  $\kappa$  в уравнении (4.56) представляет собой время защитного действия слоя адсорбента высотой в 1 м при бесконечно большой скорости адсорбции.

Длина зоны массопередачи (зоны градиента)  $H_M$  связана с величиной  $h$  соотношением:

$$f = h/H_M \quad (4.57)$$

где  $f$  — фактор симметричности концентрационной кривой — отношение площади над выходной кривой к площади прямоугольника, в который она вписана (в среднем  $f = 0,5$  и колеблется от 0,3 до 0,65).

Тогда уравнение (4.55) можно записать в виде:

$$\tau_3 = \kappa(H - H_M f) \quad (4.58)$$

Время  $\Delta\tau$ , соответствующее нарастанию концентрации от  $c_K$  до  $c_0$ :

$$\Delta\tau = \tau^* - \tau_3 = \kappa H_M \quad (4.59)$$

Из соотношений (4.58) и (4.59) получим:

$$H_M = H \frac{\tau^* - \tau_3}{\tau^* f + \tau_3 (1 - f)} \quad (4.60)$$

При исследовании адсорбции следует рассматривать равновесный и неравновесный режимы. Изучение процесса сорбции при равновесном режиме позволяет выявить влияние статических факторов — вида изотермы, а при неравновесном режиме (случай более сложный) — влияние кинетических факторов.

Исходная система уравнений должна включать уравнение баланса вещества, уравнение изотермы адсорбции (при описании равновесного процесса) или уравнение кинетики отработки одного зерна (при описании неравновесного процесса), а также начальные и граничные условия.

Уравнение баланса вещества обычно записывают, приняв ряд упрощающих допущений: несжимаемость подвижной фазы, одномерное движение потока со средней скоростью  $w$ . Введение коэффициента продольной диффузии  $D^*$  позволяет учесть эффекты продольного переноса статистической природы. Таким образом, уравнение баланса вещества имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial a}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.61)$$

Уравнение кинетики:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \psi(c, a) \quad (4.62)$$

Для описания экспериментальных данных по интегральной кинетике адсорбции индивидуальным зерном почти всегда используется аппроксимационное соотношение:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_0 [c - c^*(a)] \quad (4.63)$$

Здесь  $\beta_0$  — коэффициент массопереноса, связанный с коэффициентами внешнего  $\beta_1$  и внутреннего  $\beta_2$  массообмена зависимостью:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D^*}{w^2} \quad (4.64)$$

Величина  $\beta_2$  оценивается соотношением [12]:

$$\beta_2 = 4\pi \frac{D'}{d^2}$$

где  $d$  — размер частиц;  $D'$  — коэффициент внутренней диффузии.

При равновесном режиме процесса уравнение кинетики (4.62) заменяют уравнением изотермы.

Начальные и граничные условия для случая первоначально чистого адсорбента:

$$c|_{\tau=0} = 0; \quad a|_{\tau=0} = 0 \quad (4.65)$$

$$c|_{0 \leq x \leq x_0} = \varphi(x); \quad a = f(c) = f[\varphi(x)] \quad (4.66)$$

$c|_{x=0} = c_0; \quad a|_{x=0} = a^*$  (при равновесной адсорбции) или

$$a = a(\tau) \text{ (при неравновесной адсорбции)} \quad (4.67)$$

$$c|_{x_0 \leq x \leq \infty} = 0; \quad a|_{x_0 \leq x \leq \infty} = 0 \quad (4.68)$$

Условие (4.66) означает, что в начальный момент в слое имеется заданное распределение сорбируемого вещества, характеризующееся функциями  $c = \varphi(x)$  и  $a = f(c) = f[\varphi(x)]$  согласно изотерме адсорбции в пределах начальной зоны  $x_0$ . Условие (4.67) показывает, что концентрация в газовой фазе при входе в слой в течение процесса поддерживается постоянной и концентрация адсорбента в лобовом сечении аппарата является равновесной согласно изотерме адсорбции. Условие (4.68) означает, что в слое адсорбента бесконечной высоты всегда на каком-то уровне целевого компонента не будет.

Рассмотрим некоторые решения макрокинетических задач при адсорбции.

**Равновесный режим адсорбции.** Отсутствие продольных эффектов. Уравнение (4.61) в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (4.69)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{w}{1 + f'(c)} \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (4.70)$$

Обозначив

$$w_c = \frac{w}{1 + f'(c)} \quad (4.71)$$

получим:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + w_c \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (4.72)$$

Для линейной изотермы

$$w_c = \frac{c_0}{c_0 + a^*(c_0)} = \frac{w}{1 + \Gamma} \quad (4.73)$$

Здесь  $w_c$  — некоторая переменная величина, имеющая размерность скорости и зависящая от концентрации  $c$ . Физический смысл этой величины будет рассмотрен позднее.

Введем новую переменную, удовлетворяющую уравнению (4.70):

$$z = x - w_c \tau$$

Используем условия (4.66) — (4.68): при  $\tau = 0$   $z = x$  и, если  $c = \varphi(x)$ , то  $c = \varphi(z)$ . Решением задачи в неявном виде (так как  $w_c$  зависит от переменной  $c$ ), будет:

$$c = \varphi(x - w_c \tau) \quad (4.74)$$

где  $\varphi$  — непрерывно дифференцируемая функция, характеризующая начальное распределение вещества в аппарате.

Уравнение (4.74) можно записать в явном виде относительно переменной  $x$ :

$$x = \frac{1}{\varphi}(c) + w_c \tau \quad (4.75)$$



Зависимость (4.75) является уравнением движения концентрационных точек фронта сорбции и при известном виде функции  $\varphi$  позволяет рассчитать распределение сорбируемого вещества вдоль слоя адсорбента для различных моментов времени. Величина  $w_c$  представляет собой скорость перемещения вдоль слоя сорбента заданной концентрации  $c$ . Все точки фронта движутся со скоростью, меньшей, чем скорость газа.

При  $\tau = 0$  зависимость  $x = \frac{1}{\varphi}(c)$  дает начальное распределение вещества, выраженное через обратную функцию от  $c = \varphi(x)$ .

Выражение (4.71) называют соотношением Викке. Оно показывает влияние вида изотермы на характер перемещения вдоль слоя адсорбента концентрационных точек.

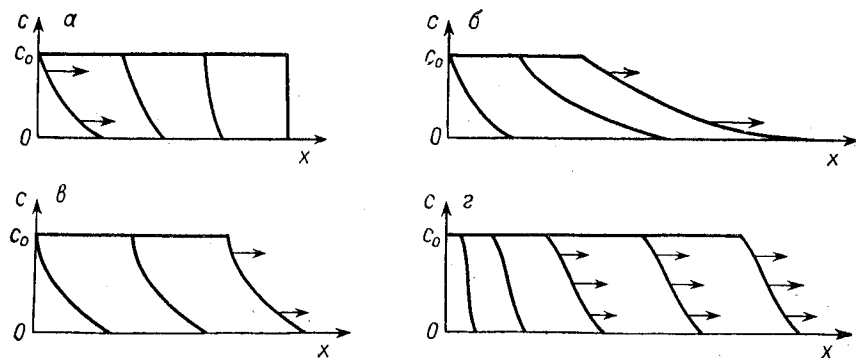


Рис. 4.12. Макрокинетика равновесной адсорбции одного вещества: а — при выпуклой изотерме; б — при вогнутой изотерме; в — при линейной изотерме; г — при выпуклой изотерме и действии продольных эффектов.

При равновесном режиме адсорбции и отсутствии продольной диффузии при выпуклой изотерме, согласно соотношению (4.71), концентрационные точки с большей концентрацией будут двигаться быстрее, чем точки с меньшей концентрацией [ $f'(c)$  уменьшается с увеличением концентрации]. Поэтому произойдет сжатие фронта, и он перейдет во фронт с прямым обрывом концентрации  $c_0$  («ступенькой»), который будет двигаться с постоянной скоростью в режиме параллельного переноса (рис. 4.12, а).

При вогнутой изотерме точки с меньшей концентрацией будут перемещаться быстрее, а точки с большей концентрацией — медленнее [ $f'(c)$  увеличивается с возрастанием концентрации], т. е. будет происходить прогрессирующее размытие фронта (рис. 4.12, б).

При линейной изотерме имеет место режим параллельного переноса, поскольку  $f'(c) = \Gamma$  — постоянная величина. Возникшее случайно размытие фронта сохраняется (рис. 4.12, в). Скорость движения концентрационных точек будет выражаться уравнением (4.73),

Наличие продольных эффектов. Процесс описывается уравнениями (4.61) и изотермы. Исключив из уравнения (4.61) через изотерму сорбции переменную  $a$ , получим:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + w_c \frac{\partial c}{\partial x} = D_{пр} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.76)$$

$$\text{где } D_{пр} = \frac{D^*}{1 + f'(c)}.$$

Зависимость (4.76) является уравнением в частных производных второго порядка параболического типа, общее решение которого не найдено.

При выпуклой изотерме в противоположных направлениях действуют два фактора — фактор размытия фронта и фактор его сжатия. Поэтому на некоторой асимптотической стадии (при  $\tau \rightarrow \infty$ ) должно произойти взаимное уравновешивание этих факторов и установится движение стационарного фронта, перемещающегося с постоянной скоростью в режиме параллельного переноса.

Таким образом, при выпуклой изотерме и наличии продольных эффектов в слое адсорбента наблюдаются две области: формирования стационарного фронта и его параллельного переноса (рис. 4.12, г).

При линейной изотерме адсорбции фактор сжатия адсорбционного фронта отсутствует, поэтому размытие будет прогрессировать пропорционально  $\sqrt{\tau}$ . Только одна концентрационная точка  $c/c_0 = 0,5$  будет двигаться с постоянной скоростью, и для нее справедливо соотношение Викке (4.71).

Размытие фронта концентраций, вызванное вогнутостью изотермы, пропорционально  $\tau$ , а продольные эффекты приводят к размытию пропорционально  $\sqrt{\tau}$ . Следовательно, вогнутость изотермы еще больше влияет на размытие концентрационного фронта [13].

С целью оценки влияния эффектов продольного переноса в работе [14] проанализировано распределение поглощаемого вещества в неподвижном слое при  $\tau = x/w$ . Из зависимостей (4.61) и (4.63) при различных условиях получены выражения, определяющие начальное распределение концентрации сорбируемого вещества по длине неподвижного слоя. Установлено, что в реальных диапазонах изменения  $D^*$  и  $\beta_0$  влияние продольных эффектов на проскоковую концентрацию  $c_k$  учитывается соотношением:

$$\frac{c_k - c^*(a_n)}{c_0 - c^*(a_n)} = \exp\left(-\frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4D^*\beta_0}{w^2}}} \frac{\beta_0 x}{w}\right)$$

где  $a_n$  — начальное значение величины адсорбции.

Сопоставление рассчитанных значений  $c_k$  с опытными данными по адсорбции паров бензола микропористыми активными углями показало, что на начальной стадии процесса  $\beta_0 = \beta_1$ . Относительный вклад продольных эффектов увеличивается при возрастании скорости адсорбции и уменьшении скорости потока.

Найдено, что в случае адсорбции из газового потока  $\beta_0$  при наличии продольных эффектов снижается на 5—15%. Разработана математическая модель макрокинетического процесса адсорбции при большой начальной концентрации поглощаемого компонента и установлено, что формирование режима параллельного переноса при наличии продольной диффузии возможно не только при выпуклой изотерме, но и при линейной и даже при вогнутой изотермах. Предложены формулы для расчета асимптотической стадии фронтального процесса, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [14, 15].

**Неравновесный режим адсорбции.** Скорость процесса адсорбции в неравновесных условиях зависит от кинетических факторов.

Отсутствие продольных эффектов. Процесс описывается дифференциальными уравнениями (4.62) и (4.69). В качестве начальных и граничных условий используются соотношения (4.66), (4.67) и (4.68). Для асимптотической стадии в верхних слоях адсорбента наступает равновесие:  $a(\tau) \rightarrow a^*$ , поэтому граничные условия (4.67) и (4.68) должны быть заменены асимптотическими граничными условиями [13]:

$$c|_{x=0, \tau \rightarrow \infty} = c_0; \quad c|_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad a|_{x=0, \tau \rightarrow \infty} = a^*; \quad a|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.77)$$

Решения зависят от вида изотермы. Например, для выпуклой изотермы, поскольку кинетические факторы и продольное перемешивание приводят к размытию фронта, а фактор выпуклости изотермы — к его сжатию, на асимптотической стадии произойдет образование стационарного фронта. Для этой стадии граничными условиями будут соотношения (4.77).

После введения переменной  $z = x - w_c \tau$  граничные условия (4.77) примут вид:

$$c|_{\tau \rightarrow \infty, z \rightarrow -\infty} = c_0; \quad a|_{\tau \rightarrow \infty, z \rightarrow -\infty} = a^*(c_0); \quad -c|_{z \rightarrow +\infty} = 0; \quad a|_{z \rightarrow +\infty} = 0 \quad (4.78)$$

При отсутствии продольного перемешивания ( $D^* = 0$ ) с введением переменной  $z$  уравнения (4.69) и (4.62) преобразуются из уравнений в частных производных в обыкновенные дифференциальные:

$$-w_c \frac{dc}{dz} + w \frac{dc}{dz} - w_c \frac{da}{dz} = 0 \quad (4.79)$$

$$-w_c \frac{da}{dz} = \varphi(c, a) \quad (4.80)$$

После интегрирования уравнения (4.79) по  $z$  и определения постоянной интегрирования исходя из условий (4.78) получим:

$$(w - w_c)c - w_c a = 0 \quad (4.81)$$

Отсюда скорость движения стационарного фронта  $w_c$ :

$$w_c = w \frac{c}{c + a} \quad (4.82)$$

Однако эта же скорость равна:

$$w_c = w \frac{c_0}{c + a^*} \quad (4.83)$$

Выражение (4.83) получено после подстановки в уравнение (4.81) концентрации вещества согласно условию (4.78).

Из уравнений (4.82) и (4.83) получается соотношение, характеризующее распределение вещества между газовой фазой и адсорбентом в стационарном фронте, которое не зависит от вида кинетики:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{a}{a^*} \quad \text{или} \quad c = \frac{a}{F} \quad (4.84)$$

В случае линейной изотермы при  $D^* = 0$  фронт сорбируемого вещества расширяется пропорционально  $\sqrt{\tau}$ . Среди точек фронта имеется одна, перемещающаяся с постоянной скоростью, — точка половинной концентрации  $\gamma = 0,5$ .

При вогнутой изотерме адсорбции можно пренебречь кинетическими факторами размытия фронта, и тогда для асимптотической стадии процесса применимо соотношение Викке.

Наличие продольных эффектов. Так как кинетические факторы и продольное перемешивание действуют в направлении размытия фронта, то и в этом случае наличие выпуклости изотермы приведет к образованию стационарного фронта на асимптотической стадии процесса. Исходными дифференциальными уравнениями будут (4.61) и (4.62), а граничными условиями

$$c|_{x=0, \tau \rightarrow \infty} = c_0; \quad a|_{x=0, \tau \rightarrow \infty} = a^*; \quad c|_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad a|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.85)$$

Анализ задачи для вогнутой и линейной изотерм при наличии продольных эффектов в случае неравновесного процесса адсорбции значительно усложняется и требует дальнейших исследований [13].

#### Движущийся слой

Непрерывные процессы адсорбции и десорбции могут осуществляться в аппаратах с движущимся слоем (рис. 4.13). При этом адсорбент со скоростью  $v$  движется навстречу потоку газа, имеющему скорость  $w$ . Процесс описывается следующей системой дифференциальных уравнений [16, 17]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial h} &= \beta_0 [c - c^*(a)] + D^* \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} \\ \frac{\partial a}{\partial \tau} + v \frac{\partial a}{\partial h} &= \beta_0 [c - c^*(a)] \end{aligned} \right\} \quad (4.86)$$

Поскольку аппараты с движущимся слоем предназначены для длительной непрерывной работы, то наибольший интерес представляет анализ стационарных режимов, когда  $\partial c / \partial \tau = 0$  и

$\partial a/\partial \tau = 0$ . В этом случае система (4.86) принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} \omega \frac{dc}{dh} &= -\beta_0 [c - c^*(a)] + D^* \frac{d^2c}{dh^2} \\ v \frac{da}{dh} &= \beta_0 [c - c^*(a)] \end{aligned} \right\} \quad (4.87)$$

Граничные условия:

$$\omega c_0 = \omega c|_{h=0} - D^* \frac{dc}{dh} \Big|_{h=0}; \quad a|_{h=H} = 0; \quad D^* \frac{dc}{dh} \Big|_{h=0} = 0 \quad (4.88)$$

Первое граничное условие записано для нижнего сечения аппарата и означает, что через единицу площади поперечного сечения подается количество адсорбата  $\omega c_0$ , которое при  $h=0$  переносится регулярным потоком  $\omega c|_{h=0}$  и продольным переносом

$D^* \frac{dc}{dh} \Big|_{h=0}$ . Второе граничное условие записано для верхнего сечения аппарата.

Для линейных изотерм, а также адсорбции сорбентом, содержащим сорбируемое вещество, получены аналитические решения при  $D^* = 0$  и  $D^* \neq 0$ . Задача (4.86) — (4.88) — двухточечная граничная, и получить ее решение для нелинейных изотерм пока не удалось. Разработаны [18] методы макрокинетического расчета адсорбции в движущемся слое с использованием метода Рунге — Кутты для интегрирования записанной выше системы уравнений с применением ЭВМ. Авторы [18] определяли недостающие условия на границе методом последовательных приближений, причем в качестве

первого приближения использовали аналитические решения, полученные для линейных изотерм. Эти методы позволяют проводить расчеты изотермических процессов с использованием различных математических моделей — при  $D^* = 0$  и  $D^* \neq 0$ ,  $\beta_0 = \text{const}$ ,  $\beta_0 = f\left(\frac{a}{a^*}\right)$  (для любых изотерм, в том числе и для изотерм, заданных в виде таблиц). При расчете по модели с переменным коэффициентом массообмена вводилась функция:

$$g(\gamma) = \frac{\beta_0(\gamma)}{\bar{\beta}_0}$$

где

$$\bar{\beta}_0 = \frac{1}{\gamma_K - \gamma_H} \int_{\gamma_H}^{\gamma_K} \beta(\gamma) d\gamma \quad (4.89)$$

Теми же исследователями разработан метод, позволяющий рассчитывать высоту слоя адсорбента, на которой обеспечивается заданная степень очистки парогазового потока.

Еще одним примером исследования процесса адсорбции с помощью ЭВМ является работа [19], в которой авторы при изучении процесса адсорбции (осушки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  воздухом) успешно использовали метод математического моделирования. Проверка предложенной математической модели дала удовлетворительные результаты.

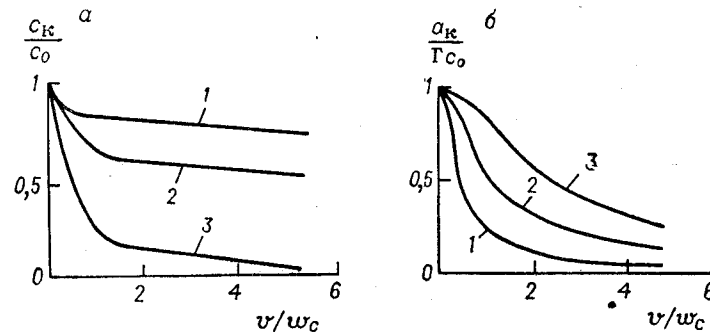


Рис. 4.14. Зависимость выходной концентрации (а) и величины адсорбции (б) от линейной скорости движения адсорбента  $v$  и длины адсорбера с движущимся слоем  $H$ : 1 —  $H=0,2l$  (короткий слой); 2 —  $H=l$ ; 3 —  $H=5l$  (длинный слой).

Для стационарного процесса адсорбции в движущемся слое адсорбента и пренебрежимо малой продольной диффузии система (4.87) будет иметь вид:

$$\omega \frac{dc}{dh} = -v \frac{da}{dh} = \beta_0 [c - c^*(a)] \quad (4.90)$$

Следовательно, зависимость между концентрациями  $a$  и  $c$  вдоль слоя и на его границах линейная, т. е.

$$\omega c + va = \omega c_0 + va_K = \omega c_K + va_H = \text{const} \quad (4.91)$$

Здесь значения  $c_0$  и  $a_H$  заданы, а  $c_K$  и  $a_K$  определяются в результате интегрирования второго из равенств (4.87) по высоте слоя  $H$  с учетом соотношений (4.88). Для линейной изотермы при условии  $a_H = 0$  (вначале чистый адсорбент) получим [20]:

$$\frac{c_K}{c_0} = \frac{1 - (\omega_c/\omega)}{\exp\{[1 - (\omega_c/\omega)] H/l\} - (\omega_c/\omega)} \quad (4.92)$$

$$\frac{a_K}{Gc_0} = \frac{\omega_c}{\omega} \cdot \frac{\exp\{[1 - (\omega_c/\omega)] H/l\} - 1}{\exp\{[1 - (\omega_c/\omega)] H/l\} - (\omega_c/\omega)} \quad (4.93)$$

где  $l = \omega/\beta_0$  — высота единицы переноса;  $\omega_c = \omega/\Gamma$  — скорость движения концентрационного фронта.

На рис. 4.14 приведены серии графиков этих зависимостей, из которых следует, что для снижения проскока  $c_K/c_0$  в адсорбере

с движущимся слоем линейная скорость продвижения адсорбента  $v$  должна быть в несколько раз больше скорости продвижения концентрационных точек  $w_c$  и поэтому необходимо увеличивать высоту слоя до  $H \approx 5 l$ . Естественно, что степень отработки будет больше для высокого слоя, но с увеличением скорости продвижения адсорбента она уменьшится.

Рассмотрим адсорбцию в движущемся слое при прямоугольной изотерме адсорбции (последовательная отработка зерна) [21]. Баланс для части аппарата по произвольному сечению слоя при  $\gamma|_{c=c_0} = 0$  дает связь концентрации целевого компонента и степени отработки сорбента на любой высоте слоя:

$$w(c - c_k) = va\gamma \quad (4.94)$$

Для сферических зерен  $\gamma = 1 - (1 - y)^3$ . Целевой компонент, прошедший через отработанную зону частиц сорбента за время  $d\tau = \frac{dh}{v}(1 - \epsilon)$ , идет на углубление насыщенной зоны внутри зерна:

$$D' \cdot 4\pi R \frac{R-x}{x} c \frac{dh}{v} (1 - \epsilon) = 4\pi (R-x)^2 a dx \quad (4.95)$$

После исключения из равенств (4.94) и (4.95) концентрации  $c$ , разделения переменных и интегрирования при условии  $y|_{h=H} = 0$  имеем:

$$h = H + \frac{\omega R^2}{D'(1 - \epsilon)} \left\{ \frac{1}{3} \ln \frac{k^3 - 1}{k^3 - (1 - y)^3} + \frac{1}{\epsilon k} \ln \frac{k^2 + k(1 - y) + (1 - y)^2}{(k^2 + k + 1)/(k - 1)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}k} \left[ \operatorname{arctg} \frac{2 - k}{\sqrt{3}k} - \operatorname{arctg} \frac{2(1 - y) - k}{\sqrt{3}k} \right] \right\} \quad (4.96)$$

где  $k = \sqrt[3]{1 + \frac{\omega c_k}{av}}$ .

Соотношения (4.94) и (4.96) позволяют полностью решить задачу. Если в выражение (4.96) подставить  $h = 0$ , то получим зависимость между конечной степенью отработки  $y_k$  и необходимой высотой движущегося слоя сорбента  $H$ , при которой она будет достигнута. В качестве примера на рис. 4.15 показаны результаты расчетов по уравнениям (4.94) и (4.96) при некоторых конкретных значениях исходных величин [21].

Аналогичная задача для сорбента цилиндрического зернения приводит к следующему кинетическому равенству, связывающему глубину отработки сорбента и высоту движущегося слоя, на которой эта отработка достигается:

$$h = H + \frac{\omega R^2}{D'(1 - \epsilon)} \int_0^y \frac{(1 - y) \ln(1 - y)}{k^2 - (1 - y)^2} dy \quad (4.97)$$

Значения интеграла в уравнении (4.97) при различных величинах  $k$ , полученные графическим интегрированием, приведены на рис. 4.16. Условие  $h = 0$  и в этом случае позволяет установить связь между  $y_k$  и  $H$ . Распределение концентрации целевого компонента по высоте движущегося слоя дается прежним балансовым равенством (4.94), в котором для цилиндрических зерен  $\gamma = 1 - (1 - y)^2$ .

В работе [21], откуда взяты приведенные выше соотношения для последовательной отработки адсорбента, приводится численная

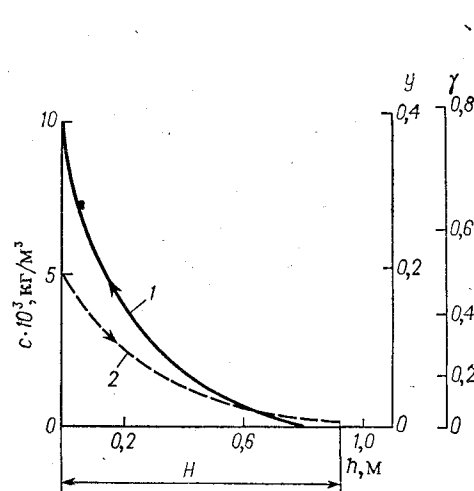


Рис. 4.15. Значения степени отработки сферических зерен ( $y$ ,  $y$ ) и концентрации адсорбтива  $c$  в газе-носителе по высоте движущегося вниз адсорбента: 1 — степень и относительная глубина отработки; 2 — концентрация в газе;  $R = 10^{-3}$  м;  $D' = 2,3 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с;  $v = 0,5$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · с);  $\epsilon = 0,5$ ;  $c_0 = 5,2 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>;  $c_k = 0,2 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_k = 0,8$ .

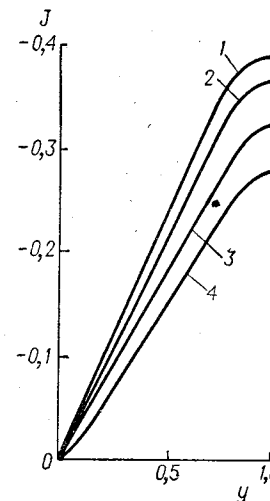


Рис. 4.16. Зависимость значения интеграла  $J$  в уравнении (4.97) от параметра  $k$  и относительной глубины отработки  $y$  зерна цилиндрической формы: значения  $k$ : 1—1,005; 2—1,02; 3—1,05; 4—1,1.

оценка достоверности квазистационарного приближения, принятого при анализе нестационарных задач адсорбции.

Расчет аппаратов с движущимся слоем адсорбента может быть выполнен с помощью общего уравнения массопередачи по аналогии с расчетом диффузионных процессов (ректификация, абсорбция и т. д.):

$$w dc = \beta_0 [c - c^*(a)] dh \quad (4.98)$$

Для расчета требуемой высоты или объема слоя адсорбента необходимо иметь изотерму адсорбции для данной системы и знать коэффициент массообмена при данных условиях проведения процесса [22—24]. Уравнение рабочей линии имеет вид:

$$c = \frac{v}{w} a + \left( c_0 - \frac{v}{w} a_k \right) \quad (4.99)$$

Высота слоя из уравнения (4.98):

$$H = \frac{\omega}{\beta_0 c_K} \int_{c_K}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*(a)} = h_0 m_c \quad (4.100)$$

где  $h_0 = \omega/\beta_0$  — высота слоя адсорбента, эквивалентная одной единице переноса;  $m_c$  — общее число единиц переноса.

Скорость движения слоя адсорбента должна быть в несколько раз больше скорости движения фронта адсорбции в неподвижном слое в режиме параллельного переноса (см. рис. 4.12), определяемой по уравнению (4.71). Общее число единиц переноса может быть вычислено графическим интегрированием либо путем построения ступеней изменения концентрации. Число единиц переноса, соответствующее ступени изменения концентрации:

$$m_i = \frac{c_{i+1} - c_i}{\Delta \bar{c}} \quad (4.101)$$

где  $c_i, c_{i+1}$  — концентрации в газе соответственно на выходе и на входе в элемент слоя (ступень).

Следовательно, общее число единиц переноса будет равно:

$$m_c = \sum_{i=1}^n m_i \quad (4.102)$$

где  $n$  — число ступеней изменения концентрации, необходимых для проведения данного процесса.

Величина  $n$  может быть определена графически построением ступенчатой линии между изотермой адсорбции и рабочей линией (рис. 4.17). Ввиду незначительного отличия изотермы от прямой линии на малом участке  $c_{i+1} - c_i$  можно принять  $\Delta \bar{c}$  как среднюю арифметическую разность движущих сил на входе и на выходе из ступени:

$$\Delta \bar{c} = \frac{(c_1 - c_1^*) + (c_2 - c_2^*)}{2} \quad (4.103)$$

**Пример 4.1.** Рассчитать адсорбер с движущимся слоем активного угля при следующих исходных данных:

Расход парогазовой смеси $V, \text{ м}^3/\text{с}$ . . . . .	0,0333
Концентрация парогазовой смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$ :	
поступающей в адсорбер $c_0$ . . . . .	0,105
покидающей адсорбер $c_K$ . . . . .	0,0065
Содержание адсорбируемого компонента в адсорбенте, $\text{кг}/\text{м}^3$ :	
на входе в адсорбер $a_n$ . . . . .	4
на выходе из адсорбера $a_K$ . . . . .	30
Коэффициент массообмена (средний) $\beta_0, \text{ с}^{-1}$ . . . . .	4
Критическая скорость псевдооживления $\omega_{\text{кр}}, \text{ м}/\text{с}$ . . . . .	0,312

Изотерма адсорбции для данной системы представлена на рис. 4.17.

1. Скорость движения угля в колонне определим из выражения:

$$v = 5\omega_c$$

где  $\omega_c = c_0\omega/a_K$ .

Примем скорость газа в аппарате в 1,5 раза больше критической. Линейная скорость парогазовой смеси составит:

$$\omega = 1,5 \cdot 0,312 = 0,47 \text{ м}/\text{с}$$

Тогда

$$v = \frac{0,105 \cdot 0,47 \cdot 5}{30} = 0,008 \text{ м}/\text{с}$$

2. Высоту движущегося слоя можно определить на основе общего метода расчета диффузионных аппаратов, т. е. из выражения:

$$H = \frac{V}{S\beta_0} \sum_{i=1}^n m_i$$

3. Найдем общее число единиц переноса. По известным значениям  $c_0, a_K$  (точка A) и  $c_K, a_n$  (точка K) строим рабочую линию процесса (рис. 4.17). Вписываем ступени изменения концентрации. Для каждой ступени определяем число единиц переноса:

$$m_1 = \frac{2(c_0 - c_1)}{c_0 - c_2^*} = \frac{2(0,105 - 0,0815)}{0,105 - 0,0503} = 0,905$$

$$m_2 = \frac{2(0,0815 - 0,053)}{0,0815 - 0,028} = 1,065$$

$$m_3 = \frac{2(0,053 - 0,028)}{0,053 - 0,0115} = 1,205$$

$$m_4 = \frac{2(0,0208 - 0,0115)}{0,028 - 0,0065} = 1,535$$

$$m_5 = \frac{2(0,0115 - 0,0065)}{0,0115 - 0,004} = 1,335$$

Всего получается пять ступеней изменения концентрации. Общее число единиц переноса:

$$m_c = \sum_{i=1}^5 m_i = 0,905 + 1,065 + 1,205 + 1,535 + 1,335 = 6,045$$

4. Высота слоя активированного угля:

$$H = \frac{V}{S\beta_0} = \frac{0,0333}{0,785 \cdot 0,3^2 \cdot 4} = 6,045 = 0,715 \text{ м}$$

С некоторым запасом можно принять высоту движущегося слоя 0,8 м.

Рассмотрим влияние основных параметров процесса на характер изменения отдельных составляющих коэффициента  $\beta_0$ . На кинетический коэффициент внешнего массообмена  $\beta_1$  влияет гидродинамический режим движения газа, причем с увеличением  $Re$  величина  $\beta_1$  растет и, следовательно, диффузионное сопротивление внешнему массопереносу падает (см. гл. 1). От величины

адсорбции и концентрации целевого компонента в газе коэффициент  $\beta_1$  практически не зависит.

Коэффициент внутреннего массопереноса  $\beta_2$ , как показывают результаты многочисленных экспериментов, существенно зависит от величины адсорбции и с ее увеличением резко падает, а доля диффузионного сопротивления внутреннему массопереносу возрастает. Изменение гидродинамической обстановки практически не влияет на  $\beta_2$ .

Продольное перемешивание газа в слое, вызванное различными факторами, в значительной степени зависит от гидродинамического режима процесса. Таким образом, коэффициент массопереноса  $\beta_0$  в уравнении (4.63) является величиной переменной. Мгновенные его значения будут различными на разной высоте работающего слоя. Постоянным  $\beta_0$  можно считать в тех случаях, когда коэффициент массообмена в твердой фазе  $\beta_2$  принимается независимым от величины адсорбции или в случае процесса, лимитируемого внешним массообменом.

Задачи кинетики адсорбции обычно рассматривают при известных коэффициентах массопереноса, численные значения которых и зависимость от основных параметров процесса определяют экспериментально.

Приведем некоторые способы экспериментального определения коэффициентов массообмена при адсорбции в неподвижном слое, применимые также для движущегося плотного слоя.

Количество целевого компонента, перешедшего в единицу времени из газовой фазы в адсорбент на элементе высоты слоя (в пределах зоны массопередачи), равно:

$$V dc = \beta_0 [c - c^*(a)] dh \quad (4.104)$$

Интегрирование уравнения (4.104) в пределах принятой конечной зоны массопередачи, характеризующейся изменением  $c$  от  $0,05c_0$  до  $0,95c_0$ , приводит к выражению [12]:

$$\frac{1}{V} \int_0^{H_M} \beta_0 dh \cong \int_{0,05c_0}^{0,95c_0} \frac{dc}{c - c^*(a)} \quad (4.105)$$

Значение интеграла в правой части уравнения (4.105) можно определить графически при наличии рабочей линии процесса и изотермы адсорбции.

Принимая независимость  $\beta_0$  в уравнении (4.104) от  $a$  и, следовательно, его постоянство по длине работающего слоя, можно определить коэффициент массопереноса [12]:

$$\beta_0 = \frac{V}{H_M} \int_{0,05c_0}^{0,95c_0} \frac{dc}{c - c^*(a)} \quad (4.106)$$

Длина работающего слоя  $H_M$  определяется экспериментально по выходным кривым с использованием зависимости (4.60).

Метод определения мгновенных коэффициентов массообмена по длине работающего слоя с учетом их зависимости от величины адсорбции, достигнутой на данном участке работающего слоя, предложен в работе [25]. Уравнение (4.63) с этой целью удобно использовать в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\beta_0}{K} [c - c^*(a)] \quad (4.107)$$

где  $K = da/dc$  — тангенс угла наклона рабочей линии процесса.

Скорость изменения концентрации целевого компонента  $\partial c/\partial \tau = \text{tg } \alpha$  определяли для различных участков работающего слоя графическим дифференцированием экспериментальных выходных кривых. По найденным значениям  $\partial c/\partial \tau$  и соответствующим значениям движущей силы процесса с помощью уравнения (4.106) вычисляли коэффициенты массообмена  $\beta_0$  для различных значений величины адсорбции  $a$ . Эксперименты [25] показали, что  $\beta_0$  уменьшается с увеличением степени отработки адсорбента. Определять по  $\beta_0$  коэффициенты массоотдачи  $\beta_1$  и  $\beta_2$  предлагается графическим дифференцированием выходной кривой с использованием выражений (4.64) и (4.65). Приняв, что коэффициент продольной диффузии  $D^*$  прямо пропорционален скорости газа

$$D^* = A' w \quad (4.108)$$

а коэффициент внешнего массопереноса зависит от скорости газа согласно соотношению

$$\beta_1 = B' w^n \quad (4.109)$$

авторы работы [25] на основании полученных экспериментальных данных о зависимости  $\beta_0 = f(w)$  предложили следующее эмпирическое уравнение для определения внешнедиффузионного сопротивления (пригодное для исследованной ими адсорбции парафиновых углеводородов нормального строения):

$$\frac{1}{\beta_1} + \frac{D^*}{w^2} = \frac{1}{62 w^{0,6}} + \frac{1}{15,2 w} \quad (4.110)$$

Поскольку  $\beta_1$  не зависит от степени отработки слоя адсорбента, то  $\beta_2$  вычисляли по уравнению (4.64):

$$\frac{1}{\beta_2} = \frac{1}{\beta_0} - \frac{1}{\beta_1} - \frac{D^*}{w^2} \quad (4.111)$$

Оказалось, что  $\beta_0$  резко уменьшается с увеличением степени отработки  $\gamma$ . Это же было обнаружено Плановским и др. [26].

Экспериментальные данные, полученные при исследовании внешнего массообмена в случае адсорбции, как и для других массообменных процессов, обычно обобщаются в виде зависимости:

$$\text{Nu} = A \text{Re}^n \quad (4.112)$$

Так, например, использовав опытные данные по кинетике адсорбции паров воды на одиночных зернах цеолитов (NaA и NaX диаметром 3,3 и 4,2 мм), при значениях скорости потока  $w = 0,23 \div 1,4$  м/с, концентрации паров воды  $c_0 = 1,75 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>

и температуре 20 °С, Дубинин и Лезин [16] получили следующие соотношения:

$$\begin{aligned} Nu &= 0,81 Re^{0,4} \quad (5 < Re < 80) \\ Nu &= 0,695 Re^{0,46} \quad (80 < Re < 500) \end{aligned} \quad (4.113)$$

Зависимость  $\beta_1$  от скорости парогазовой смеси получена Маркуссоном [27] для степени обработки зерна  $\gamma = 0,4$  (значения  $D_0$  были заранее определены при  $Bi \rightarrow \infty$ ) в виде соотношения:

$$j = 0,85 Re^{-0,5} \quad (4.114)$$

Здесь  $j = Sh Sc^{-0,33}/Re$  — фактор Чилтона — Кольборна;  $Sc$  — критерий Шмидта (или диффузионный критерий Прандтля);  $Sh$  — критерий Шервуда (или диффузионный критерий Нуссельта).

Для частиц сферической формы Аксельрудом [28] было теоретически найдено:

$$j = 0,82 Re^{-0,5} \quad (4.115)$$

Из сопоставления этих уравнений следует, что показатели степени при  $Re$  близкие. Необходимо отметить, что такая же зависимость от  $Re$  получена при определении коэффициента внешнего массообмена и для других процессов — экстрагирования, растворения, сушки, сублимации.

Как показано в работе [17], значительный разброс данных, полученных различными исследователями, объясняется тем, что при подсчете коэффициентов массообмена не учитывалось влияние продольного перемешивания и в действительности определялся некоторый эффективный коэффициент  $\beta_0$ :

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{D^*}{w^2} \quad (4.116)$$

В литературе [29] приводится методика определения коэффициента массообмена при адсорбции на основе решения задачи поглощения газа в слое неподвижного адсорбента при линейной изотерме адсорбции. Расчетные уравнения выведены для двух случаев: с использованием распределения концентрации целевого компонента по высоте слоя в фиксированный момент времени и при изменении концентрации вещества во времени для определенной высоты слоя при условии пренебрежения продольной диффузией. Показана удовлетворительная сходимость опытных и рассчитанных величин коэффициентов массообмена.

#### Псевдооживленный слой

Адсорбция в псевдооживленном (кипящем) слое осуществляется как периодически, так и непрерывно — в однокамерных и секционированных (многоступенчатых или многокамерных) аппаратах.

**Периодический процесс.** При полном перемешивании твердой фазы в псевдооживленном слое средняя величина адсорбции оди-

накова во всех точках слоя и зависит лишь от времени  $a = a(\tau)$ . Концентрация целевого компонента  $c$  в газе зависит не только от времени, но и от расстояния  $x$ , пройденного потоком с линейной скоростью  $\omega$  вдоль слоя высотой  $H$ . Следовательно,  $c = c(\tau, x)$ . Скорость процесса адсорбции полагается прямо пропорциональной разности  $c(x, \tau) - c^*(\tau)$ . Из-за высокой скорости массообмена в хорошо перемешиваемом слое концентрация вещества в газе значительно уменьшается уже на малой высоте — в активной зоне  $H_a$  и выше этой зоны практически не отличается от равновесной при данной величине адсорбции. Снижение скорости адсорбции в псевдооживленном слое по мере обработки адсорбента приводит к растягиванию длины активной зоны.

Математическое описание процесса периодической адсорбции, предложенное Тодесом и Лезиным [30, 31], включает уравнение изотермы Лэнгмюра, уравнение материального баланса по сорбтиву для газовой и твердой фаз (при  $D^* = 0$ ) и соответствующие краевые условия. Авторы приводят соотношения, описывающие в неявном виде зависимость величины адсорбции от времени для процессов адсорбции и десорбции:

$$\frac{a}{a_0} - P \ln \left( 1 - \frac{a}{a_0} \right) = \frac{(P+1) \omega c_0 \tau}{a_0 H} \quad (4.117)$$

$$\frac{a}{a_0} - P \ln \frac{a}{a_0} = \frac{1 + P \omega c_0 \tau}{a_0 H} \quad (4.118)$$

где  $P = \frac{a_0}{K c_0}$ ;  $a_0$  — предельная величина адсорбции;  $K$  — коэффициент уравнения Лэнгмюра получен в результате замены  $p$  на  $c$  в уравнении (4.2);  $a$  — величина адсорбции в начальный момент процесса десорбции или в конце процесса адсорбции.

Решив уравнение (4.117) относительно  $\tau$  и обозначив

$$\omega = \frac{(a/a_0) - P \ln [1 - (a/a_0)]}{P+1} \quad (4.119)$$

получим:

$$\tau = \omega \frac{a_0}{\omega c_0} H \quad (4.120)$$

Из уравнения (4.119) следует, что при одной и той же проскоковой концентрации  $c_k$  [поскольку  $c_k = c^*(a_k)$ ] величина  $\omega = \text{const}$  и не зависит от длины слоя. Поэтому в псевдооживленном слое наблюдается прямая пропорциональность между высотой слоя и временем его работы ( $\tau : H$ ), что нетрудно установить из уравнения (4.120), хотя режима параллельного переноса нет. Это было ранее экспериментально показано Лепилиным [32].

Количественная оценка лимитирующей стадии процесса адсорбции в псевдооживленном слое периодического действия затруднена.

При адсорбции плохосорбирующихся веществ в небольших концентрациях скорость процесса лимитируется кинетическими факторами. При этом высота активной зоны растягивается на всю

высоту слоя ( $H_a \geq H$ ). Коэффициент массообмена зависит от степени насыщения адсорбента и может быть определен экспериментально.

Уравнение массопередачи для слоя высотой  $dh$ :

$$dM = \beta_0 F_{\text{сл}} [c - c^*(a)] dh \quad (4.121)$$

где  $M$  — количество вещества, адсорбированное слоем в единицу времени;  $F_{\text{сл}}$  — поверхность массопередачи на единицу высоты слоя.

Так как  $\beta_0$  не зависит от  $h$ , а зависит только от  $\tau$ , то можно записать:

$$M = \beta_0 F_{\text{сл}} \int_0^H [c - c^*(a)] dh \quad (4.122)$$

Расчет  $\beta_0$  по этому уравнению можно выполнить после экспериментального определения  $M$  в любой момент времени графическим дифференцированием опытной кривой  $M = f(\tau)$ ;  $c^*(a)$  определяют по изотерме адсорбции при достигнутой к тому времени степени насыщения;  $c(\tau, h)$  необходимо получить экспериментально, но это связано со значительными метрологическими трудностями.

В случае прямолинейной изотермы адсорбции средняя движущая сила процесса для данного момента времени определяется из выражения:

$$\Delta \bar{c}(\tau) = \frac{[c_0 - c^*(a)] - [c_k - c^*(a)]}{\ln \frac{c_0 - c^*(a)}{c_k - c^*(a)}} = \frac{c_0 - c_k}{\ln \frac{c_0 - c^*(a)}{c_k - c^*(a)}} \quad (4.123)$$

Такой расчет может быть выполнен с достаточной точностью, если  $c_k - c^*(a)$  можно надежно определить, т. е. в пределах активной зоны. Поэтому при экспериментальном установлении численных значений коэффициентов массообмена необходимо работать со слоями, имеющими высоту меньше, чем  $H_a$ .

Выбор системы адсорбтив — адсорбент, в которой не достиглось бы равновесие между уходящим газом и адсорбентом, затруднителен, так как при  $c_k \approx c(a) \ll c_0$  скорость насыщения лимитируется не кинетикой процесса, а скоростью подвода вещества. Довольно трудно также обеспечить устойчивое псевдооживление низких слоев, вследствие этого большое значение приобретает не только выбор системы и высоты слоя, но и выбор концентрации вещества в газовом потоке и его скорости.

Часто экспериментальные данные обрабатывают в обобщенных переменных. Для определения безразмерного коэффициента внешнего массообмена Романковым и Лепилиным предложена зависимость [24, 32]

$$Nu = 46,25 \cdot 10^{-6} Re^{1,57} \quad (4.124)$$

применимая для систем активные угли марок АГ, АР, БАУ — воздух, содержащий пары бензола и хлористого этила. Для систем

активные угли марок БАУ и АГ — пары бензола, ацетона, метилового спирта в воздухе теми же авторами и Неметом [33] получено уравнение следующего вида:

$$Nu = 5,5 \cdot 10 Re^{-0,8} Pr_D^{0,65} \left( \frac{H}{D_{\text{апп}}} \right)^{0,36} \left( \frac{\rho_{\text{АГ}}}{\rho_{\text{БАУ}}} \right)^{0,86} \left( \frac{c_k}{c_0} \right)^{-0,88} \quad (4.125)$$

где  $\rho_{\text{АГ}}/\rho_{\text{БАУ}}$  — отношение кажущихся плотностей активных углей марок АГ и БАУ.

Ричардсон и Шекли [34] предложили следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} Sh &= 0,374 Re^{1,18} \quad (0,1 < Re < 15) \\ Sh &= 2,01 Re^{0,5} \quad (15 < Re < 250) \end{aligned} \right\} \quad (4.126)$$

где  $Sh = \beta_0 d/D$  — критерий Шервуда (аналог критерия Нуссельта);  $D$  — коэффициент диффузии пара вещества в воздух.

Уравнения (4.126) получены в результате исследования системы активные угли — воздух, содержащий пары четыреххлористого углерода (при резко выпуклой изотерме адсорбции). Правда, при  $Re < 5$  наблюдается значительное отклонение опытных величин критерия  $Sh$  от теоретически минимального его значения, равного 2. Это, видимо, объясняется тем, что авторы не учли влияния продольной диффузии.

Представляют интерес некоторые аналитические решения, полученные Фроловым [21, 35] для адсорбента сферического и цилиндрического зренения. Они связывают относительную глубину отработки и текущее время процесса.

Рассмотрим адсорбцию в псевдооживленном слое с периодической загрузкой сорбента в виде частиц сферической формы (рис. 4.18). Пренебрегая продольной диффузией в газе-носителе по сравнению с конвективным переносом, имеем:

$$V dc = 4\pi (R-x)^2 \frac{R}{x(R-x)} D'cN dh \quad (4.127)$$

Здесь  $c$  — мгновенная концентрация адсорбтива в газовой фазе у поверхности сферического зерна:  $N = V_{\text{уд}} / \left( H \frac{4\pi}{3} R^3 \right)$  — число частиц в единице объема псевдооживленного слоя;  $V_{\text{уд}}$  — объем сорбента, приходящийся на единицу площади решетки;  $H$  — высота псевдооживленного слоя.

Упрощая и интегрируя выражение (4.127) при  $c|_{h=0} = c_0$ , находим мгновенный профиль концентрации целевого компонента по высоте псевдооживленного слоя:

$$c = c_0 \exp \left[ - \frac{3D'V_{\text{уд}}(1-y)h}{VR^2yH} \right] \quad (4.128)$$

где  $y(\tau) = x/R$  — относительная мгновенная глубина отработки зерна.



Пусть поток целевого компонента на поверхность всего сферического сорбента в псевдооживленном слое идет на увеличение степени его обработки:

$$4\pi(R-x)^2 \frac{R}{x(R-x)} D' \bar{c} NH = 4\pi(R-x)^2 NH a \frac{dx}{d\tau} \quad (4.129)$$

где  $\bar{c}$  — мгновенная средняя по высоте псевдооживленного слоя концентрации адсорбтива в газовой фазе.

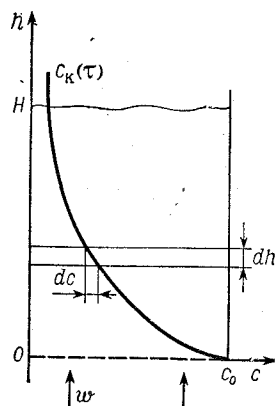


Рис. 4.18. Мгновенный профиль концентраций целевого компонента в газе-носителе по высоте  $h$  периодического псевдооживленного слоя сорбента.

$c_0 = \text{const}$ ;  $c_k(\tau)$  — концентрация на входе и выходе;  $V$  — объемный расход газа;  $h, H$  — текущая и полная высоты псевдооживленного слоя.

При весьма интенсивном движении частиц и не слишком быстром поглощении целевого компонента из газа-носителя можно, как и в случае стационарного процесса, в каждый момент времени считать

$$c = \frac{c_0 - c_k(\tau)}{\ln \frac{c_0}{c_k(\tau)}} \quad (4.130)$$

Тогда, после подстановки  $c$  в кинетическое уравнение (4.129), разделения переменных и интегрирования при  $y|_{\tau=0} = 0$ , получим выражение, связывающее относительную глубину обработки и те-

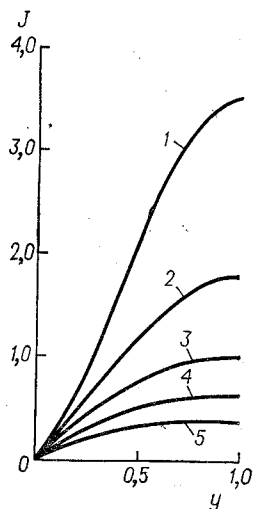


Рис. 4.19. Результаты графического вычисления интеграла  $J$  в уравнении (4.131) в зависимости от величины параметра  $B = 3V_{уд} D' / (VR^2)$  и относительной глубины обработки зерна сферической формы:

значения  $B$ : 1—0,00; 2—1,0; 3—0,2; 4—0,4; 5— $\infty$ .

кущее время:

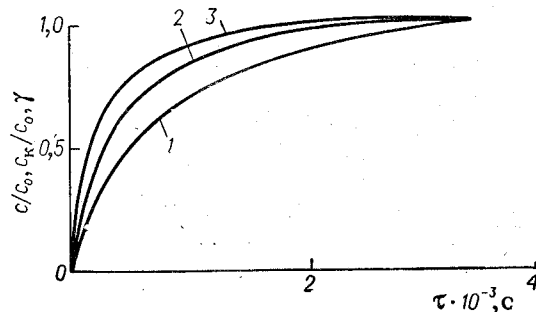
$$\tau = \frac{3aV_{уд}}{Vc_0} \int_0^y \frac{(1-y)^2 dy}{1 - \exp \left[ -\frac{3V_{уд} D' (1-y)}{VR^2 y} \right]} \quad (4.131)$$

Этот интеграл не выражается через элементарные функции. На рис. 4.19 представлены результаты графического вычисления интеграла в зависимости от величины параметра  $B = 3V_{уд} D' / (VR^2)$ . Равенства (4.128) и (4.131) в рамках сделанных допущений позволяют полностью решить задачу о нестационарной адсорбции в псевдооживленном слое сорбента с зёрнами сферической формы. В предельном случае, когда  $c \ll c_0$ , знаменатель подынтегральной функции (4.131) становится равным единице и степень обработки сорбента

$$y = 3 \left( y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} \right) = \frac{Vc_0}{V_{уд} a} \tau$$

что соответствует поглощению всего целевого компонента, поступающего с газом-носителем. Результаты расчетов по формулам (4.128) и (4.131) для конкретного примера приведены на рис. 4.20.

Рис. 4.20. Зависимость глубины обработки  $y$  зерна сферической формы (1), относительной концентрации  $c_k/c_0$  (2) адсорбтива на выходе из периодически работающего псевдооживленного слоя и относительной средней по высоте слоя концентрации  $\bar{c}/c_0$  (3) от текущего времени обработки  $\tau$ .



$c_0 = 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>;  $a = 250$  кг/м<sup>3</sup>;  $R = 10^{-3}$  м;  $H = 50 \cdot 10^{-3}$  м;  $\epsilon = 0,5$ ;  $\rho_M = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $D' = 1,44 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с;  $w = 1,08$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · с);  $v = 2,5 \times 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · с);  $B = 0,10$ .

Аналогично может быть проведен анализ периодической адсорбции в псевдооживленном слое зерен цилиндрической формы. Пренебрегая дополнительным потоком целевого компонента через торцевые поверхности зерен сорбента и используя полученное ранее выражение для градиента концентрации адсорбтива в газовой фазе отработанного слоя, после упрощений и интегрирования аналогичных балансового и кинетического равенств получаем профиль концентрации по высоте псевдооживленного слоя

$$c = c_0 \exp \left[ \frac{2V_{уд} D' h}{VR^2 H \ln(1-y)} \right] \quad (4.132)$$

и соотношение, связывающее текущее время и глубину обработки цилиндрических зерен сорбента:

$$\tau = \frac{2aV_{уд}}{Vc_0} \int_0^y \frac{(1-y) dy}{1 - \exp \left[ \frac{2V_{уд} D'}{VR^2 \ln(1-y)} \right]} \quad (4.133)$$

Результаты вычисления интеграла уравнения (4.133) показаны на рис. 4.21. Таким образом, для цилиндрических зерен задача о периодической адсорбции в псевдооживленном слое решается уравнениями (4.132) и (4.133). Отсутствие параметра, характеризующего длину цилиндрических зерен в соотношениях (4.132) и (4.133), является следствием пренебрежения торцевыми потоками целевого компонента.

В заключение следует отметить, что адсорберы периодического действия с псевдооживленными слоями адсорбента не нашли при-

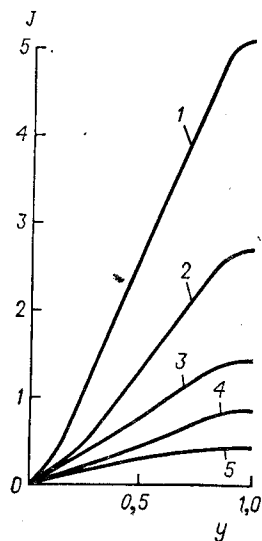


Рис. 4.21. Зависимость значения интеграла  $J$  в уравнении (4.133) от параметра  $B=2V_y D'/(VR^2)$  и относительной глубины отработки зерна цилиндрической формы: значения  $B$ : 1—0,05; 2—0,10; 3—2,0; 4—0,4; 5— $\infty$ .

менения в промышленной практике (за исключением некоторых случаев ионообменной технологии). Основной причиной этого является быстрое использование адсорбционной емкости низких слоев и невозможность создания устойчивого гидродинамического режима псевдооживления достаточно высоких слоев. Однако исследования адсорбции в периодически действующих аппаратах с псевдооживленным слоем позволяют выяснить принципиальную возможность проведения процесса в данной системе адсорбтив—адсорбент и изучить его кинетику. При этом можно оценить порядок величин коэффициентов массообмена, а также установить границы лимитирующего диффузионного сопротивления в зависимости от степени отработки слоя и гидродинамической обстановки в нем. Эти результаты могут быть использованы и в случае изучения массообмена при адсорбции в непрерывнодействующих аппаратах с псевдооживленным слоем.

**Непрерывный процесс.** При непрерывном проведении процесса в аппарате с псевдооживленным слоем интенсивное перемешивание частиц приводит к значительной неравномерности времени пребывания отдель-

ных частиц в слое. Вследствие этого в слое и на выгрузке из него частицы адсорбента будут отработаны в различной степени. Эффективность поглощения вещества всем слоем при непрерывном процессе будет величиной постоянной, определяемой суммарной скоростью поглощения всеми работающими зернами адсорбента. Поэтому при постоянной скорости подвода вещества по высоте слоя устанавливается определенный стационарный профиль распределения концентраций.

Значительная неравномерность отработки частиц приведет к тому, что в слое одновременно будут находиться как свежие частицы, для которых лимитирующей стадией может быть внешний перенос, так и в значительной степени отработанные, для которых

лимитировать процесс будет внутренний перенос. Для зерен с промежуточной степенью насыщения скорость процесса будет определяться и тем и другим. Для слоя в целом характер определяющей стадии и величины  $\beta_0$  будут зависеть от распределения частиц по степени отработки.

**Одноступенчатый адсорбер.** В адсорберах как непрерывного, так и периодического действия массообмен практически заканчивается на относительно небольшой высоте псевдооживленного слоя  $H_a$ . Выше этой зоны и на выходе из слоя концентрация вещества в газовом потоке практически равновесна со средней степенью отработки адсорбента в слое. При известной изотерме адсорбции и  $H_a < H$  расчет аппарата может быть проведен по уравнению материального баланса [24]:

$$V [c_0 - c(a)] = L (a - a_n) \quad (4.134)$$

где  $L$  — объемный расход адсорбента.

При сравнительно высоких средних значениях степени насыщения слоя скорость процесса массопередачи невелика и процесс адсорбции будет протекать по всей высоте слоя. В этом случае выходная концентрация не будет равновесной со средней степенью насыщения слоя и расчет процесса массообмена необходимо проводить по кинетическим соотношениям при известных значениях коэффициента массообмена  $\beta_0$ .

Экспериментальное определение численных значений  $\beta_0$  в адсорберах непрерывного действия, как и при работе в периодическом режиме, затруднительно. Уравнение материального баланса для элемента высоты слоя может быть записано в виде:

$$V dc = \beta_0 L [c - c^*(a)] dh \quad (4.135)$$

Поскольку величина  $c(a)$  постоянна по высоте, в результате интегрирования получим:

$$\beta_0 = \frac{V}{Lh} \ln \frac{c_0 - c^*(a)}{c_k - c^*(a)} \quad (4.136)$$

Здесь  $V$  и  $L$  — объемные расходы газа и адсорбента;  $a$  — средняя по слою величина адсорбции.

Очевидно, что определение  $\beta_0$  по соотношению (4.134) справедливо при условии  $H < H_a$ , т. е. когда разность между выходной и равновесной концентрацией можно надежно измерить.

Численные значения коэффициентов массообмена при адсорбции в односекционном адсорбере непрерывного действия с псевдооживленным слоем получены в работе [26]. Отмечено, что коэффициент массообмена значительно уменьшается с насыщением.

Рассмотрим аналитическое решение задачи процесса адсорбции в аппарате непрерывного действия с псевдооживленным слоем, выполненное для условий послойной отработки зерна [10].

Ранее было показано, что при полном перемешивании твердой фазы плотность распределения зерен адсорбента по времени пребывания описывается соотношением:

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) \quad (4.137)$$

где  $\bar{\tau}$  — среднее время пребывания материала.

Из принятой модели полного перемешивания твердой фазы следует экспоненциальный профиль концентрации адсорбтива в газе-носителе по высоте слоя, усреднение которого дает:

$$\bar{c} = \frac{c_0 - c_k}{\ln \frac{c_0}{c_k}} \quad (4.138)$$

где  $\bar{c}$  — средняя по высоте концентрация целевого компонента.

В любой момент времени материал в слое не весь является активным, т. е. способным поглощать адсорбтив. Согласно уравнению (4.137), балластная насыщенная доля  $V_{отр}$  равна:

$$V_{отр} = \int_{\tau_m}^{\infty} \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) d\tau = \exp\left(-\frac{\tau_m}{\bar{\tau}}\right)$$

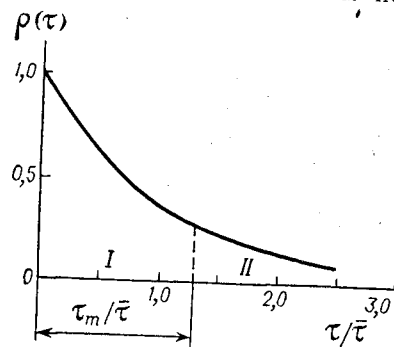
Активная доля (рис. 4.22)

$$V_{акт} = 1 - \exp\left(-\frac{\tau_m}{\bar{\tau}}\right)$$

Здесь  $\tau_m$  — время полной отработки зерна.

Следовательно, соотношение между отработанной и неотработанной частями слоя будет зависеть от  $\tau_m/\bar{\tau}$ . При  $\bar{\tau} \gg \tau_m$  — величина активной зоны мала (низкое значение  $V_{акт}$ , т. е. весь слой будет состоять из практически отработанных частиц), а коэффициент

Рис. 4.22. Плотность распределения частиц адсорбента по времени пребывания в однокамерном аппарате псевдооживленного слоя: I — активная доля адсорбента ( $V_{акт}$ ); II — отработанная доля адсорбента ( $V_{отр}$ ).



β<sub>0</sub> для всего слоя невелик и близок к его значению при насыщении, что приводит к низкой эффективности процесса. При  $\bar{\tau} \ll \tau_m$ ,  $V_{акт} \rightarrow 1$  степень насыщения зерен мала,  $\beta_0 \rightarrow \beta_1$  и сорбционная емкость используется незначительно.

Запишем количество целевого компонента  $dM$ , которое поглощается в единицу времени долей ненасыщенного сорбента сферической формы  $\rho(\tau)d\tau$ , пребывающей в слое интервал времени  $\tau - (\tau + d\tau)$ :

$$dM = \rho(\tau) d\tau \frac{V_{сл}}{\frac{4}{3}\pi R^3} 4\pi(R-x)^2 D' \bar{c} \frac{R}{(R-x)x} \quad (4.139)$$

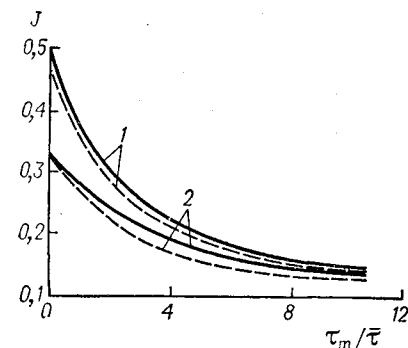
где  $V_{сл} = HS(1 - \varepsilon)$  — объем твердой фазы, находящейся в слое.

Заменив  $x/R$  на  $y$  и текущее время на относительную глубину отработки по уравнению (4.133), а также проведя некоторые упрощающие преобразования, после интегрирования уравнения (4.139) получим выражение для стационарного потока целевого компонента на слой псевдооживленного сорбента:

$$M = \frac{3aV_{сл}}{\bar{\tau}} \int_0^1 (1-y)^2 \exp\left[-\frac{\tau_m}{\bar{\tau}}(3y^2 - 2y^3)\right] dy \quad (4.140)$$

В выражении (4.140) учтено, что доля материала  $\exp(-\tau_m/\bar{\tau})$  является в слое балластной и не сорбирует вещество (интегрирование по времени ведется от 0 до  $\tau_m$  и по глубине отработки от 0 до  $R$ ).

Рис. 4.23. Значения определенных интегралов  $J$  в уравнениях (4.140) и (4.141) для потока адсорбтива на сорбент в непрерывнодействующем аппарате псевдооживленного слоя: 1 — зерна сферической формы; 2 — зерна цилиндрической формы. Сплошная линия — гиперболический и логарифмический стационарные профили соответственно в слоях из сферических и цилиндрических зерен; штриховая линия — то же, в предположении о линейном профиле в отработанной зоне.



Интеграл в уравнении (4.140) обозначим через  $J$ , а величину  $V_{сл}/\bar{\tau}$  заменим на объемный расход сорбента  $L$ . Тогда выражение (4.140) примет компактный вид:

$$M = 3aLJ$$

В этом уравнении  $J$  не определяется через элементарные функции и не сводится к табулированным интегралам. Однако табулирование не представляет трудностей ввиду наличия единственного параметра  $\tau_m/\bar{\tau} = A$ , от которого он зависит.

Вычисления  $J(A)$  проводятся графически. Результаты представлены на рис. 4.23.

В проектных задачах адсорбционной практики обычно заданы расход газа-носителя  $V$ , размер зерен сорбента  $R$ , начальная  $c_0$  и конечная  $c_k$  концентрации адсорбтива в газе. Эти величины позволяют по уравнению (4.138) определить  $\bar{c}$ , а также, зная  $a$  и  $D'$ , величину  $\tau_m$ .

Аналогичный анализ для сорбента цилиндрического зренения приводит к следующему выражению для стационарного потока целевого компонента на полностью перемешиваемый сорбент [10]:

$$M = 2aV_{ул} \int_0^1 (1-y) \exp\left[-3A \left\{ \frac{1}{2} + (1-y) \left[ \ln(1-y) + \frac{1}{2} \right] \right\}\right] dy \quad (4.141)$$

Интеграл в соотношении (4.141) также вычислялся графически. Его зависимость от единственного параметра  $A$  тоже представлена на рис. 4.23.

По мере уменьшения времени пребывания  $\tau$  зерен в слое средняя степень их отработки уменьшается, при этом порядок кривизны поверхности играет все меньшую роль и кривые 1 и 2 сближаются.

Распределение материала по степени отработки можно получить в пределах сделанных допущений через распределение по глубине относительной отработки, которая в свою очередь легко находится из уравнений (4.133) и (4.135), записанных в виде:

$$\rho(y) = \rho[\tau(y)] \left| \frac{\partial \tau}{\partial y} \right| \quad \text{при } y < 1$$

$$\int_{1-y}^{1+0} \rho(y) dy = \exp(-\tau_m/\bar{\tau}) \quad \text{и } \rho(y) = 0 \quad \text{при } y < 1$$

В заключение отметим, что рассмотренные задачи могут быть решены в линеаризованном приближении [9, 36], при этом вместо интегралов в выражениях, аналогичных (4.140) и (4.141), появляются интегралы, сводимые к табулированным функциям Лапласа.

Результаты соответствующих расчетов для сравнения показаны на рис. 4.23 (штриховые линии), откуда следует, что линеаризация концентрационных кривых для сферических и цилиндрических зерен приводит к несколько заниженным значениям степени отработки сорбента (максимально 16% для сферы и 10% для цилиндра).

При относительно малых концентрациях поглощаемого компонента и крупном зернении адсорбента ( $R > 10^{-3}$  м), когда  $\tau_m/\bar{\tau} > 4$ , для определения степени отработки адсорбента сферического зернения может быть использована следующая зависимость [36]:

$$\bar{y} = 2,65 (\bar{\tau}/\tau_m)^{0,5} [1 + 0,5 (\bar{\tau}/\tau_m) - 1,13 (\bar{\tau}/\tau_m)^{0,5}] \quad (4.142)$$

**Пример 4.2.** Рассчитать одноступенчатый адсорбер непрерывного действия с псевдооживленным слоем активного угля марки СКТ для поглощения паров бензола из паровоздушной смеси при следующих исходных данных:

Расход паровоздушной смеси $V$ , м <sup>3</sup> /с . . . . .	0,21
Концентрация бензола в паровоздушной смеси, кг/м <sup>3</sup> :	
на входе в слой $c_0$ . . . . .	$8,2 \cdot 10^{-3}$
на выходе из слоя $c_k$ . . . . .	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Расход адсорбента $L$ , м <sup>3</sup> /с . . . . .	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Среднее время пребывания адсорбента в слое (по экспериментальным данным) $\bar{\tau}$ , с . . . . .	1400
Диаметр частиц адсорбента $d$ , м . . . . .	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Плотность угля, кг/м <sup>3</sup> :	
кажущаяся $\rho_m$ . . . . .	670
насыпная $\rho_{нас}$ . . . . .	400
Коэффициент внутренней диффузии бензола $D'$ , м <sup>2</sup> /с . . . . .	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Температура, °С . . . . .	20

Изотерма адсорбции бензола на угле марки СКТ приведена на рис. 4.24.  
1. Диаметр аппарата находим по уравнению расхода, причем скорость газового потока определяем из  $Re$  в зависимости от  $Ag$  и порозности слоя, принимаемой равной  $\varepsilon = 0,55$ :

$$Ag = \frac{d^3 \rho_m g}{v^2 \rho_r} = \frac{(1,9 \cdot 10^{-3})^3 670 \cdot 9,81}{(1,5 \cdot 10^{-5})^2 1,2} = 1,87 \cdot 10^5$$

$$Re = \frac{Ag \varepsilon^{4,75}}{18 + 0,61 \sqrt{Ag \varepsilon^{4,75}}} = \frac{1,87 \cdot 10^5 \cdot 0,55^{4,75}}{18 + 0,61 \sqrt{1,87 \cdot 10^5 \cdot 0,55^{4,75}}} = 134$$

$$w = \frac{Re v}{d} = \frac{134 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}}{1,9 \cdot 10^{-3}} = 1,06 \text{ м/с}$$

Таким образом

$$D_{app} = \sqrt{\frac{V}{0,785 w}} = \sqrt{\frac{0,21}{0,785 \cdot 1,06}} = 0,5 \text{ м}$$

2. Высота слоя:

$$H_0 = \frac{V_{сл} \rho_m}{\rho_{нас} \cdot 0,785 D_{app}^2} = \frac{1,16 \cdot 10^{-2} \cdot 670}{400 \cdot 0,785 \cdot 0,5^2} = 0,1 \text{ м}$$

где

$$V_{сл} = \bar{\tau} L = 1400 \cdot 8,3 \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$$

3. Рассчитываем время полной отработки зерна. Средняя концентрация бензола в слое:

$$\bar{c} = \frac{c_0 - c_k}{2,3 \lg(c_0/c_k)} = \frac{(8,2 - 1,9) \cdot 10^{-3}}{2,3 \lg(8,2/1,9)} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$$

Равновесную величину адсорбции при  $\bar{c} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  определим по изо-

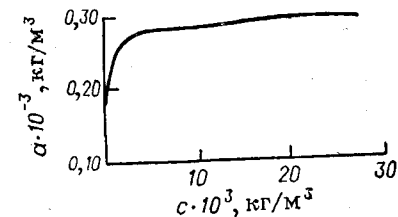


Рис. 4.24. Изотерма адсорбции бензола на активном угле марки СКТ.

терме адсорбции (рис. 4.24):  $a^* = 265 \text{ кг/м}^3$ . Тогда время полной отработки зерна:

$$\tau_m = \frac{a^* R^2}{2D' \bar{c}} = \frac{265 (0,95 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-6} \cdot 4,35 \cdot 10^{-3}} = 12000 \text{ с}$$

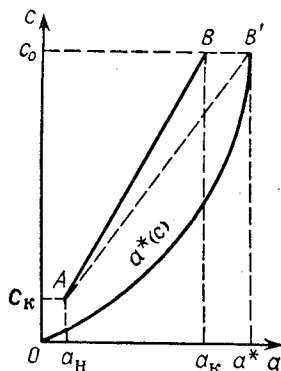
4. Находим среднюю степень отработки адсорбента на выходе из слоя. Так как  $\tau_m/\bar{\tau} = 12000/1400 > 4$ , то для расчета можно воспользоваться уравнением (4.142):

$$\bar{y} = 2,65 \sqrt{\frac{1400}{12000}} \left( 1 + 0,5 \frac{1400}{12000} - 1,13 \sqrt{\frac{1400}{12000}} \right) = 0,6$$

Многосекционный противоточный адсорбер. Расчет процесса адсорбции в многосекционном аппарате с псевдооживленным слоем, как и в случае движущегося плотного слоя,

может быть проведен с использованием общего уравнения массо-передачи [11, 22—24]. Он сводится к определению рабочего объема слоя адсорбента в аппарате, числа тарелок при заданной из технологических соображений высоте слоя (порядка 0,05—0,08 м) и количества поступающего адсорбента.

Очевидно, минимальное значение отношения  $L/V$ , которое определяет угол наклона рабочей линии процесса, будет соответствовать положению прямой  $AB'$  (рис. 4.25) [37]. В этом случае



$$\frac{L_{\text{мин}}}{V} = \frac{c_0 - c_k}{a^*(c_0) - a_n} \quad (4.143)$$

Тогда расход адсорбента будет равен  $L = (1,1 \div 1,3)L_{\text{мин}}$ . Рабочий объем адсорбента в аппарате может быть найден из соотношения:

$$V_{\text{сл}} = \frac{V}{\beta_0} \frac{c_0 - c_k}{\Delta \bar{c}} \quad (4.144)$$

Рис. 4.25. Равновесная ( $OB'$ ) и рабочая ( $AB$ ) линии для процесса адсорбции.

где  $V/\beta_0 = V_a$  — объем слоя, эквивалентный одной единице переноса.

Этот метод может быть применен и для расчета десорбционной части аппарата. Необходимый для расчета коэффициент мас-

сопереноса может быть определен из следующих уравнений [38—40]:

$$K_{i_d} = 1,55 \cdot 10^2 \left( \frac{Ld}{\epsilon D^*} \right)^{0,75} \left( \frac{c^*(\bar{a})}{c_0} \right)^{0,35} \beta (BT^2)^{-1,3} \left( \frac{H}{d} \right)^{-1,25} \quad (4.145)$$

$$K_{i_d} = 4 \left( \frac{Ld}{\epsilon D^*} \right)^{0,7} \left( \frac{c^*(\bar{a})}{c_0} \right)^{0,35} \left( \frac{BT^2}{\beta^2} \right)^{-1,1} \quad (4.146)$$

где  $K_{i_d} = \beta_0 d / D_a$ .

Уравнение (4.145) получено для систем активные угли марок АГ-3, СКТ-Д, КАУ и АГК-1 зернением 0,35 мм — метиловый и этиловый спирты (при адсорбции их из смеси с воздухом), а уравнение (4.146) — при адсорбции из воздуха паров воды и  $CO_2$  цеолитами NaA, CaA и типа А в кобальтовой форме зернением 2—3 мм.

Из анализа этих уравнений следует, что средние коэффициенты массообмена практически не зависят от скорости газового потока, но на их величину влияет расход адсорбента и высота слоя на тарелке. Увеличение расхода и понижение высоты, т. е. уменьшение среднего времени пребывания адсорбента приводят к возрастанию  $\beta_0$ . Это можно объяснить преобладающим влиянием внутридиффузионного сопротивления, что совпадает с выводами, полученными другими исследователями [26].

Простая кинетика адсорбции при послышной отработке каждого зерна позволяет провести анализ работы многосекционного противоточного аппарата [41] на основе предположения о полном перемешивании твердой фазы в псевдооживленном слое на каждой секции. Это приводит к следующей плотности распределения сорбента по времени пребывания в объеме каждого псевдооживленного слоя:

$$\rho_i(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}_i} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}_i}\right) \quad (4.147)$$

где  $\bar{\tau}_i$  — среднее время пребывания материала в  $i$ -м слое.

Полученное выше соотношение (4.133) в случае начальной степени отработки  $y|_{\tau=0} = y_0$  будет иметь вид:

$$\tau = \frac{aR^2}{D^* \bar{c}} \left( \frac{y^2 - y_0^2}{2} - \frac{y^3 - y_0^3}{3} \right) \quad (4.148)$$

При этом полагалось, что квазистационарный профиль концентрации целевого компонента в отработанной зоне зерна, соответствующий средней концентрации у наружной границы  $\bar{c}$ , устанавливается мгновенно, т. е. формирование профиля в отработанной зоне происходит достаточно быстро по сравнению со средним временем пребывания сорбента в слое.

Соотношения (4.147) и (4.148) позволяют получить в явном виде распределение твердой фазы по относительной глубине ее отработки в первом по ходу адсорбента псевдооживленном слое. Для этого рассмотрим противоточный аппарат (рис. 4.26), на верхнюю тарелку которого подается чистый сорбент ( $y_0 = \gamma_0 = 0$ ). Средняя по высоте первого слоя концентрация целевого компонента определится аналогично (4.138):

$$\bar{c}_1 = \frac{c_1 - c_k}{\ln(c_1/c_k)}$$

Из совместного решения уравнения (4.147) и (4.148) при  $y_0 = 0$  для верхней секции получаем распределение по относительной глубине отработки сорбента на выходе из первого слоя:

$$\rho_1(y) = A_1 (y - y^2) \exp\left[-A_1 \left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right] \quad (4.149)$$

где

$$A_1 = \frac{aR^2}{D^* \bar{\tau}_1 (c_1 - c_k) / \ln(c_1/c_k)}$$

Качественно распределение сорбента по глубине отработки на выходе из первого слоя (на входе во второй слой) представлено на рис. 4.27.

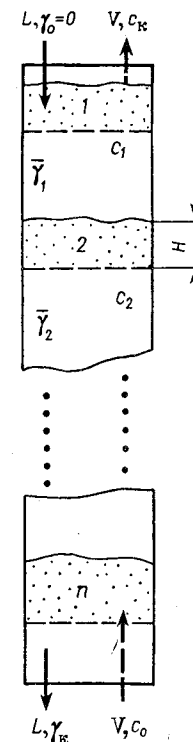


Рис. 4.26. Схема противоточного многосекционного аппарата с псевдооживленными слоями.

Некоторая доля  $X_1$  от общего расхода сорбента оказывается отработанной полностью ( $y = 1$ ) за конечное время  $\tau_{m1}$ :

$$X = \int_{1-0}^{1+0} \rho_1(y) dy = \exp(-\tau_{m1}/\bar{\tau}_1)$$

Подставив  $\tau_{m1}$  из соотношения (4.148) при  $y_0 = 0$  и  $y = 1$ , получим:

$$X_1 = \exp(-A_1/6) \quad (4.150)$$

Средняя степень отработки сферических зерен на выходе из слоя вычисляется следующим способом:

$$\bar{y} = \int_0^1 [1 - (1 - y^3)] \rho_1(y) dy + 1 \int_{1-0}^{1+0} \rho_1(y) dy$$

Для первого слоя после подстановки соотношений (4.149) и (4.150) это дает:

$$\bar{y}_1 = A_1 \int_0^1 [1 - (1 - y^3)] (y - y^2) \exp\left[-A_1 \left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right] dy + \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) = A_1 J_1(A_1) + \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) \quad (4.151)$$

Интеграл  $J_1(A_1)$  уравнения (4.151) не выражается через элементарные функции. По соотношению (4.151) можно рассчитывать односекционные аппараты с псевдоожженным слоем. В отличие от метода, изложенного ранее (см. стр. 200), здесь необходимо табулировать иной определенный интеграл.

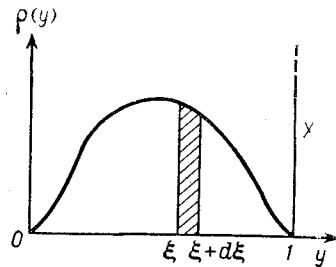


Рис. 4.27. Плотность распределения сорбента  $\rho(y)$  по относительной глубине отработки ( $y$ ) на выходе из псевдоожженного слоя.

Часто в адсорбционной технике расход, начальная и конечная концентрация для газовой фазы бывают заданы; расход твердой фазы выбирается в зависимости от желаемой средней степени отработки сорбента на выходе из аппарата  $\bar{y}_k$ . Если далее из независимых гидравлических соображений (отсутствие проскока газовых пузырей, застойных зон и т. д.) определить оптимальную высоту псевдоожженных слоев, то концентрация целевого компонента в газе-носителе под первым слоем  $c_0$  может быть получена из совместного решения уравнения материального баланса и соотношения (4.151)

$$\bar{y}_k \frac{c_1 - c_k}{c_0 - c_k} = A_1 J_1(A_1) + \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) \quad (4.152)$$

В следующий, второй слой сверху поступает материал, имеющий неравномерную глубину отработки согласно равенствам (4.149) и (4.150). Выделим элементарную долю  $\rho_1(\xi) d\xi$  общего расхода сорбента, поступающего во второй слой (рис. 4.27). Такая доля имеет начальную степень отработки  $\xi$  и в результате перемешивания во втором псевдоожженном слое «распределится» на выходе из него согласно уравнению (4.147). То же можно сказать и о любой другой доле материала, входящего во второй слой. Распределение сорбента по глубине отработки на выходе из второго слоя будет формироваться за счет суммирования распределений от каждой элементарной входящей доли расхода (при каждом текущем значении  $y$ ):

$$\rho_2(y) = \int_0^y \rho_1(\xi) d\xi A_2 (y - y^2) \exp\left[-A_2 \left(\frac{y^2 - \xi^2}{2} - \frac{y^3 - \xi^3}{3}\right)\right]$$

где

$$A_2 = aR^2 \ln(c_2/c_1) D/\bar{\tau}_2 (c_2 - c_1)$$

В данном случае второй сомножитель под знаком интеграла представляет собой распределение доли  $\rho_1(\xi) d\xi$  по глубине отработки при начальной отработке на входе во второй слой, равной  $\xi$ . Интегрирование ведется по  $y$ , так как порции входящего материала с начальной глубиной отработки  $\xi > y$  не могут внести вклада в долю материала с отработкой  $y$ .

Выполняя интегрирование с использованием соотношения (4.149) при замене в нем  $y$  на  $\xi$ , находим распределение на выходе из второго слоя:

$$\rho_2(y) = \frac{A_1 A_2}{A_1 - A_2} (y - y^2) \left\{ \exp\left[-A_2 \left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^2}{3}\right)\right] - \exp\left[-A_1 \left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right] \right\} \quad (4.153)$$

Полностью отработанный сорбент на выходе из второго слоя состоит из доли  $X_1$ , отработанной еще в предыдущем слое, и доли, которая обрабатывается собственно во втором слое  $X_2$ . Величина  $X_2$  может быть получена суммированием отработанных частей от каждого из элементарных распределений:

$$X_2 = \int_0^1 \rho_1(\xi) d\xi \exp\left(-\frac{\tau_{m2}}{\bar{\tau}_2}\right) = \frac{A_1}{A_1 - A_2} \left[ \exp\left(-\frac{A_2}{6}\right) - \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) \right] \quad (4.154)$$

Здесь  $\tau_{m2}$  получается из кинетического равенства (4.148) при  $y \rightarrow \xi$  и  $y = 1$ . Таким образом, уравнения (4.153), (4.154) и (4.150) описывают состояние материала на выходе из второго слоя.

Концентрация целевого компонента под вторым псевдоожженным слоем вновь находится из трансцендентного уравнения, получающегося при совместном рассмотрении балансового соотношения для второго слоя и средней степени отработки в этом слое, которая в свою очередь определяется интегрированием  $\rho_2(y)$  с весовым

множителем  $\gamma = 1 - (1 - y)^3$  и учетом обработанной доли материала  $X_1 + X_2$ :

$$\bar{y}_k \frac{c_2 - c_k}{c_0 - c_k} = \frac{A_1 A_2}{A_1 - A_2} [J_1(A_2) - J_1(A_1)] + \exp\left(\frac{A_1}{6}\right) + \frac{A_1}{A_1 - A_2} \left[ \exp\left(-\frac{A_2}{6}\right) - \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) \right] \quad (4.155)$$

где  $J_1(A_2)$  — тот же интеграл, что и в уравнении (4.154), но с другим значением параметра  $A_2$ .

Аналогичный анализ для третьего слоя приводит к следующим соотношениям:

$$\rho_3(y) = A_1 A_2 A_3 (y - y^2) \left\{ \frac{\exp\left[-A_3\left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right]}{(A_1 - A_3)(A_2 - A_3)} - \frac{\exp\left[-A_2\left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right]}{(A_1 - A_2)(A_2 - A_3)} + \frac{\exp\left[-A_1\left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right]}{(A_1 - A_2)(A_1 - A_3)} \right\}$$

$$\int_0^{1+0} \rho_3(y) dy = \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) + \frac{A_1}{A_1 - A_2} \left[ \exp\left(-\frac{A_2}{6}\right) - \exp\left(-\frac{A_1}{6}\right) \right] + A_1 A_2 \left[ \frac{\exp\left(-\frac{A_3}{6}\right)}{(A_1 - A_3)(A_2 - A_3)} - \frac{\exp\left(-\frac{A_2}{6}\right)}{(A_1 - A_2)(A_2 - A_3)} + \frac{\exp\left(-\frac{A_3}{6}\right)}{(A_1 - A_2)(A_1 - A_3)} \right]$$

$$\bar{y}_k \frac{c_3 - c_k}{c_0 - c_k} = A_1 A_2 A_3 \left[ \frac{J_1(A_3)}{(A_1 - A_3)(A_2 - A_3)} - \frac{J_1(A_2)}{(A_1 - A_2)(A_2 - A_3)} + \frac{J_1(A_1)}{(A_1 - A_2)(A_1 - A_3)} \right] + \int_0^{1+0} \rho_3(y) dy \quad (4.156)$$

Формулы для четвертого, пятого и других слоев получаются аналогично.

При переходе от одного слоя к другому структура формул во многом сохраняется. Это дает возможность иметь компактный общий вид этих соотношений для  $n$ -го слоя:

$$\rho_n(y) = (y - y^2) \prod_{i=1}^n A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} \exp\left[-A_j\left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3}\right)\right]}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)}$$

$$\int_0^{1+0} \rho_n(y) dy = \sum_{n+1}^n \left[ \prod_{i=1}^{n-1} A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-1} \exp(-A_j/6)}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} \right]$$

$$\bar{y}_k \frac{c_n - c_k}{c_0 - c_k} = \prod_{i=1}^n A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} J_1(A_j)}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} + \int_0^{1+0} \rho_n(y) dy \quad (4.157)$$

где

$$\prod_{i=1}^0 A_i = \prod_{k=1}^0 (A_k - A_j) = \prod_{p=n+1}^n (A_j - A_p) \equiv 1$$

Отработанная доля сорбента представлена здесь в виде, получаемом при суммировании отработанных долей во всех верхних слоях, предшествующих  $n$ -му. Однако можно дать более компактную формулу для вычисления отработанной доли сразу для  $n$ -го слоя. Действительно, из условий нормировки плотности распределения следует, что отработанная и неотработанная части материала в сумме должны давать единицу. Следовательно, имеем

$$\int_0^{1+0} \rho_n(y) dy = 1 - \int_0^1 \rho_n(y) dy = 1 - \prod_{i=1}^n A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-1} [1 - \exp(-A_j/6)]}{A_j \prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} \quad (4.158)$$

В соотношения (4.157) входит функция  $J_1(A)$ , которая в принципе может быть получена с любой точностью. Результат вычислений  $J_1(A)$  представлен на рис. 4.28, из которого следует, что при  $A \geq 60$  возможна простая степенная аппроксимация  $J_1(A) = 3,180 A^{-1,483}$ .

Аналогичные результаты получены и для сорбента цилиндрического зёрнения. Порядок анализа остается прежний. При рассмотрении послышной отработки зёрна ранее было получено уравнение (4.35), которое при начальной степени отработки  $y|_{\tau=0} = \xi$  имеет вид:

$$\tau = \frac{aR^2}{2D'\bar{c}} \left\{ (1-y)^2 \left[ \ln(1-y) - \frac{1}{2} \right] - (1-\xi)^2 \left[ \ln(1-\xi) - \frac{1}{2} \right] \right\} \quad (4.159)$$

Отсюда время полной отработки цилиндрического зёрна:

$$\tau_m = \frac{aR^2}{2D'\bar{c}} (1-\xi)^2 \left[ \ln(1-\xi) - \frac{1}{2} \right] \quad (4.160)$$

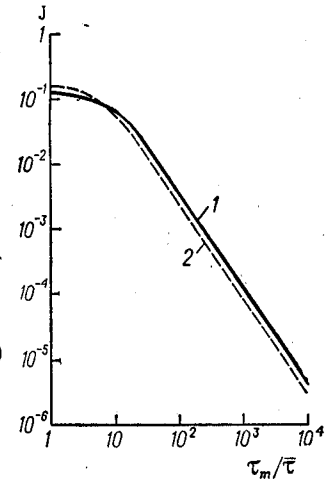


Рис. 4.28. Зависимость значений определенных интегралов  $J_1(A)$  в уравнении (4.157) и  $J_2(A)$  в уравнении (4.162) от параметра  $A = \tau_m / \bar{\tau}$ :  
1 — сферическое зёрно,  $J_1(A)$ ;  
2 — цилиндрическое зёрно  $J_2(A)$ .

Плотность распределения материала по относительной глубине отработки на выходе из  $n$ -го слоя:

$$\rho_n(y) = \prod_{i=1}^n A_i (1-y) [-\ln(1-y)] \times \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} \exp \left\{ \frac{A_j}{2} \left[ (1-y)^2 \left[ \ln(1-y) - \frac{1}{2} \right] + \frac{1}{2} \right] + (A_j/4) \right\}}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} \quad (4.161)$$

где параметр  $A$  имеет прежний вид.

Доля полностью отработанного сорбента и концентрация целевого компонента в газе-носителе под  $n$ -м слоем определяется формулами (4.157) с заменой цифры 6 на 4 под знаком экспоненты и функции  $J_1(A)$  на  $J_2(A)$ . Здесь

$$J_2(A) = \int_0^1 [1 - (1-y)^2] (1-y) [-\ln(1-y)] \times \exp \left\{ -\frac{A}{2} \left[ (1-y)^2 \left[ \ln(1-y) - \frac{1}{2} \right] + \frac{1}{2} \right] \right\} dy \quad (4.162)$$

Вид функции  $J_2(A)$  представлен на рис. 4.28, из которого также следует, что при  $A \geq 30$  возможна аппроксимация  $J_2(A) = 2,19 A^{-1,483}$ . При изменении геометрической формы зерен сорбента структура расчетных соотношений не изменяется, так как она является результатом последовательного взаимодействия распределений твердой фазы по глубине отработки.

Система (4.157) позволяет рассчитывать в пределах сделанных допущений многосекционные противоточные аппараты с любым числом псевдооживленных слоев и оптимизировать процесс адсорбции с использованием ЭВМ.

**Пример 4.3.** Рассчитать противоточный колонный адсорбер с псевдооживленными слоями адсорбента при следующих исходных данных:

Концентрация целевого компонента парогазовой смеси, кг/м <sup>3</sup> :	
начальная $c_0$ . . . . .	$5 \cdot 10^{-3}$
конечная $c_k$ . . . . .	$0,01 \cdot 10^{-3}$
Радиус зерна $R$ , м . . . . .	$2 \cdot 10^{-3}$
Статическая емкость сорбента $a$ , кг/м <sup>3</sup> . . . . .	250
Коэффициент диффузии $D'$ , м <sup>2</sup> /с . . . . .	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Плотность сорбента $\rho_m$ , кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1000
Порозность псевдооживленных слоев $\epsilon$ . . . . .	0,5
Расход газа-носителя $V$ , кг/(м <sup>2</sup> ·с) . . . . .	1,04
Принятая высота псевдооживленных слоев $H$ , м . . . . .	$50 \cdot 10^{-3}$

1. Зададимся средней конечной степенью отработки адсорбента  $\bar{\gamma}_k = 0,3$ , тогда из материального баланса для всего аппарата определим расход твердой фазы.

2. По уравнению (4.152) находим концентрацию под первым слоем  $c_1$ , из равенства (4.155) — концентрацию под вторым слоем [при этом величина  $A_1$  и  $J_1(A_1)$  известны из расчета первого слоя] и т. д.

В результате расчета оказалось, что четыре слоя заданной высоты при концентрации  $c_k = 0,01 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> могут обеспечить улавливание от несколько большей концентрации смеси, чем  $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>.

3. Для работы адсорбера с заданной начальной концентрацией необходимо изменить условия работы аппарата. Возможны два варианта: а) оставить высоты всех слоев прежними, тогда на выходе из аппарата концентрация целевого компонента будет  $< 0,01 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>; б) менять высоты всех слоев или только последнего до тех пор, пока выходная концентрация не станет равной принятой, т. е. пока концентрация  $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> не обратит в тождество уравнение для расчета четвертого слоя [система (4.157) при  $n = 4$ ].

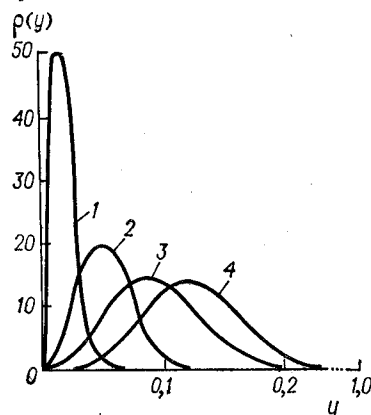


Рис. 4.29. Плотность распределения сорбента по относительной глубине отработки зерен на выходе каждого слоя: 1 —  $\gamma_1 = 0,0451$ ; 2 —  $\gamma_2 = 0,128$ ; 3 —  $\gamma_3 = 0,228$ ; 4 —  $\gamma_4 = 0,300$ . Высота первых трех слоев  $H = 0,05$  м, четвертого —  $0,025$  м. Цифры на кривых — порядковый номер слоя.

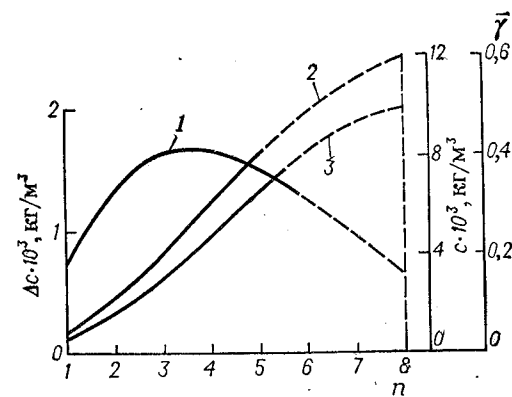


Рис. 4.30. Изменение разности концентраций в газе  $\Delta c$  в каждом слое (1), концентрации газа под слоем  $c_i$  (2) и средней степени отработки сорбента  $\bar{\gamma}$  на выходе из слоя (3) в зависимости от порядкового номера слоя  $n$ .

Сплошная линия — расчет; штриховая линия — экстраполяция на  $\bar{\gamma}_k = 0,6$  и  $c_0 = 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>.

Результаты расчета плотности распределения на выходе из каждого слоя приведены на рис. 4.29, причем четвертый слой рассчитан по второму варианту и его высота оказалась равной 25 мм.

4. Если увеличить исходную концентрацию парогазовой смеси, например до  $c_0 = 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>, и насыщать адсорбент, например до  $\bar{\gamma}_k = 0,6$ , при прочих прежних условиях, то расчет для первых четырех слоев остается тем же. Вычисления для пятого и последующих слоев увеличиваются по объему, требования к точности расчетов при этом возрастают и ручной счет становится затруднительным. На рис. 4.30 представлены результаты расчетов для пяти слоев.

Следует обратить внимание на два обстоятельства: во-первых, в многосекционном аппарате не все слои поглощают одинаковое количество компонента, а имеется некоторый максимум; во-вторых, можно оценить нужное число слоев экстраполяцией кривых на заданные значения  $\bar{\gamma}_k = 0,6$  и  $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. В данном примере экстраполяция дает число слоев около восьми.

Однокамерный адсорбер с перекрестным током. Такой случай может наблюдаться при невысоких слоях значительной длины, если места загрузки и выгрузки адсорбента расположены на противоположных концах слоя [21].



Примем, что слой адсорбента не перемещивается в горизонтальном направлении и движется с линейной скоростью, определяемой из соотношения:

$$v = \frac{L(1-\varepsilon)}{bH}$$

где  $b$  — ширина слоя;  $H$  — высота слоя.

Отсутствие перемешивания по длине слоя соответствует плотности распределения твердой фазы по времени пребывания в виде так называемой дельта-функции:

$$\rho(\tau) = \delta|l - v\tau|$$

где  $l$  — текущий размер в направлении перемещения сорбента;  $\delta$  — дельта-функция.

Предполагается, что перемешивание зерен сорбента по высоте слоя является полным. Это позволяет считать профиль концентраций целевого компонента в газе-носителе по высоте

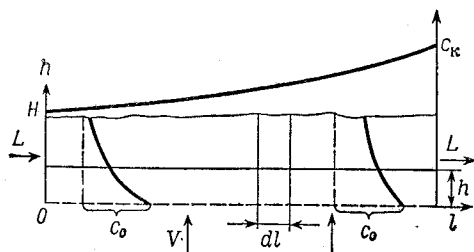


Рис. 4.31. Схема однокамерного аппарата с псевдооживленным слоем (перекрестный ток).

слоя экспоненциальным и среднее значение концентрации определять по логарифмическому закону. При этом концентрация адсорбтива в газе на выходе из слоя будет функцией  $l$ .  
Запишем балансовое и кинетическое соотношения применительно к элементу псевдооживленного слоя  $dl$  (рис. 4.31). Количество целевого компонента, поступающего в единицу времени на твердые сферические частицы в предположении их послойной отработки можно записать в виде произведения суммарной поверхности фронта сорбции внутри частиц в объеме  $H dl$ , коэффициента диффузии  $D'$  через насыщенный слой отработанной зоны, средней концентрации адсорбтива в газовой фазе в пределах рассматриваемого элемента и градиента  $u$  поверхности фронта сорбции:

$$dM = 4\pi(R-x)^2 NbH dl D' \bar{c} \frac{R}{x(R-x)}$$

Этот поток приводит к изменению положения фронта сорбции внутри зерен:  $4\pi(R-x)^2 \frac{dx}{d\tau} aNbH dl$ . Приравнявая, упрощая и переходя от  $x$  к  $y$  и от  $\tau$  к  $l$ , согласно очевидному соотношению  $dy/d\tau = v dy/dl$ , получаем:

$$\frac{\bar{c} D'}{aR^2} = y(1-y) \frac{dy}{dl} v \quad (4.163)$$

Запишем независимое равенство для количества целевого компонента, отданного газом при прохождении элемента  $b dl$ , и коли-

чества, пошедшего на изменение степени отработки зерен при прохождении твердой фазой этого элемента:  $Vb dl(c_0 - c) = La dy$  или при переходе от  $y$  к  $l$ :

$$Vb(c_0 - c) = 3La(1-y)^2 \frac{dy}{dl} \quad (4.164)$$

Совместное рассмотрение уравнений (4.163) и (4.164) приводит после использования выражения (4.130) к соотношениям, связывающим концентрацию целевого компонента в газе на выходе из слоя  $c$ , относительную глубину отработки сорбента  $y$  и текущую координату  $l$  в аппарате псевдооживленного слоя:

$$c = c_0 \exp \left[ -\frac{3HD'(1-\varepsilon)}{VR^2} \frac{1-y}{y} \right] \quad (4.165)$$

$$l = \frac{3aV_{уд}}{Vc_0} \int_0^y \frac{(1-y)^2 dy}{1 - \exp \left[ \frac{3HD'(1-\varepsilon)}{VR^2} \frac{1-y}{y} \right]} \quad (4.166)$$

Для нахождения значений интеграла в выражении (4.166) используется рис. 4.19 при соответствующем значении параметра  $3HD'(1-\varepsilon)/(VR^2)$ .

На основе соотношений (4.165) и (4.166) можно получить профили глубины отработки зерен сорбента и концентрации адсорбтива в входящем газе-носителе в зависимости от координаты  $l$ .

Аналогичный анализ сорбента цилиндрического зёрнения приводит к следующим равенствам:

$$c = c_0 \exp \left[ \frac{2D'H(1-\varepsilon)}{VR^2 \ln(1-y)} \right] \quad (4.167)$$

$$l = \frac{2aV_{уд}}{Vc_0} \int_0^y \frac{(1-y) dy}{1 - \exp \left[ \frac{2D'H(1-\varepsilon)}{VR^2 \ln(1-y)} \right]} \quad (4.168)$$

Значения интеграла в выражении (4.168) находят из рис. 4.21 по параметру  $2D'H(1-\varepsilon)/(VR^2)$ .

Напомним, что зависимости (4.165)–(4.168) получены для постоянной концентрации компонента  $u$  наружной границы сорбента ( $c_0$ ).

#### 4.6. КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В литературе [11, 24, 35] достаточно подробно рассмотрены как конструкции адсорберов, так и технологические схемы процесса, поэтому в данном разделе будут приведены лишь некоторые из них.

Аппарат с движущимся слоем адсорбента изображен на рис. 4.32. Газовый или паровой поток движется через опускающийся плотный слой адсорбента. При этом наряду с непрерывностью процесса высокотемпературная десорбция одних компонен-

тов совмещается с вытеснительной десорбцией других. Регенерированный адсорбент поступает в верхнюю часть аппарата и в плотном слое проходит холодильник 1 и далее через верхнюю распределительную тарелку 2 направляется в адсорбционную зону I, где и происходит поглощение компонентов из смеси, подаваемой под

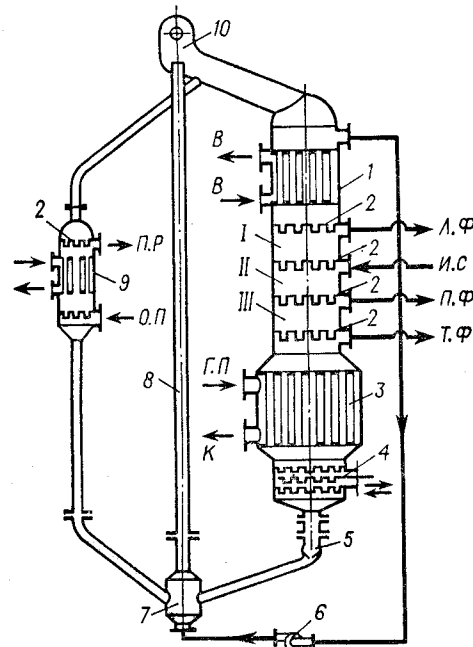


Рис. 4.32. Схема адсорбционной установки с движущимся слоем:

I — адсорбционная зона; II — ректификационная зона; III — десорбционная зона; 1 — холодильник; 2 — распределительные тарелки; 3 — десорбер; 4 — питающая тарелка; 5 — регулятор; 6 — вентилятор; 7 — сборник; 8 — линия пневмотранспорта; 9 — реактиватор; 10 — бункер. Л. Ф. — легкая фракция; И. С. — исходная смесь; П. Ф. — промежуточная фракция; Т. Ф. — тяжелая фракция; П. Р. — продукты реактивации и пар; О. П. — острый пар; В. — вода; Г. П. — греющий пар; К. — конденсат.

вторую распределительную тарелку. Непоглощенная легкая фракция выводится из-под первой тарелки, а отработанный адсорбент направляется в зону ректификации II, куда снизу поступают продукты, десорбированные в зоне III, и вытесняют более летучие компоненты из адсорбента. Десорбция осуществляется водяным паром, подаваемым в межтрубное пространство десорбера 3. Из-под четвертой тарелки выводится тяжелая фракция, а из-под третьей — промежуточная. После десорбера адсорбент через питающую тарелку 4 и регулятор расхода 5 поступает в сборник 7 и

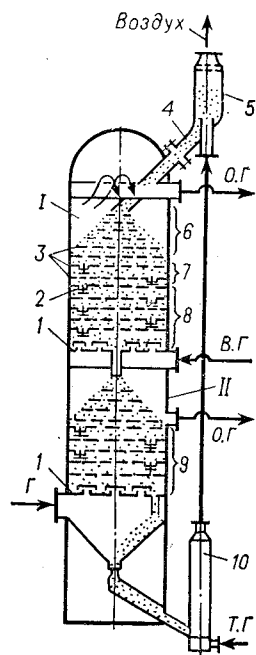


Рис. 4.33. Схема адсорбера с псевдооживленным слоем для осушки газа силикагелем:

I — адсорбер; II — десорбер; 1 — колпачковые тарелки; 2 — переток; 3 — ситчатые тарелки; 4 — труба для подачи силикагеля; 5 — сепаратор; 6 — распределительные тарелки; 7 — теплообменные тарелки; 8 — адсорбционные тарелки; 9 — регенерационные тарелки; 10 — сборник. О. Г. — осушенный газ; В. Г. — влажный газ; Т. Г. — транспортирующий газ; Г. — регенерирующий газ.

по линии пневмотранспорта 8 подается в верхнюю часть аппарата. Во избежание накопления труднодесорбируемых веществ в адсорбенте и снижения его активности из-за неполной регенерации адсорбента в десорбере некоторую часть адсорбента направляют в реактиватор 9, в котором регенерация адсорбента производится при более высокой температуре.

Адсорбционные установки с движущимся плотным слоем применяют, например, при извлечении этилена из смеси его с водородом и метаном, для разделения попутного нефтяного газа с целью извлечения пропана, бутана и бензинов.

Следует отметить, что устойчивая работа адсорберов с движущимся слоем адсорбента возможна лишь при условии строгого контроля гидравлического режима, так как даже небольшие отклонения от заданного режима, например нарушения в распределении потоков, приводят к изменению качества отводимых фракций. Кроме того, при использовании недостаточно прочных адсорбентов происходит их истирание при пневмотранспорте и возникает необходимость в тщательном улавливании пыли.

Адсорберы, в которых используется принцип псевдооживленного слоя, обычно являются многоступенчатыми противоточными аппаратами. Перемещение адсорбента с тарелки на тарелку достигается либо с помощью переточных устройств, либо применением тарелок провального типа. На рис. 4.33 приведена схема аппарата, предназначенного для осушки газа силикагелем. Аппарат состоит из тарелки колпачкового типа 1 на входе исходного влажного газа и семи ситчатых тарелок 3, из которых пять адсорбционных 8, а две (верхних) теплообменных 7, предназначенных для охлаждения силикагеля. Каждая тарелка имеет по четыре перетока 2 для перемещения силикагеля на нижележащую тарелку. Высота аппарата ~ 20 м, диаметр 3 м, масса силикагеля на тарелке ~ 200 кг, скорость газа в свободном сечении колонны ~ 1,5 м/с.

Регенерирующий горячий газ при температуре 250 °С вводится в низ десорбционной части, а отработанный газ выводится через штуцер, расположенный над тарелками 9. Выходящий из аппарата силикагель поступает в сборник 10, подхватывается потоком транспортирующего воздуха и подается в сепаратор 5, откуда по трубе 4 направляется в адсорбционную часть аппарата.

Надо отметить, что аппараты с псевдооживленными слоями адсорбента рекомендуются применять в тех случаях, когда адсорбенты имеют достаточную механическую прочность (во избежание больших потерь при истирании). Кроме того, эти аппараты могут работать лишь с адсорбентами достаточно крупного зёрнения, так как только тогда процесс может быть достаточно устойчив в гидродинамическом отношении.

В последнее время все большее применение получают микропористые адсорбенты, например цеолиты, обладающие достаточно большой активностью при малых концентрациях поглощаемого компонента в смесях. Из изложенного ранее следует, что процесс адсорбции, особенно при использовании микропористых адсорбен-

тов, определяется внутридиффузионным сопротивлением. Уменьшение этого сопротивления достигается ведением процесса на адсорбентах мелкой грануляции (микросферических адсорбентах), причем возрастание поверхности контакта фаз также приводит к значительному сокращению времени отработки зерна. Использование микросферических адсорбентов с размерами зерен  $(0,2 \div 0,5) \cdot 10^{-3}$  м вместо применяемых обычно  $(2 \div 4) \cdot 10^{-3}$  м требует соответствующего аппаратного оформления процесса, так как аппараты с псевдооживленными и тем более с движущимися слоями адсорбента нецелесообразны, поскольку с уменьшением диаметра зерна значительно снижаются допустимые скорости газового потока. Такие адсорбенты используются в недавно предложенном аппарате с центробежным разделением фаз [41, 42], схематично изображенном на рис. 4.34.

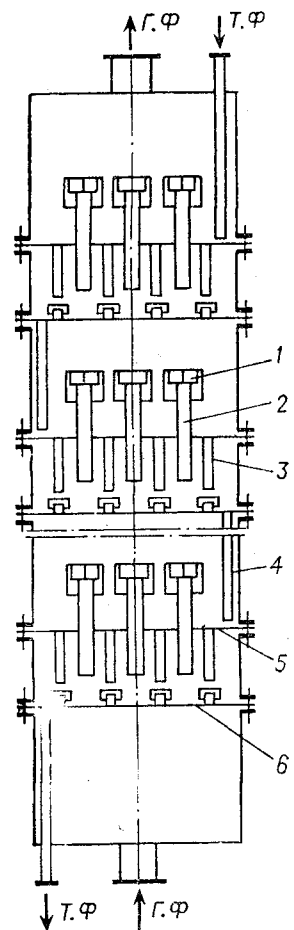


Рис. 4.34. Адсорбер с центробежным разделением фаз:  
1 — устройство для центробежного разделения фаз;  
2 — контактный патрубок;  
3, 4 — перетоки; 5 — сепарационная тарелка; 6 — колпачковая тарелка;  
Т. Ф. — твердая фаза; Г. Ф. — газовая фаза.

поперечному сечению аппарата. Нижние концы рециркуляционных трубок расположены над колпачками в зоне наименьшей скорости газового потока. Пройдя все ступени, поток газа

выводится сверху аппарата, адсорбент — из нижней его части.

Исследования показали, что аппарат может работать устойчиво при скоростях от 0,3 до 2 м/с без уноса. Степень аппарата обладает небольшим гидравлическим сопротивлением, а используемые микросферические адсорбенты (например, цеолит без связующего) устойчивы к истиранию.

Испытания опытно-промышленного аппарата (диаметр 0,5 м, число ступеней 5, число контактно-сепарирующих устройств на каждой тарелке 7) показали его работоспособность и высокую эффективность. Например, при адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите СаА (без связующего)  $d = (0,14 \div 0,25) \cdot 10^{-3}$  м оказалось, что каждая контактная ступень приближается к теоретической тарелке. Успешная работа такого адсорбера зависит от механической прочности микросферических адсорбентов.

Представляет интерес проведение процесса адсорбции в суспензии сорбента [43], что позволяет легко обеспечить непрерывный процесс. В качестве жидкости, используемой как носитель, могут быть выбраны толуол, декалин, ацетон и другие жидкие вещества, молекулы которых по размерам превышают размеры входных окон кристаллов цеолита. Таким образом осуществляется избирательная адсорбция, например  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ .

Исследования кинетики этого процесса показали, что при переходе от сухих адсорбентов к суспензиям наблюдается уменьшение скорости процесса адсорбции, хотя в целом процесс протекает достаточно быстро (приближение к равновесию достигается примерно за 10 мин). Уменьшение скорости процесса связано с наличием диффузионного сопротивления жидкости-носителя.

К достоинствам такого метода следует отнести приближение процесса адсорбции к изотермическим условиям, отсутствие истирания и потерь адсорбента. При использовании суспензий регенерацию цеолита можно проводить при более низких температурах, чем при обычной десорбции, что делает процесс более экономичным.

Следует также отметить тенденцию к применению «холодной» вытеснительной десорбции [44], особенно при рекуперации сероуглерода из вентиляционных выбросов на заводах искусственного волокна. Исследования в этом направлении продолжаются.

Дальнейшее развитие теории адсорбционных процессов должно идти по пути детального изучения физической модели процесса,

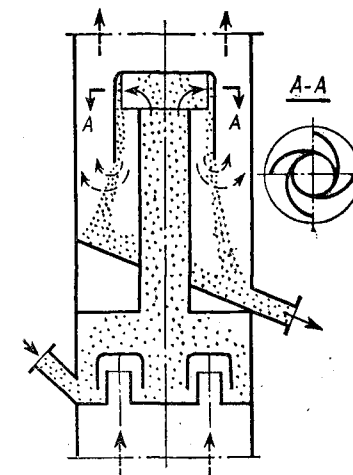


Рис. 4.35. Контактная ступень аппарата.

его кинетических закономерностей, разработки общих методов инженерного расчета адсорберов и десорберов.

Развитие аппаратных конструкций диктуется необходимостью создания агрегатов большой единичной мощности с автоматическим управлением.

Усилия исследователей должны быть направлены на разработку методов повышения интенсивности и экономичности процессов адсорбции и десорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. Т. 1. М., ИЛ, 1948. 781 с. — 2. Колюшкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник. Л., «Химия», 1972. 57 с. — 3. Дубинин М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. М., ВАХЗ, 1965. 71 с. — 4. Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В. Молекулярные сита и их применение. М., «Химия», 1964. 156 с. — 5. Астахов В. А., Дубинин М. М., Романков П. Г. ТОХТ, 1969, т. 3, № 2, с. 262—296. — 6. Дубинин М. М., Астахов В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 5—17. — 7. Астахов В. А., Дубинин М. М., Машерова Л. П., Романков П. Г. ТОХТ, 1972, т. 6, № 3, с. 373—381; № 5, с. 741—748. — 8. Романков П. Г. Новые исследования адсорбционных процессов. Международная летняя школа «Моделирование и оптимизация процессов массопередачи и химических реакторов». Варна, 1973. 29 с. — 9. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., Изд. АН СССР, 1962. 252 с. — 10. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ТОХТ, 1968, т. 2, № 3, с. 396—404.

11. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М., «Высшая школа», 1969. 414 с. — 12. Дубинин М. М., Чмутов К. В. Физико-химические основы противогазового дела. М., ВАХЗ, 1939. 294 с. — 13. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. 136 с. — 14. Колин В. Л. Автореф. докт. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974. — 15. Рамова М. М. Автореф. канд. дисс. Грозный, 1974. — 16. Лезин Ю. С., Дубинин М. М. ДАН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 382—384. — 17. Тодес О. М., Биксон Я. М. ДАН СССР, 1950, т. 75, № 5, с. 725—730. — 18. Себалло А. А., Баранов Е. И., Лезин Ю. С. и др. Кинетика и динамика физической адсорбции. Труды III Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 124—135. — 19. Angelino H., Gilbert H., Garby H. Цит по [8]. — 20. Тодес О. М. Кинетика и динамика физической адсорбции. Труды III Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., «Наука», 1973, с. 90—103.

21. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ТОХТ, 1968, т. 2, № 4, с. 541—550. — 22. Esayan M. Rev. chim. București, 1956, v. 7, № 4, p. 198—202. — 23. Kachanek S., Valtýř J. Chem. zvesti, 1963, v. 17, № 10—11, p. 709—713. — 24. Романков П. Г., Лепилин В. Н. Непрерывная адсорбция паров и газов. Л., «Химия», 1968. 228 с. — 25. Афанасьев Ю. М. Автореф. канд. дисс. М., МХТИ им. Менделеева, 1967. — 26. Плановский А. Н., Власенков Л. А. Хим. технол. топлив и масел, 1958, № 9, с. 7—13. — 27. Markussen L. Chem. Eng. Sci., 1970, v. 25, p. 1487—1499. — 28. Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Львов, Изд. Львовского университета, 1970. 186 с. — 29. Тенсаев Н. А., Майков Б. П., Голтакова Н. М. ТОХТ, 1974, т. 8, № 5, с. 774—778. — 30. Тодес О. М., Лезин Ю. С. ЖФХ, 1966, т. 40, № 5, с. 1034—1040.

31. Лезин Ю. С. ЖФХ, 1966, т. 40, № 10, с. 2454—2457. — 32. Лепилин В. Н. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1952. — 33. Романков П. Г., Лепилин В. Н., Немет Е. С. Хим. наука и пром., 1956, № 3, с. 317—324. — 34. Richardson J. F., Szekely Y. Trans. Instn. Chem. Engrs, 1961, v. 39, № 3, p. 212. — 35. Фролов В. Ф. Автореф. докт. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974. — 36. Астахов В. А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1966. — 37. Лепилин В. Н.,

Рашковская Н. Б., Романков П. Г. ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2664—2671. — 38. Флокк В. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1963. — 39. Флокк В., Романков П. Г., Лепилин В. Н. ЖПХ, 1962, т. 35, № 10, с. 2240—2241. — 40. Козлова Т. И., Лепилин В. Н., Романков П. Г. ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1719—1723.

41. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ТОХТ, 1969, т. 3, № 4, с. 536—543. — 42. Лукин В. Д. Адсорбционные процессы в химической промышленности. Л., «Химия», 1973. 61 с. — 43. Себалло А. А., Плаченев Т. Г. ЖПХ, 1971, т. 44, № 1, с. 44—48. — 44. Астахов В. А., Романков П. Г., Лукин В. Д. и др. Авт. свид. 247227; Бюлл. изобрет., 1969, № 22.

### 5.1. РАВНОВЕСИЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА С ВЛАЖНЫМ ВОЗДУХОМ

В промышленности, в том числе и в химической, процессу сушки подвергаются разнообразные по свойствам материалы. В сушильной технике влажные материалы принято разделять на три группы: капиллярно-пористые, коллоидные и коллоидные капиллярно-пористые тела.

Капиллярно-пористые материалы при удалении из них влаги практически не деформируются (кристаллические соли, древесные и искусственные угли и др.). Коллоидные вещества при сушке значительно уменьшают свои размеры, оставаясь эластичными (большинство продуктов пищевой промышленности). Капиллярно-пористые коллоидные вещества обладают промежуточными свойствами.

Четкое разграничение между этими группами провести трудно, поскольку не существует абсолютно жестких и идеально эластичных материалов, и в этом смысле все реальные вещества по существу относятся к третьей группе. Однако приведенное относительно разграничение оказывается удобным, так как в химической технологии многие материалы, подлежащие сушке, можно отнести к первой группе. При анализе процесса сушки таких веществ можно пренебречь изменением размеров тела.

Процесс удаления влаги из влажного материала сопровождается нарушением связи ее со скелетом вещества, на что затрачивается некоторая энергия. Построена классификация различных форм связи влаги с твердым веществом по величине энергии таких связей, согласно которой существуют связи трех видов [1]: химическая, физико-химическая и физико-механическая. Химически связанная влага удерживается веществом посредством ионных или молекулярных связей наиболее прочно и не удаляется из влажных тел при нагревании до 100—120 °С. Количество химически связанной влаги определяется стехиометрическим соотношением, а ее удаление в большинстве случаев обуславливает изменение химического состава вещества, что выходит за рамки обычного процесса промышленной сушки влажных материалов. В дальнейшем процесс удаления химически связанной влаги здесь не рассматривается.

Физико-химически связанная влага для капиллярно-пористых материалов — это влага, удерживаемая на внутренней поверхности пор адсорбционными силами. В отличие от химически связанной, количество адсорбционной влаги для одного и того же материала может быть существенно различным в зависимости от внешних условий — температуры и влажности окружающей среды.

Наибольшую энергию связи имеет первый мономолекулярный слой адсорбированной влаги (см. гл. 4), а последний слой обладает наименьшим значением этой энергии связи.

При радиусах капилляров  $r < 10^{-7}$  м процесс полимолекулярной адсорбции может приводить к смыканию адсорбционных слоев, образующихся на противоположных стенках капилляра, и заполнению сплошной жидкой фазой всего объема капилляра.

Под физико-химически связанной влагой понимают жидкость, которая находится в крупных капиллярах, а также влагу смачивания, которую принимает тело при непосредственном контакте со свободной жидкостью. Физико-механическая влага удерживается в капиллярах избыточным капиллярным давлением, вызываемым силами поверхностного натяжения.

Основная масса капиллярной влаги не связана с телом физико-химическими силами, поэтому удаление ее в процессе термической сушки требует затрат энергии, равных теплоте парообразования жидкости.

Макрокапилляры заполняются жидкой фазой только при непосредственном контакте с жидкостью. При этом происходит также смачивание наружной поверхности материала жидкой пленкой. На способность пленки удерживаться на материале поверхностными силами гидрофильного вещества в значительной степени влияет сила тяжести. Обычно количество влаги, удерживаемое телом в виде наружной пленки, мало по сравнению с количеством влаги, находящейся внутри капиллярно-пористой структуры материала.

Характер и энергия связи вещества с молекулами влаги определяет общее количество влаги, которое способно удерживать то или иное вещество при равновесии его с окружающей средой. Величина равновесного влагосодержания тем выше, чем больше влаги содержится в окружающем воздухе и чем ниже температура системы. Обычно данные по равновесному содержанию влаги в воздухе и влажном теле принято изображать графически в виде зависимости равновесного влагосодержания  $u^*$  от температуры и относительной влажности воздуха  $\phi$ . Пример типичной равновесной кривой представлен на рис. 5.1. Влагосодержание, которое

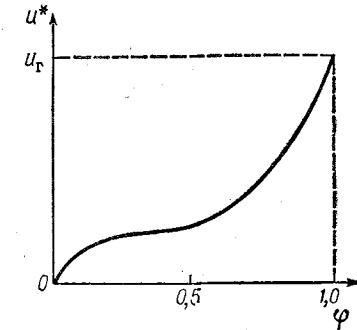


Рис. 5.1. Зависимость равновесного влагосодержания капиллярно-пористого материала от относительной влажности воздуха (изотерма сорбции)

вещество имеет при равновесии с полностью насыщенным воздухом ( $\varphi = 1$ ), называют гигроскопическим ( $u_r$ ). Сверх этого влаго-содержания тело может присоединить влагу только при непосредственном контакте с жидкой фазой.

Конкретный характер равновесной зависимости (изотермы сорбции) и величина гигроскопического влагосодержания в значительной степени зависят от вида распределения пор тела по размерам. Чем мельче поры, тем больше их суммарная внутренняя поверхность и тем большее количество молекулярной влаги может быть адсорбировано телом. Большое количество микропор ( $r < < 10^{-7}$  м) приводит к удержанию значительного количества капиллярно-конденсированной влаги.

В настоящее время теоретически получить уравнение изотермы сорбции для большинства реальных материалов, подвергающихся промышленной сушке, не удается. Исключение составляют лишь некоторые адсорбенты (см. гл. 4). Наиболее надежным способом получения зависимости равновесного влагосодержания материала от температуры и относительной влажности окружающей среды являются экспериментальные измерения. Изотермы сорбции служат для определения минимального влагосодержания, которое может быть достигнуто асимптотически в процессе сушки того или иного материала воздухом определенных параметров.

Практически при любом способе сушки влажный материал находится в контакте с окружающей средой, которая выполняет роль субстанции, эвакуирующей пары влаги, выделяемые сохнущим материалом. При конвективной сушке внешняя среда является также теплоносителем, от которого влажный материал получает тепло. Наиболее распространенными сушильными агентами являются воздух, продукты сгорания того или иного топлива.

В процессе взаимодействия с влажным материалом сушильный агент принимает в себя удаляющуюся из материала влагу и за счет этого увеличивает свое влагосодержание. Значения параметров паровоздушной смеси и взаимосвязь этих параметров могут быть определены с помощью известной диаграммы Рамзина.

## 5.2. ВНЕШНИЙ ТЕПЛО- И МАССОБМЕН

В процессе термической сушки существенным является изменение концентрации паров влаги в пограничном слое и изменение температуры сушильного агента около поверхности материала. Разность концентраций создает поток пара от поверхности, а разность температур между основной массой потока сушильного агента и материалом обеспечивает подвод тепла к влажному телу.

Анализ взаимосвязанных процессов переноса в наиболее общем виде осуществляется методами термодинамики необратимых процессов, в основе которой лежат следующие постулаты [2, 3].

1. Система находится в состоянии, отличном от равновесного, но это отклонение не слишком значительное.

2. Скорость возрастания энтропии системы  $dS/d\tau$ , умноженная на абсолютную температуру, определяется как сумма произведений потока  $j_i$  на движущую силу  $X_i$ , вызывающую этот поток:

$$T \frac{dS}{d\tau} = \sum_i j_i X_i \quad (5.1)$$

Соотношение (5.1) является основой для определения движущих сил процессов переноса.

3. Система уравнений взаимосвязанного переноса линейна. Каждый из потоков количества движения  $j_1$ , вещества  $j_2$  и энергии  $j_3$  зависит от трех движущих сил и матрицы коэффициентов переноса  $L_{ik}$ :

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 \\ j_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 \\ j_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

Согласно системе (5.2), перенос, например, массы целевого компонента происходит под действием не только основной причины — градиента концентрации этого компонента, но и за счет иных независимых причин — градиентов температуры и давления. Общий поток массы складывается, таким образом, из трех слагаемых, каждое из которых обусловлено наличием градиента соответствующего потенциала переноса. Аналогично, общий поток тепла вызывается не только градиентом температуры, но также градиентами концентрации целевого компонента и общего давления.

4. Выполняется соотношение взаимности кинетических коэффициентов переноса, которое для наиболее простых молекулярных процессов переноса является следствием их микроскопической обратимости. Для системы линейных уравнений (5.2) соотношение взаимности означает равенство кинетических коэффициентов, имеющих одинаковые индексы, независимо от их порядка:  $L_{ik} = = L_{ki}$ . Это соответствует симметрии между влиянием, например, силы, вызывающей диффузионный перенос, на величину теплового потока и влиянием силы, вызывающей перенос тепла, на величину диффузионного потока.

Анализ системы уравнений переноса на основе общих положений термодинамики необратимых процессов в самой общей форме показывает, что молекулярный перенос вещества (целевого компонента), т. е. диффузия массы (массопроводность), и тепла (теплопроводность) вызывает движение среды. Следовательно, наличие градиентов концентрации и температуры оказывает влияние не только на процессы тепло- и массообмена, но влияет также и на гидродинамическую обстановку в системе, в частности на структуру пограничного слоя вблизи поверхности влажного тела.

Аналитическое рассмотрение задачи тепло- и массообмена в процессах сушки на основе соотношений термодинамики необратимых процессов с учетом взаимного влияния многочисленных определяющих факторов в настоящее время затруд-

нительно ввиду сложности определения кинетических коэффициентов вязкого переноса и движущих сил реального процесса [4].

В теории сушки при анализе внешнего тепло- и массообмена рассматривается система дифференциальных уравнений движения вязкой жидкости (1.1), (1.3), конвективной диффузии (1.22) и уравнения, описывающего поле температуры в движущейся среде (1.27). В этой системе взаимное влияние процессов переноса импульса, массы и тепла учитывается не отдельными симметричными слагаемыми, как в уравнениях (5.2), а лишь зависимостью кинетических коэффициентов от потенциалов переноса, на-

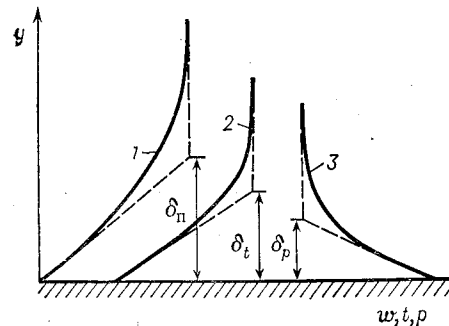


Рис. 5.2. Распределение скорости (1), температуры (2) и парциального давления паров (3) в пограничном слое около влажной поверхности.

пример коэффициентов вязкого трения и диффузии — от температуры и концентрации. Современные методы решения систем уравнений в частных производных второго порядка не позволяют проанализировать систему (1.1), (1.3), (1.22) и (1.27) в общем виде даже в рамках упрощений, принятых для пограничного слоя.

Непосредственные прецизионные измерения [5] показали, что около влажной поверхности материала формируются три пограничных слоя различной толщины: гидродинамический, тепловой и концентрационный. В общем случае подобие полей скорости, температуры теплоносителя и его влагосодержания вблизи влажной поверхности сохнущего материала отсутствует (рис. 5.2). Оказалось, что условная толщина концентрационного пограничного слоя меньше, чем толщина теплового слоя примерно на 20—25% при средней относительной влажности сушильного агента  $\varphi = 40 \div 60\%$ . По мере увеличения влажности газа толщина диффузионного пограничного слоя приближается к толщине теплового слоя. При анализе внешнего тепло- и массообмена используются приближенные методы, основанные на экспериментальных данных.

Из системы дифференциальных уравнений (1.1), (1.3), (1.22) и (1.27) и граничных условий выводятся критерии подобия, связь между которыми определяется из опытов. Так, путем обобщения опытных данных по теплообмену при вынужденном движении влажного воздуха относительно свободной поверхности жидкой капли получено следующее критериальное уравнение:

$$Nu_t = 2 + A Pr_t^{0,33} Re^n Gu^{m'} \quad (5.3)$$

где  $Nu_t = \alpha d / \lambda_t$  — тепловой критерий Нуссельта;  $Pr_t = \nu / a_t$  — тепловой критерий Прандтля;  $Gu = (T - T_{м/}) T_{м}$  — параметрический

критерий Гухмана;  $T$  — температура воздуха;  $T_{м}$  — температура мокрого термометра.

При  $Re > 200$  постоянным слагаемым в соотношении (5.3) можно пренебречь. Аналогично получены критериальные соотношения для массообменного критерия Нуссельта:

$$Nu = 2 + A' Pr^{0,33} Re^{n'} Gu^{m'} \quad (5.4)$$

Значения параметров уравнений (5.3) и (5.4) в зависимости от диапазона изменения критерия  $Re$  представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Re	A	n	m	A'	n'	m'
$1 - 2 \cdot 10^2$	1,07	0,48	0,175	0,83	0,53	0,135
$3,15 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^4$	0,51	0,61	0,175	0,49	0,61	0,135
$2,2 \cdot 10^4 - 3,15 \cdot 10^5$	0,027	0,90	0,175	0,025	0,90	0,135

Опыты показали, что обычно коэффициент теплоотдачи от потока теплоносителя к поверхности, с которой происходит испарение, приблизительно на 20—40% превышает значение коэффициента теплоотдачи к сухой поверхности при одинаковых условиях обтекания.

Максимальное различие  $\alpha_{вл}$  и  $\alpha_{сух}$  наблюдается при теплообмене с сухим воздухом, а практическое совпадение значений коэффициентов теплоотдачи имеет место для насыщенного воздуха. Увеличение коэффициента теплоотдачи при наличии испарения с теплопринимающей поверхности обычно объясняется возмущающим воздействием парового потока на пограничный слой.

Формулы (5.4) и (5.5), полученные для испарения жидкости с ее свободной поверхности, можно использовать для определения интенсивности тепло- и массообмена между сушильным агентом и твердым влажным материалом, наружная поверхность которого в процессе сушки находится во влажном состоянии. Испарение влаги происходит с наружной поверхности капиллярно-пористого материала с постоянной скоростью. Это наблюдается при больших величинах влагосодержания материала, когда количество влаги, непрерывно удаляемое с наружной поверхности, полностью компенсируется жидкостью, подходящей к паружной поверхности изнутри материала. Затем в процессе обезвоживания наступает такое состояние, при котором подвод жидкости из внутренних зон к наружной поверхности не успевает полностью компенсировать убыль влаги с внешней поверхности. Влага начинает превращаться в пар во внутренних зонах капиллярно-пористой структуры тела, а температура наружной поверхности повышается.

Коэффициенты тепло- и массоотдачи от поверхности изменяют свои значения, поскольку количество водяных паров, проходящих через наружную поверхность тела, уменьшается. По опытным

данным [6], изменение коэффициента теплоотдачи в зависимости от уменьшающегося влагосодержания тела можно учесть симплексом  $u/u_{кр}$ , где  $u_{кр}$  — критическое влагосодержание материала, при котором заканчивается период постоянной скорости сушки и поверхность материала перестает быть полностью смоченной.

Степень влияния отношения  $u/u_{кр}$  на величину  $Nu$  зависит от форм связи влаги с твердым скелетом материала и от внешней конфигурации тела. Количественные исследования зависимости коэффициентов теплоотдачи  $\alpha$  и массоотдачи  $\beta$  от влагосодержания материала осложнены тем, что реальные тела могут иметь неоднородную структуру и, следовательно, неравномерное влагосодержание отдельных участков наружной поверхности. Это приводит к неодинаковым значениям коэффициентов тепло- и массообмена по поверхности влажного тела.

### 5.3. ВНУТРЕННИЙ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС

#### Закономерности процессов переноса

Современная теория внутреннего тепло- и массопереноса развивается на основе понятия единого потенциала переноса влаги внутри влажного капиллярно-пористого тела. Смысл его такой же, как и у температуры в теории переноса тепла. Действительно, при изучении процессов поглощения и переноса тепла используются понятия энтальпии, температуры и теплоемкости тел. Между этими основными величинами существует простая зависимость, которая в интегральной форме имеет вид:

$$I = c_t t \quad (5.5)$$

Потенциалом переноса тепла является температура. Величина теплового потока зависит от градиента температуры в соответствии с законом теплопроводности Фурье:

$$j_t = -\lambda_t \text{grad } t$$

Аналогично вводится понятие потенциала переноса влаги  $\theta$ . Закон переноса влаги в капиллярно-пористых телах записывается аналогично закону теплопроводности Фурье:

$$j_m = -\lambda_m \text{grad } \theta = -\lambda_m \frac{\partial \theta}{\partial n} = -\lambda_m \nabla \theta \quad (5.6)$$

где  $\lambda_m$  — коэффициент влагопроводности.

Физический смысл коэффициента  $\lambda_m$  состоит в том, что он численно равен количеству влаги, переносимому через  $1 \text{ м}^2$  в единицу времени при разности значений потенциала переноса в одну единицу потенциала на  $1 \text{ м}$  в направлении потока влаги.

Коэффициент влагопроводности характеризует способность капиллярно-пористого тела проводить влагу. Знак минус в уравнении влагопроводности (5.6) означает, как и во всех градиентных законах переноса, что поток влаги перемещается от точки с большим значением потенциала к точке, где его величина меньше.

Согласно уравнению (5.6), поток влаги имеет место лишь при наличии градиента потенциала. Когда два влажных тела приводятся в состояние контакта, поток влаги будет направлен от тела, имеющего больший потенциал, независимо от того, какое из тел обладает большим влагосодержанием. Следовательно, понятие потенциала переноса влаги нельзя отождествлять с влагосодержанием тела. Аналогичная связь существует между энтальпией и температурой. Так,  $t$  и  $\theta$  являются потенциалами переноса тепла и влаги, а понятия энтальпии и влагосодержания соответственно отражают количество переносимой субстанции, содержащейся в материале.

Энтальпия и температура тела связаны через коэффициент пропорциональности — теплоемкость тела (5.5). Аналогично вводится понятие удельной массоемкости ( $c_m$ ) влажного тела:

$$u = c_m \theta \quad (5.7)$$

Физический смысл  $c_m$  определяется как количество влаги, которое необходимо сообщить единице массы тела, чтобы увеличить его потенциал переноса влаги на единицу:  $c_m = du/d\theta$ . Удельная массоемкость существенно положительная величина, т. е. при увеличении влагосодержания тела возрастает и его потенциал переноса. Из соотношения (5.7) следует, что потенциал переноса  $\theta$  абсолютно сухого тела равен нулю. На этом основании может быть построена шкала потенциала переноса влаги, если принять некоторое тело за эталонное [1].

Итак, два основных параметра  $u$  и  $\theta$ , характеризующие состояние влажного тела аналогичны понятиям энтальпии и температуры с той разницей, что если температура тела может быть непосредственно измерена, а энтальпия должна рассчитываться по формуле (5.5), то для влажного тела ситуация обратная: измерено может быть влагосодержание тела  $u$ , а потенциал переноса влаги  $\theta$  должен определяться по формуле (5.7).

Понятие потенциала  $\theta$  суммарно учитывает все потенциалы элементарных переносов массы, которые зависят в основном от температуры и влагосодержания (см. гл. 1). Так, например, капиллярный потенциал переноса включает в себя поверхностное натяжение жидкости, которое зависит от температуры, и среднюю кривизну капилляров, еще не освободившихся от жидкой фазы. В процессе сушки первыми освобождаются от влаги наиболее крупные поры, следовательно, среднее значение радиусов пор, еще заполненных жидкостью, уменьшается по мере снижения влагосодержания влажного материала. Таким образом, потенциал переноса влаги является функцией локальных значений температуры и влагосодержания капиллярно-пористого тела:  $\theta(t, u)$ .

При определении градиента потенциала  $\partial\theta/\partial n$  используется правило дифференцирования сложной функции:

$$\frac{\partial \theta}{\partial n} = \frac{\partial \theta}{\partial u} \Big|_t \frac{\partial u}{\partial n} + \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_u \frac{\partial t}{\partial n} \quad (5.8)$$



Производная  $\left. \frac{\partial \theta}{\partial u} \right|_t$  есть величина, обратная удельной массе емкости материала  $\left( \left. \frac{\partial \theta}{\partial u} \right|_t = \frac{1}{c_m} \right)$ .

Подставив развернутое выражение (5.8) для градиента потенциала  $\partial \theta / \partial n$  в основной закон влагопроводности (5.6), получим следующее уравнение для потока влаги:

$$j_m = -\lambda_m \left( \frac{1}{c_m} \frac{\partial u}{\partial n} + \left. \frac{\partial \theta}{\partial t} \right|_u \frac{\partial t}{\partial n} \right) \quad (5.9)$$

Умножив и разделив правую часть уравнения (5.9) на плотность сухого материала  $\rho_t$ , имеем:

$$j_m = -a_m \rho_t (\nabla u + \delta \nabla t) \quad (5.10)$$

где  $\delta = c_m \left. \frac{\partial \theta}{\partial t} \right|_u$  — термоградиентный коэффициент переноса влаги;  $a_m = \lambda_m / (\rho_t c_m)$  — коэффициент потенциалопроводности.

Уравнение (5.10) показывает, что поток влаги внутри капиллярно-пористого материала возникает не только из-за наличия градиента влагосодержания, но и независимо от него вызывается градиентом температуры, что и подтверждается опытными данными.

В зависимости от знаков  $\nabla u$  и  $\nabla t$  отдельные составляющие потока влаги могут иметь одинаковые или различные знаки. Процесс парообразования в некоторой точке влажного материала рассматривается в качестве источника паровой фазы. Знак источника зависит от направления фазового перехода. При испарении источник будет иметь отрицательный знак (сток жидкости), а при локальной конденсации пара — положительный.

Локальное изменение влагосодержания тела  $du$  складывается из двух эффектов: изменения за счет переноса жидкой фазы и вследствие фазового превращения:

$$du = du_{ж} + du_{ф}$$

В теории внутреннего массопереноса вводится критерий фазового превращения  $E = du_{ф} / du$ , который представляет собой отношение количества жидкости, участвующей в фазовом превращении (мощность источника) к общему изменению массы влаги. Обычно масса пара внутри влажного капиллярно-пористого тела пренебрежимо мала по сравнению с массой жидкости. Теперь локальное изменение влагосодержания бесконечно малого элемента влажного тела можно записать в виде:

$$du = du_{ж} + E du \quad (5.11)$$

Здесь  $E$  изменяется от 0 до 1. При  $E = 0$  фазовые превращения внутри влажного тела отсутствуют и влага перемещается только за счет движения жидкой фазы. В противоположном случае  $E = 1$  изменение влагосодержания в теле происходит только за счет испарения и конденсации, а перемещение жидкой влаги отсутствует.

## Дифференциальные уравнения переноса

Вывод дифференциального уравнения, описывающего нестационарные поля влагосодержания (или потенциала переноса) в капиллярно-пористом теле, заключается в применении закона сохранения массы влаги к некоторому объему  $V$  внутри влажного тела, ограниченному замкнутой поверхностью  $F$ , и в принципе ничем не отличается от вывода аналогичного уравнения в гл. 1. В результате получим:

$$\rho_t \frac{\partial u}{\partial \tau} = -\operatorname{div} j_{ж} + \rho_t E \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (5.12)$$

Подставив в закон сохранения массы влаги (5.12) выражение для потока вещества применительно к жидкой фазе (5.10), имеем:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \operatorname{div} (a_{ж} \nabla u + a_{ж} \delta \nabla t) + E \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (5.13)$$

В общем случае кинетические коэффициенты переноса влаги  $a_{ж}$  и  $\delta$  не остаются постоянными, а являются функциями искомой величины влагосодержания. Поскольку влагосодержание изменяется в зависимости от значения внутренних координат тела, то при дифференцировании в соотношении (5.13) коэффициенты переноса также нужно считать функциями координат.

В тех случаях, когда коэффициенты  $a_{ж}$  и  $\delta$  изменяются незначительно или анализ проводится для сравнительно небольших зон, в пределах которых изменением  $a_{ж}$  и  $\delta$  можно пренебречь, уравнение (5.13) запишется следующим образом:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = a_{ж} \nabla^2 u + a_{ж} \delta \nabla^2 t + E \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (5.14)$$

При  $E = 1$  движение жидкости отсутствует, перенос влаги происходит за счет движения пара и вместо уравнения (5.14) следует записать аналогичное уравнение для пара:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = a_{п} \nabla^2 u + a_{п} \delta_{п} \nabla^2 t \quad (5.15)$$

где коэффициенты переноса  $a_{п}$  и  $\delta_{п}$  относятся к процессу перемещения влаги в виде пара.

В общем случае  $E < 1$  вместо уравнений (5.14) и (5.15) записывают итоговое соотношение [1]:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = a_m \nabla^2 u + a_m \delta \nabla^2 t \quad (5.16)$$

где  $a_m = \frac{a_{ж}}{1-E}$ ;  $\delta = \delta_{ж} = \delta_{п}$ .

Уравнение (5.16) не является замкнутым, так как содержит две неизвестные функции координат и времени — влагосодержание и температуру материала.

Второе дифференциальное уравнение выводится на основе предположения о том, что расход тепла на нагревание пара внутри

пор тела пренебрежимо мал по сравнению с теплотой нагрева жидкой фазы и что температура жидкости и пара в каждой точке тела равна температуре скелета материала.

Изменение энтальпии некоторого конечного объема равно сумме дивергенции вектора потока тепла и мощности внутреннего теплого источника. Вывод дифференциального уравнения для поля температуры ничем не отличается от вывода уравнения для распределения влагосодержания:

$$\frac{\partial (c_t \rho_t t)}{\partial \tau} = \nabla (\lambda_t \nabla t) + q E_{\rho_t} \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (5.17)$$

В уравнении (5.17) первое слагаемое правой части выражает поток тепла внутри влажного материала за счет теплопроводности. Последнее слагаемое соответствует внутреннему источнику (стоку) тепла за счет выделения тепла при конденсации пара или расходовании тепла при локальном испарении жидкости. Конвективный перенос тепла жидкой и паровой фазами внутри капиллярно-пористых тел при сушке оказывается пренебрежимо малым. Таким образом, для определения нестационарных полей влагосодержания и температуры внутри капиллярно-пористого влажного тела необходимо анализировать систему дифференциальных уравнений (5.16) и (5.17), которые при постоянных значениях коэффициентов переноса будут иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= a_m \nabla^2 u + a_m \delta \nabla^2 t \\ \frac{\partial t}{\partial \tau} &= a_t \nabla^2 t + E \frac{q}{c_t} \frac{\partial u}{\partial \tau} \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

Система (5.18) может быть представлена в виде уравнений, содержащих в качестве искоемых функций только потенциалы  $\theta$  и  $t$  или только влагосодержание  $u$  и энтальпию  $I$ . Наличие уравнений, описывающих процесс на основе анализа физики процесса, вне зависимости от возможности их строгого аналитического решения позволяет получить критерии подобия данного процесса, имеющие точный физический смысл.

Почленным делением отдельных слагаемых уравнений системы (5.18) могут быть получены безразмерные группы  $Fo_t = a_t \tau / R^2$  и  $Fo_m = a_m \tau / R^2$  — критерии гомохронности полей температуры и потенциала переноса влаги (критерии Фурье). Отношение их дает новый критерий  $Lu = a_m / a_t$ , представляющий меру относительной инерционности полей потенциала переноса влаги и температуры в нестационарном процессе сушки и обычно называемый критерием Лыкова. Критерий Коссовича  $Ko = q \Delta u / (c_t \Delta t)$  определяет меру отношения количеств тепла, расходуемых на испарение влаги и на нагрев влажного материала. Специфическим критерием внутреннего тепло- и массопереноса является критерий Поснова  $Rp = \delta \Delta t / \Delta u$ , который представляет собой меру отношения интенсивности термоградиентного переноса влаги к переносу за счет градиента влагосодержания.

Независимым параметром процесса является критерий фазового превращения  $E$ .

Для того чтобы практически можно было пользоваться системой уравнений (5.18) при анализе реальных процессов сушки, необходимо иметь информацию о величинах всех коэффициентов переноса, вычисление которых на основе теоретических представлений о структуре капиллярно-пористых тел и о характере связи влаги со скелетом материала в настоящее время не представляется возможным. Поэтому все имеющиеся в литературе сведения о коэффициентах тепло- и массопереноса влажных тел основаны на экспериментальных данных.

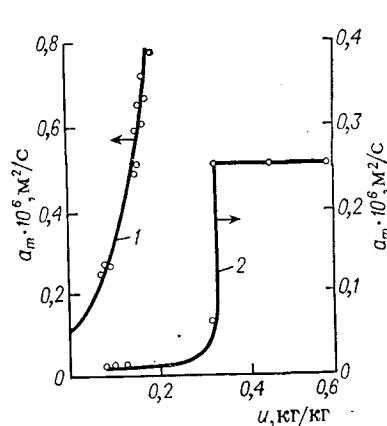


Рис. 5.3. Зависимость коэффициента потенциалопроводности от влагосодержания материала: 1 — кварцевый песок; 2 — диатомовые обожженные плиты.

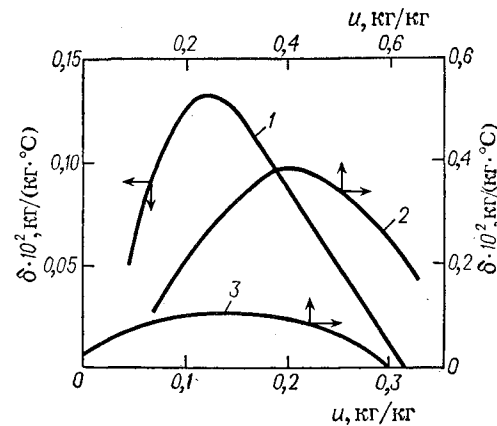


Рис. 5.4. Зависимость термоградиентного коэффициента глины (1), торфа (2) и каолина (3) от влагосодержания при 35°C.

Эксперименты с различными телами, подвергающимися промышленной сушке, показали, что практически все кинетические коэффициенты в достаточно широком диапазоне изменения влагосодержания и температуры изменяются, причем часто — весьма существенно [1, 7]. Так, коэффициент потенциалопроводности  $a_m$ , как правило, значительно уменьшается при уменьшении  $u$  (рис. 5.3). Термоградиентный коэффициент для капиллярно-пористых тел по мере уменьшения  $u$  вначале увеличивается, а затем уменьшается (рис. 5.4). Аналогичные результаты получены [8] при исследовании массопроводных свойств некоторых адсорбентов (рис. 5.5).

При интенсивном нагреве влажного тела внутри его пористой структуры происходит превращение конденсированной жидкой фазы в паровую, что сопровождается значительным увеличением удельного объема влаги. Возникающее при этом избыточное давление не успевает мгновенно релаксироваться через пористую структуру материала, так как часть пор тела заполнена жидкостью,

а свободные от конденсированной фазы капилляры создают некоторое гидравлическое сопротивление. Поскольку процесс парообразования происходит наиболее интенсивно при температуре, превосходящей 100 °С, то существенное избыточное давление внутри влажного тела образуется при интенсивных, высокотемпературных режимах сушки.

Наличие градиента давления внутри капиллярно-пористого тела вызывает перемещение влаги, причем общее направление этого потока может быть как внутрь тела, так и наружу в зависимости от направления градиента избыточного давления.

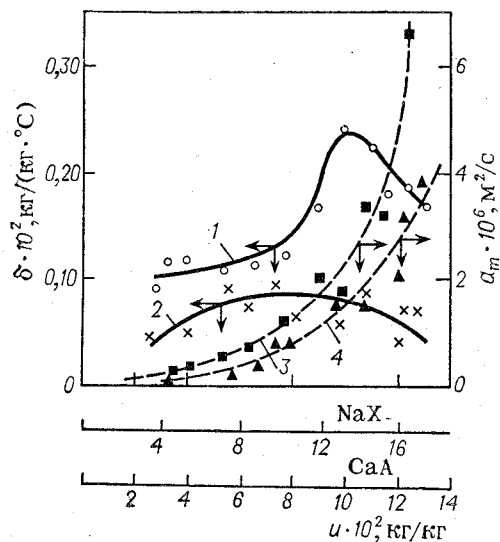


Рис. 5.5. Зависимость термоградиентного коэффициента и коэффициента потенциалопроводности цеолитов NaX и CaA от влаго- содержания:  
1, 3 — NaX — H<sub>2</sub>O; 2, 4 — CaA — H<sub>2</sub>O.

Здесь для единообразия записи принято  $\kappa = \lambda_m \delta_\phi$ .

Дифференциальное уравнение, описывающее нестационарное поле потенциала  $\theta$  с учетом фильтрационного переноса будет иметь следующий вид:

$$c_{mD\tau} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = - \operatorname{div} \left[ - \lambda_m \left( \nabla \theta + \frac{\delta}{c_m} \nabla t + \delta_\phi \nabla P \right) \right] \quad (5.20)$$

При постоянных значениях кинетических коэффициентов переноса их можно вынести за знак дифференциального оператора дивергенции:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a_m \left( \nabla^2 \theta + \frac{\delta}{c_m} \nabla^2 t + \delta_\phi \nabla^2 P \right) \quad (5.21)$$

Для того чтобы получить принципиально замкнутую систему уравнений, необходимо иметь соотношение, отражающее изменение фильтрационного потенциала  $P$ . Такое уравнение может быть получено из баланса неконденсированной фазы (воздух и пары влаги), вызывающей избыточное давление внутри пористого тела [4]:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = a_P \nabla^2 P - E \frac{c_m}{c_t} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (5.22)$$

где  $a_P$  — коэффициент фильтрационного переноса избыточного давления в капиллярно-пористом материале.

Таким образом, окончательная система уравнений, описывающих нестационарные поля  $\theta$ ,  $t$  и  $P$  в процессе сушки влажного тела, определяется уравнениями (5.21), (5.22) и вторым уравнением системы (5.18).

Возможность решения дифференциальных уравнений в значительной степени зависит от граничных условий, которые формулируются из независимых физических соображений относительно условий взаимодействия влажного тела с окружающей средой.

При конвективной сушке, когда перенос влаги внутри тела происходит под действием градиентов трех потенциалов ( $\theta$ ,  $t$  и  $P$ ), граничные условия тепло- и массообмена на границе влажное тело — сушильный агент имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} j_t(\tau)|_n - \lambda_t(\nabla t)_n - q_{jm}(\tau)|_n &= 0 \\ \lambda_m \left( \nabla \theta + \frac{\delta}{c_m} \nabla t + \delta_\phi \nabla P \right)_n &= j_m(\tau)|_n \\ P|_n &= P_0 \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

Первое уравнение системы (5.23) представляет собой баланс тепла на поверхности тела, где происходит испарение влаги. Первое его слагаемое соответствует количеству тепла, подводимому конвекцией от сушильного агента, второе — теплу, отводимому теплопроводностью от наружной поверхности в глубь материала. Последнее слагаемое определяет количество тепла, расходуемое при испарении жидкости на наружной поверхности влажного тела.

Второе уравнение системы (5.23) представляет собой баланс влаги на границе. Количество влаги, подводимое изнутри влажного материала суммарно за счет всех трех градиентов, и количество влаги, уходящее от поверхности тела в поток сушильного агента за счет конвективной массоотдачи, должны быть равны. Наконец, последнее уравнение системы (5.23) отражает постоянство общего давления влажного воздуха на внешней границе влажного тела и в сушильном агенте.

#### Аналитические результаты

Аналитическое рассмотрение полной системы взаимосвязанных процессов тепло- и массопереноса внутри влажного тела оказывается сложным и в общем виде по существу невозможным.

Наиболее полно решения таких задач для различных частных случаев представлены в монографии [4]. Приведем в качестве примера окончательный результат решения задачи о нестационарных полях температуры и потенциала переноса влаги в капиллярно-пористом сферическом теле при граничных условиях третьего рода по тепло- и массообмену, причем будем считать, что перенос влаги за счет градиента избыточного давления пренебрежимо мал.

Система соответствующих дифференциальных уравнений и условий однозначности в безразмерных переменных имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial Fo} &= \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial T}{\partial X} - EK_0 \frac{\partial \Theta}{\partial Fo} \\ \frac{\partial \Theta}{\partial Fo} &= Lu \left( \frac{\partial^2 \Theta}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial \Theta}{\partial X} \right) - Lu P_n \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial T}{\partial X} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T(1, Fo)}{\partial X} - Bi_t [1 - T(1, Fo)] + (1 - E) Ko Lu Bi_m [1 - \Theta(1, Fo)] &= 0 \\ - \frac{\partial \Theta(1, Fo)}{\partial X} + P_n \frac{\partial T(1, Fo)}{\partial X} + Bi_m [1 - \Theta(1, Fo)] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

$$T(X, 0) = \Theta(X, 0) = 0 \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial T(0, Fo)}{\partial X} = \frac{\partial \Theta(0, Fo)}{\partial X} = 0 \quad (5.27)$$

Здесь  $Fo = a_t \tau / R^2$ ;  $X = r/R$  — относительный радиус внутри тела;  $T(X, Fo) = (t - t_0)/(t_c - t_0)$ ;  $\Theta(X, Fo) = (\theta_0 - \theta)/(\theta_0 - \theta^*)$ ;  $Bi_t = aR/\lambda_t$ ;  $Bi_m = \beta R/\lambda_m$ ;  $\theta^*$  — значение потенциала переноса, равновесное с параметрами сушильного агента.

Уравнения (5.25) представляют собой граничные условия (5.23) в безразмерных величинах при  $\nabla P = 0$  и записи поверхностных потоков тепла и влаги в виде уравнений конвективного тепло- и массообмена:  $j_t(\tau)|_m = \alpha(t_c - t|_m)$ ;  $j_m(\tau)|_m = \beta(\theta|_m - \theta_c)$ , где  $t_c$  и  $\theta_c$  — температура и потенциал переноса влаги сушильного агента.

Равномерность начальных полей потенциалов дается условием (5.26), а симметричность нестационарных искомым полей — соотношением (5.27). Решение системы (5.24) — (5.27) методом интегрального преобразования приводит к следующему результату:

$$T(X, Fo) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^2 C_{ni} \frac{\sin v_i \mu_n X}{X} \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (5.28)$$

$$\Theta(X, Fo) = 1 - \frac{1}{EK_0} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^2 C_{ni} (1 - v_i^2) \frac{\sin v_i \mu_n X}{X} \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (5.29)$$

Здесь

$$C_{n1} = 2 \frac{(1 - EK_0 K_1) P_{n2} + EK_0 Q_{n2}}{\mu_n \Psi_n}; \quad C_{n2} = -2 \frac{(1 - EK_0 K_1) P_{n1} + EK_0 Q_{n1}}{\mu_n \Psi_n}$$

$$\Psi_n = v_1 A_{n1} P_{n2} + v_2 B_{n2} Q_{n1} - v_2 A_{n2} P_{n1} - v_1 B_{n1} Q_{n2}$$

$$A_{ni} = \left[ 1 + (1 - v_i^2) K_1 \right] \cos v_i \mu_n - \frac{1}{Bi_t} v_i \mu_n \sin v_i \mu_n$$

$$B_{ni} = (1 - v_i^2) \cos v_i \mu_n - \frac{(1 - v_i^2) + EK_0 P_n}{Bi_m} v_i \mu_n \sin v_i \mu_n$$

$$Q_{ni} = \left[ 1 - \frac{1}{Bi_t} + (1 - v_i^2) K_1 \right] \sin v_i \mu_n + \frac{1}{Bi_t} v_i \mu_n \cos v_i \mu_n$$

$$P_{ni} = (1 - v_i^2) \sin v_i \mu_n + \frac{(1 - v_i^2) + EK_0 P_n}{Bi_m} (v_i \mu_n \cos v_i \mu_n - \sin v_i \mu_n)$$

$$K_1 = \frac{1 - E}{E} Lu \frac{Bi_m}{Bi_t}$$

$$2v_i^2 = \left( 1 + EK_0 P_n + \frac{1}{Lu} \right) + (-1)^i \sqrt{\left( 1 + EK_0 P_n + \frac{1}{Lu} \right)^2 - \frac{4}{Lu}}$$

а  $\mu_n$  — корни характеристического уравнения

$$P_{n1} Q_{n2} - P_{n2} Q_{n1} = 0$$

Для усредненных значений потенциалов после интегрирования решений (5.28) и (5.29) можно получить:

$$\bar{T}(Fo) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^2 D_{ni} \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (5.30)$$

$$\bar{\Theta}(Fo) = 1 - \frac{1}{EK_0} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^2 D_{ni} (1 - v_i^2) \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (5.31)$$

где

$$D_{ni} = 3C_{ni} \frac{\sin v_i \mu_n - v_i \mu_n \cos v_i \mu_n}{v_i^2 \mu_n^2}$$

Таким образом, решение даже упрощенной задачи о нестационарных полях температуры и потенциала переноса влаги для одиночной сферической частицы оказывается довольно громоздким. Это существенно усложняет анализ реальных процессов сушки при переменных внешних параметрах сушильного агента, зависящих от интенсивности процессов внутреннего тепло- и массопереноса.

При современных интенсивных режимах сушки предположение о том, что молярный перенос влаги за счет градиента общего давления, возникающего внутри влажного тела, пренебрежимо мал по сравнению с переносом массы за счет градиентов потенциала  $\theta$  и температуры  $t$ , не всегда соответствует действительности. Однако решение системы трех дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка в общем случае представляет существенные трудности. Полученное из аналитических решений

относительное влияние критериев  $Re$ ,  $Ko$  и  $Fo$  на усредненные по толщине тела значения относительных потенциалов переноса  $\bar{\theta}$ ,  $\bar{T}$  и  $\bar{P}$  приводится на рис. 5.6, из которого следует сложная взаимосвязь всех параметров, влияющих на процесс сушки.

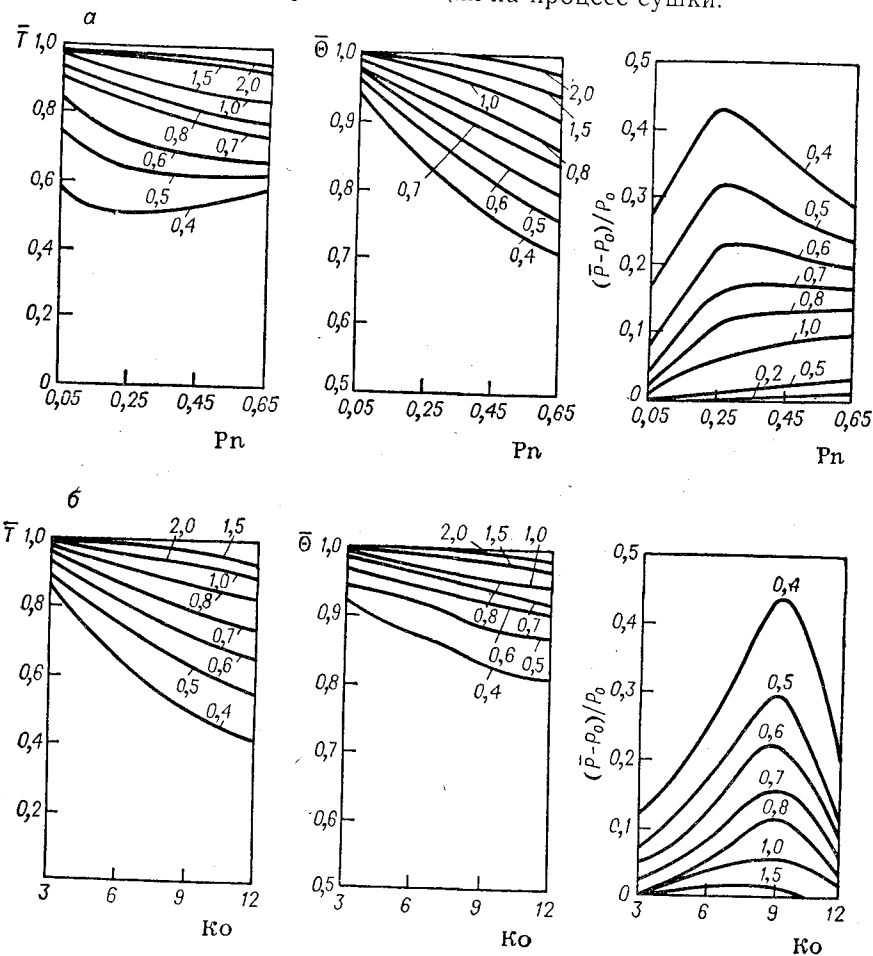


Рис. 5.6. Зависимость усредненных по сферической частице потенциалов переноса от критериев  $Re$  (а) и  $Ko$  (б). Цифры около кривых — значения критерия  $Fo$ .

Анализ имеющихся решений некоторых частных задач внутреннего переноса с учетом фильтрационного движения влаги показывает, что возникающее при сушке капиллярно-пористых тел локальное внутреннее давление имеет максимальное значение. Положение максимума в процессе сушки обычно перемещается от наружных участков тела во внутренние.

В некоторых случаях избыточное давление внутри сушимого тела может стать основным видом переноса влаги. Так происходит

при специальном методе сушки со сбросом давления, который состоит в том, что вначале материал прогревается при повышенном общем давлении, а затем давление в сушильной камере резко понижается. За счет аккумулированного в процессе нагревания тепла по всей толще влажного материала происходит интенсивное парообразование, что приводит к появлению мощного фильтрационного переноса влаги из внутренних зон тела к его наружной поверхности. Скорость удаления влаги в таких случаях иногда в десятки и сотни раз превосходит скорость обычной конвективной сушки.

Градиент давления, возникающий в процессе сушки, играет существенную роль и в некоторых других методах. Например, при контактной сушке в зоне непосредственного соприкосновения влажного материала с горячей ( $>100^\circ\text{C}$ ) поверхностью происходит интенсивное парообразование. Релаксация возникающего избыточного давления возможна лишь через всю толщу влажного материала, значительная часть капилляров которого в начале процесса сушки еще заполнена жидкостью. Это приводит к возникновению значительного избыточного давления, которое не только способствует отводу влаги из материала в виде пара, но и обуславливает также проталкивание жидкой фазы по направлению к открытой поверхности.

При контактной сушке внутренние поля температуры, влагосодержания и избыточного давления имеют специфический вид, отличный от вида полей при конвективной сушке. Распределение температуры характеризуется монотонным убыванием от значения температуры греющей поверхности до температуры наружного слоя материала (рис. 5.7). Аналогичный вид имеет эпюра избыточного давления. Распределение влагосодержания имеет экстремальный характер. У горячей поверхности вследствие интенсивного парообразования влагосодержание материала весьма незначительно и за исключением начального момента времени практически близко к нулю. Интенсивность процесса парообразования, зависящая от локальной температуры, падает по мере удаления от греющей поверхности, поэтому влагосодержание на некотором расстоянии от поверхности имеет максимальное значение.

При контактной сушке тонких материалов перенос влаги в виде жидкой фазы менее существенен, чем перенос паровой фазы. Скорость внешнего массообмена при контактной сушке играет незначительную роль по сравнению с влиянием температуры греющей поверхности и интенсивностью процесса внутреннего парообразования.

Особенности контактной сушки приводят к тому, что средняя скорость удаления влаги оказывается значительно выше, чем при конвективной сушке, так как градиенты всех трех потенциалов переноса влаги оказываются направленными в основном в одну сторону. То обстоятельство, что в непосредственной близости от греющей поверхности градиент влагосодержания имеет противоположный знак (рис. 5.7), сказывается скорее положительно, чем

отрицательно на значении общей скорости массопереноса, поскольку подвод влаги из области максимального влагосодержания к горячей поверхности поддерживает избыточное внутреннее давление.

Градиент избыточного давления внутри влажного материала возникает еще при одном способе сушки — подводе тепла с помощью токов высокой частоты. Данный способ основан на том, что все влажные материалы являются в некоторой степени диэлектриками (для воды диэлектрическая постоянная равна 80) и при по-

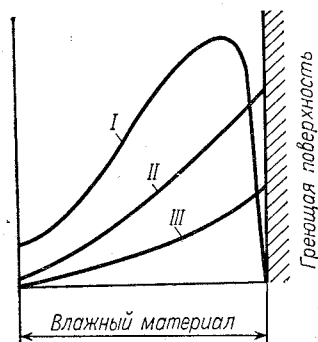


Рис. 5.7. Распределение локальных значений влагосодержания  $u$  (I), температуры  $t$  (II) и избыточного давления  $P - P_0$  (III) по толщине капиллярно-пористого тела при контактной сушке.

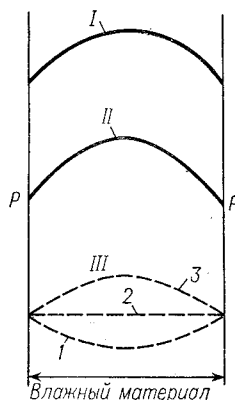


Рис. 5.8. Распределение локальных значений температуры (I), давления (II) и влагосодержания (III) при сушке токами высокой частоты: 1-3 — распределение влагосодержания по мере увеличения тепловыделения внутри материала.

мещении их в поле токов высокой частоты нагреваются. Это единственный способ сушки, при котором источник тепла распределен по всей толще влажного материала.

Генерирование тепла внутри влажного тела при локальном значении температуры  $> 60^\circ\text{C}$  приводит, как показывают опыты, к внутреннему парообразованию и появлению избыточного давления. Максимальное давление развивается в центре влажного тела (рис. 5.8). Поле температуры также имеет максимум в центре образца. Следовательно, градиенты избыточного давления и температуры действуют в одном направлении, что приводит к весьма значительной интенсивности удаления влаги.

#### Экспериментальное определение кинетических коэффициентов

Экспериментальное определение кинетических характеристик капиллярно-пористых материалов проводится двумя основными методами: стационарным и нестационарным. В первом случае ис-

пользуется основное уравнение переноса влаги в форме (5.10) при изотермических условиях:

$$j_m = -a_m \rho_T \nabla u \quad (5.32)$$

Отсюда можно вычислить коэффициент потенциалопроводности  $a_m$ , если все остальные величины  $j_m$ ,  $\rho_T$  и  $\nabla u$  известны из опыта. Для этого к плоскому образцу исследуемого материала с одной стороны при помощи фитиля непрерывно подводится жидкость, а с противоположной стороны происходит ее испарение. Сосуд с жидкостью и образец непрерывно взвешиваются. Термодпары, расположенные в толще влажного материала, позволяют регистрировать степень изотермичности процесса в ходе опыта.

После достижения стационарного распределения влагосодержания (что фиксируется по постоянству скорости убыли влаги) образец быстро разделяется на отдельные части с целью определения поля влагосодержания. Значение градиента  $\nabla u$  находят после определения влагосодержания каждого участка образца:  $|\nabla u| = (u_2 - u_1)/l$ , где  $l$  — расстояние между центрами соседних долей, влагосодержание которых  $u_2$  и  $u_1$ . Зная плотность сухого материала и определив поток влаги  $j_m$  по показаниям весов при стационарном режиме, из формулы (5.32) находят величину  $a_m$ .

В тех случаях, когда градиент влагосодержания оказывается незначительным, можно считать, что величина коэффициента потенциалопроводности  $a_m$  практически постоянна по толщине образца. Проводя опыты при различных значениях среднего влагосодержания и температуры образца, получают зависимость  $a_m$  от  $u$  и  $t$ .

Значение термоградиентного коэффициента  $\delta$  определяется на основе общего уравнения для потока влаги (5.10) при условии, что известны все остальные величины, входящие в это соотношение. При проведении опытов стремятся обеспечить постоянное значение градиента температуры в направлении потока влаги. Это может быть достигнуто путем подогрева нижнего торца исследуемого материала. После достижения стационарного распределения полей  $u$  и  $t$  образец быстро разделяется для анализа отдельных частей на влагосодержание. Величина термоградиентного коэффициента подсчитывается по соотношению:

$$\delta = \frac{l j_m - a_m \rho_T (u_2 - u_1)}{a_m \rho_T (t_2 - t_1)}$$

Стационарные методы могут быть применимы к любым материалам (твердым, волокнистым, пастообразным, сыпучим). Недостаток этих методов состоит в значительной продолжительности выхода образца на стационарный режим. В некоторых случаях время достижения стационарного состояния достигает многих часов.

Нестационарные методы определения коэффициента потенциалопроводности влажных материалов в принципе не отличаются от аналогичных методов, рассмотренных в гл. 1, 2 и 4. При сушке,

однако, экспериментальная техника усложняется ввиду необходимости поддерживать изотермический режим внутри исследуемых материалов [1]. Определение коэффициентов тепло- и теплопроводности влажных капиллярно-пористых тел усложняется термоградиентным переносом влаги и возможными фазовыми превращениями. Поэтому эти коэффициенты представляют собой некоторые эффективные значения, суммарно учитывающие все процессы переноса, происходящие во влажном материале. Справочные данные по значениям кинетических коэффициентов для капиллярно-пористых материалов представлены в специальной литературе [7].

#### 5.4. УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ СУШКИ

Оценивая результаты современной теории внутреннего тепло- и массопереноса, следует отметить, что развиваемый ею подход в известной мере является формальным, поскольку все многообразие элементарных актов переноса массы внутри капиллярно-пористой структуры влажного материала заменяется здесь неким эффективным градиентным переносом влаги. Система дифференциальных уравнений (5.17), (5.21) и (5.22) не учитывает всех перекрестных влияний отдельных видов тепло- и массопереноса, как это следует из представлений термодинамики необратимых процессов. Анализ процессов тепло- и массообмена на строгой термодинамической основе в настоящее время затруднителен, поскольку соотношение взаимности кинетических коэффициентов для капиллярно-пористых влажных тел не выполняется.

Технические трудности использования системы уравнений (5.17), (5.21) и (5.22) для расчета промышленных установок состоят в том, что аналитические решения, сами по себе достаточно громоздкие, возможны лишь при допущении постоянства коэффициентов переноса. Это справедливо либо при медленной сушке с малыми значениями градиентов влагосодержания и температуры, либо при анализе поведения потенциалов в пределах достаточно малых зон, на которые разбивается объем влажного материала. Первое условие не выполняется при интенсивных процессах сушки, а второе требует решения системы уравнений (5.17), (5.21) и (5.22) для каждой из малых зон со сложными начальными условиями, представляющими собой решение задачи тепло- и массообмена для предыдущего момента времени (см. гл. 2).

Дополнительная трудность при использовании аналитических результатов теории состоит в том, что отсутствуют достаточно полные справочные данные по величинам коэффициентов переноса для большого числа материалов, подлежащих промышленной сушке. Несмотря на это, теория внутреннего переноса в настоящее время является по существу единственной стройной системой взглядов на физику процесса сушки, применимой к всевозможным влажным капиллярно-пористым материалам.

Если учесть, что в промышленных условиях параметры сушильного агента обычно не остаются постоянными, а изменяются вслед-

ствие взаимодействия с влажным материалом, то практическое использование теории внутреннего тепло- и массообмена часто оказывается весьма сложным. Все эти обстоятельства приводят к тому, что параллельно с развитием теории градиентного переноса предпринимаются попытки построения более простых моделей процесса сушки влажных материалов.

Наиболее простое предположение о поведении высоковлажного материала в процессе его конвективной сушки заключается в том, что жидкость может относительно свободно перемещаться внутри пористой структуры тела, которое практически не создает сопротивления процессу массопереноса. При этом испарение жидкости происходит только на наружной поверхности материала, а удаляемая в процессе сушки влага без затруднений подводится к поверхности испарения из внутренних зон материала при исчезающе малом градиенте влагосодержания. Считается, что скорость процесса испарения влаги с наружной поверхности полностью определяется количеством тепла, подводимого к наружной границе материала. Температура влажного материала полагается постоянной по его толщине и равной температуре мокрого термометра, соответствующей параметрам окружающей среды. Таким образом, скорость удаления влаги из материала (скорость сушки) может быть определена путем деления количества подводимого тепла на величину теплоты парообразования:

$$V\rho_T \frac{du}{d\tau} = \alpha F \frac{t - t_M}{q} \quad (5.33)$$

где  $V$ ,  $F$  и  $\rho_T$  — объем, поверхность и плотность материала;  $t$  и  $t_M(t, x)$  — температуры сушильного агента и мокрого термометра;  $q(t_M)$  — теплота испарения;  $x$  — влагосодержание сушильного агента.

Обычно предполагается, что время прогрева влажного материала пренебрежимо мало по сравнению со временем сушки, поэтому количеством влаги, удаляющейся за время прогрева, можно пренебречь. Тогда начальное условие для уравнения (5.33) будет иметь вид:

$$u|_{\tau=0} = u_0$$

где  $u_0$  — начальная влажность материала.

В общем случае, когда температура и влагосодержание сушильного агента изменяются во времени, это следует учитывать при интегрировании соотношения (5.33):

$$u = u_0 - \frac{\alpha F}{\rho_T V} \int_0^{\tau} \frac{t - t_M}{q} d\tau \quad (5.34)$$

Если изменением параметров  $t$ ,  $t_M$  и  $q$  можно пренебречь, то зависимость влагосодержания от времени сушки становится предельно простой:

$$u = u_0 - \frac{\alpha F}{\rho_T V} \frac{t - t_M}{q} \tau \quad (5.35)$$

Уравнения (5.34), (5.35) рассматриваются в диапазоне от  $u_0$  до равновесного влагосодержания  $u^*$ , которое является минимально достижимым для данного материала и зависит от параметров сушильного агента  $u^* = u^*(t, x)$ .

График изменения влагосодержания материала в соответствии с уравнением (5.35) представлен на рис. 5.9.

Скорость сушки при неизменных во времени параметрах окружающей среды не зависит, согласно соотношению (5.35), от влагосодержания материала во всем диапазоне процесса сушки. Кинетика сушки с постоянной скоростью

может наблюдаться при обработке мелкодисперсных материалов с крупнопористой структурой, не создающей заметного сопротивления внутреннему перемещению влаги.

Соотношение (5.35) можно записать в безразмерной форме через полное время сушки  $\tau_m$ :

$$\frac{u - u^*}{u_0 - u^*} = 1 - \frac{\tau}{\tau_m} \quad (5.36)$$

Рис. 5.9. Кривая сушки материала в периоде постоянной скорости.

где значение  $\tau_m$  определяется из уравнения (5.35), если в нем принять  $u = u^*$ :

$$\tau_m = \frac{u_0 - u^*}{\frac{\alpha F}{\rho_T V} \frac{t - t_M}{q}} \quad (5.37)$$

Величина  $\alpha$  в свою очередь зависит от условий взаимодействия потока сушильного агента с твердой поверхностью тела. Для расчета коэффициента теплоотдачи применяются либо критериальные формулы чистого теплообмена, либо соотношения, учитывающие влияние процесса испарения на интенсивность теплового взаимодействия поверхности и потока теплоносителя (сушильного агента).

Рассмотрим другую модель сушки влажного пористого материала. В некотором смысле этот случай аналогичен предельной кинетике послойной обработки в процессах экстрагирования и адсорбции. Предполагается [9], что капиллярно-пористая структура влажного материала и начальное распределение влаги в нем изотропны. Скорость удаления влаги считается зависящей от двух факторов: теплопереноса и фильтрования паров влаги. По мере сушки происходит углубление локализованного фронта испарения. К фронту испарения тепло поступает за счет теплопроводности сухой части материала (рис. 5.10), где оно расходуется на превращение жидкости в пар. В результате испарения внутри пористой структуры создается некоторое избыточное давление, под действием которого пары фильтруются от фронта испарения к наружной поверхности.

Скорость удаления влаги из материала оказывается зависящей от двух последовательных сопротивлений — термического и филь-

трационного. Стыковка потенциалов переноса тепла и парообразной влаги производится на основании предположения о том, что давление паров в месте их генерации (фронт испарения) является насыщенным и зависит от температуры, которая устанавливается в данном месте в процессе сушки.

Рассмотрим сушку сферической частицы (рис. 5.10). Поля температуры и избыточного давления в сухом слое материала считаются квазистационарными. Следовательно, для сферического тела поля потенциалов переноса в сухой части материала описываются следующими уравнениями:

$$\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dt}{dr} = 0; \quad \frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP}{dr} = 0 \quad (5.38)$$

При граничном условии первого рода на внешней поверхности частицы будем иметь  $t|_{r=R} = t_0$ . Давление на внешней границе тела равно общему давлению окружающей среды:  $P|_{r=R} = P_0$ . На самом фронте испарения вследствие сделанных выше предположений должны соблюдаться соотношения:  $t|_{\xi} = t^*$  и  $P|_{\xi} = P^*$ , в которых функциональная связь давления паров  $P^*$  с температурой  $t^*$  определяется известными соотношениями для насыщенного пара  $P^*(t^*)$ .

Решение системы уравнений (5.38) имеет следующую очевидную для стационарной сферической задачи форму:

$$t = t_0 - (t_0 - t^*) \frac{\xi}{r} \frac{R - r}{R - \xi} \quad (5.39)$$

$$P = P_0 - (P_0 - P^*) \frac{\xi}{r} \frac{R - r}{R - \xi} \quad (5.40)$$

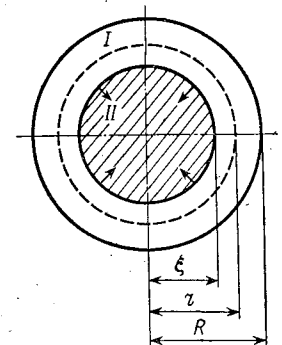


Рис. 5.10. Схема послойного продвижения фронта испарения: I — сухая зона; II — влажная зона.

Условие того, что все тепло, подводимое к фронту испарения теплопроводностью, полностью расходуется на испарение влаги, имеет вид:

$$4\pi\xi^2\lambda_t \left. \frac{dt}{dr} \right|_{\xi} = \rho_T u_0 q \frac{d\xi}{d\tau} 4\pi\xi^2 \quad (5.41)$$

Все количество пара, генерируемое на линии испарения, удаляется из материала за счет процесса фильтрования через слой высушенного материала:

$$4\pi\xi^2\rho_n \left. \frac{k}{\mu_n} \frac{dP}{dr} \right|_{\xi} = 4\pi\xi^2\rho_T u_0 \frac{d\xi}{d\tau} \quad (5.42)$$

В уравнениях (5.41), (5.42)  $\rho_T$  и  $\rho_n$  — плотности сухого материала и пара;  $u_0$  — начальное влагосодержание материала;  $k$  — паропроницаемость сухого материала,  $\mu_n$  — динамический коэффициент вязкости пара.



Из уравнений (5.39)—(5.42) получается связь между температурой и избыточным давлением на фронте испарения:

$$t_0 - t^* = \frac{kq}{\mu_n \lambda_t} \rho_n (P^* - P_0) \quad (5.43)$$

Используя решение (5.39) для подстановки в уравнение (5.41), получим дифференциальное уравнение, определяющее скорость продвижения фронта в глубь частицы:

$$\xi \rho_n u_0 \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{\lambda_t R (t_0 - t^*)}{R - \xi} \quad (5.44)$$

При равномерном начальном распределении влаги исходное положение фронта испарения совпадает с наружной поверхностью частицы, что определяет начальное условие для уравнения (5.44):  $\xi|_{\tau=0} = R$ . Интегрирование соотношения (5.44) приводит к следующему результату:

$$\frac{R\xi^2}{2} - \frac{\xi^3}{3} = \frac{R^2}{6} - \lambda_t \frac{R(t_0 - t^*)}{q\rho_n u_0} \tau \quad (5.45)$$

Введя в уравнение (5.45) относительную степень отработки сферической частицы  $\gamma = (\xi/R)^3$ , получим:

$$\frac{\gamma^{2/3}}{2} - \frac{\gamma}{3} = \frac{1}{6} - \frac{\lambda_t (t_0 - t^*)}{\rho_n u_0 q R^2} \tau \quad (5.46)$$

Время полной отработки частицы определяется из условия  $\gamma = 0$ :

$$\tau_m = \frac{\rho_n u_0 q R^2}{6\lambda_t (t_0 - t^*)}$$

Скорость относительной отработки вычисляется дифференцированием уравнения (5.46):

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{3\lambda_t (t_0 - t^*) \gamma^{1/3}}{\rho_n u_0 q R^2 (\gamma^{1/3} - 1)} \quad (5.47)$$

Следует полагать, что выполнение сформулированных выше условий данной модели наиболее вероятно для крупнопористых высоковлажных материалов при жестких режимах сушки (высокие температуры сушильного агента), когда количества тепла, расходуемые на нагревание как сухой, так и влажной зон материала, пренебрежимо малы по сравнению с теплотой испарения.

### 5.5. МЕТОДЫ ОБОБЩЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО КИНЕТИКЕ СУШКИ

В общем случае наиболее надежными кинетическими результатами относительно процесса сушки и нагрева влажных материалов следует считать непосредственные экспериментальные данные, которые получаются при сушке конкретных материалов. Результаты опыта обычно представляют в виде графических зависи-

мостей средних по толщине значений влагосодержания ( $u$ ) и температуры материала ( $t_T$ ) от времени сушки (рис. 5.11). Внешними параметрами процесса сушки и нагрева данного материала являются значения температуры, скорости и влагосодержания сушильного агента.

Характерным для кинетических кривых является сравнительно короткий период нагрева материала до температуры, близкой к температуре мокрого термометра. В течение этого периода влагосодержание изменяется, как правило, незначительно. Далее следует период сушки, при котором температура влажного материала остается примерно постоянной и равной температуре мокрого термометра. При этом скорость удаления влаги из материала также остается приблизительно постоянной. Интервал времени, в течение которого скорость сушки не изменяется, принято называть первым периодом сушки.

Вслед за первым периодом следует период, в течение которого скорость сушки непрерывно уменьшается, а среднее значение температуры материала увеличивается. По мере увеличения продолжительности сушки кривая влагосодержания асимптотически стремится к значению равновесной влажности, а температура материала также асимптотически приближается к температуре сушильного агента.

В периоде постоянной скорости интенсивность сушки определяется внешними условиями. В периоде убывающей скорости интенсивность удаления влаги становится существенно зависящей от сопротивления влагопереносу внутри материала, а температура наружной поверхности возрастает.

Экспериментальные кинетические результаты удобнее всего использовать в виде аппроксимационных зависимостей. Условие постоянства скорости сушки в первом периоде записывается следующим очевидным способом:

$$-\frac{du}{d\tau} = N \quad (5.48)$$

что после интегрирования при начальном условии  $u|_{\tau=0} = u_0$  дает линейную зависимость текущих значений влагосодержания от времени сушки

$$u = u_0 - N\tau \quad (5.49)$$

аналогичную зависимости (5.35).

Наиболее простой вид кривой скорости сушки во втором периоде — линейная зависимость скорости сушки и текущего

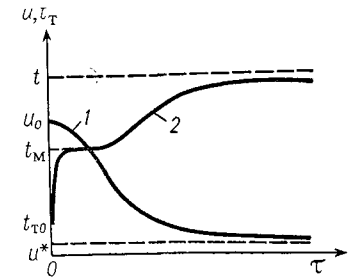


Рис. 5.11. Типичная кривая сушки (1) и нагрева (2) капиллярно-пористого материала.

влагосодержания:

$$-\frac{du}{d\tau} = K(u - u^*) \quad (5.50)$$

где  $K$  — коэффициент скорости сушки во втором периоде.

Интегрирование уравнения (5.50) при начальном условии  $u|_{\tau=0} = u_{кр}$  дает экспоненциальную связь влагосодержания материала и времени в пределах периода падающей скорости сушки:

$$u = u^* + (u_{кр} - u^*) e^{-K\tau} \quad (5.51)$$

Здесь  $u_{кр}$  — значение влагосодержания, при котором для данного материала при конкретных внешних условиях заканчивается период постоянной скорости сушки.

Величина коэффициента скорости сушки  $K$  легко определяется графическим методом после того, как из тех же опытных кривых устанавливается значение критического влагосодержания  $u_{кр}$  и величина  $u^*$ .

Численное значение коэффициента  $K$  определяется в основном внутренними переносными свойствами капиллярно-пористого влажного материала. Действительно, при изменении внешних условий меняется величина наружного сопротивления переносу влаги от поверхности влажного материала к сушильному агенту, а следовательно, и значение интенсивности сушки в первом периоде  $N$ . При этом величина критического влагосодержания, зависящая от соотношения внешнего и внутреннего сопротивлений, также изменяется.

Анализ экспериментальных данных по скорости сушки некоторых материалов дает основание полагать, что коэффициент  $K$  для периода падающей скорости может быть связан с величиной  $N$  простым линейным соотношением:

$$K = \chi N \quad (5.52)$$

Величина  $\chi$  называется относительным коэффициентом сушки и определяется свойствами данного материала.

Соотношение (5.52) означает, что влияние внешних условий сушки и внутренних тепло- и массопереносных свойств материалов в пределах второго периода можно представить отдельными множителями. Таким образом, относительное влияние температуры, скорости и влагосодержания сушильного агента во втором периоде сушки оказывается тем же, что и при постоянной скорости. Линейная аппроксимация кинетики сушки во втором периоде (5.50) дает возможность формально связать величины  $K$  и  $N$  из условия равенства скоростей сушки в первом и втором периодах при  $u = u_{кр}$ :  $N = K(u_{кр} - u^*)$ , откуда  $K = N/(u_{кр} - u^*)$  и  $\chi = 1/(u_{кр} - u^*)$ ; следовательно, все влияние внутренних свойств конкретного материала оказывается содержащимся в величинах критического и равновесного влагосодержания.

В некоторых случаях экспериментальные точки в координатах скорость сушки — влагосодержание не дают основания аппроксими-

мировать полученные кривые отрезками прямых линий, но допускают описание опытных данных единой, более сложной зависимостью. Так, например, используется следующая форма уравнения кривой сушки в периоде падающей скорости:

$$-\frac{1}{N} \frac{du}{d\tau} = \frac{(u - u^*)^m}{A + B(u - u^*)^m} \quad (5.53)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $m$  — постоянные, определяемые из опыта.

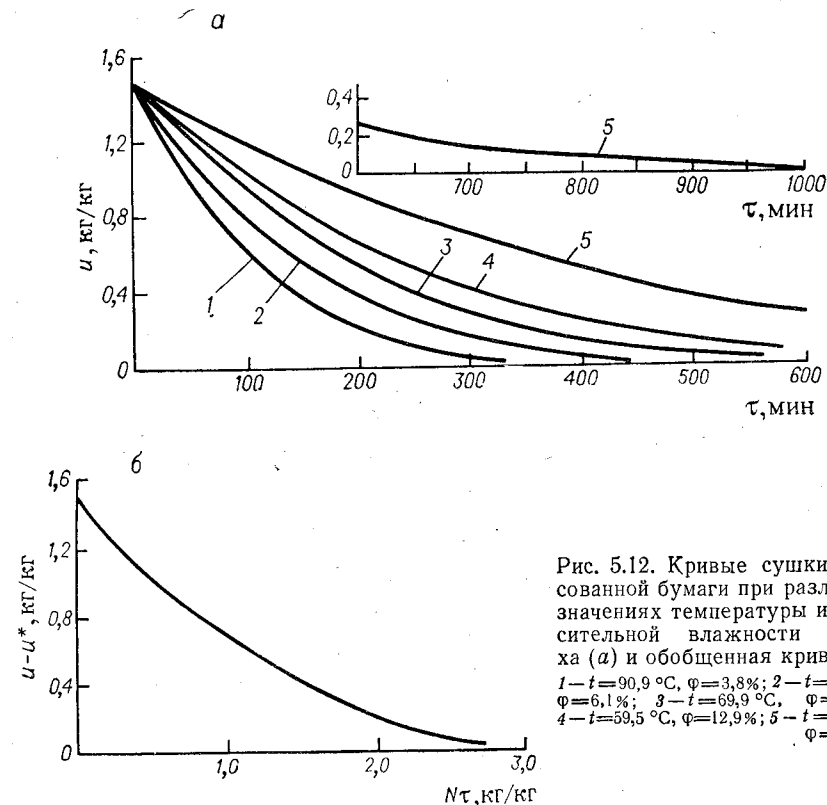


Рис. 5.12. Кривые сушки прессованной бумаги при различных значениях температуры и относительной влажности воздуха (а) и обобщенная кривая (б):  
1 —  $t = 90,9^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 3,8\%$ ; 2 —  $t = 78,5^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 6,1\%$ ; 3 —  $t = 69,9^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 11,2\%$ ;  
4 —  $t = 59,5^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 12,9\%$ ; 5 —  $t = 60,8^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 20,6\%$ .

Полагают [10, 11], что показатель степени  $m$  зависит от формы связи влаги с материалом и его влагопереносных свойств, а коэффициенты  $A$  и  $B$  — от формы и размеров образца. Несмотря на возможность повышения точности аппроксимации опытных данных, описание процесса соотношением (5.53) имеет недостаток по сравнению с методом относительного коэффициента сушки — необходимость определения трех коэффициентов вместо одного.

Зависимость между влагосодержанием  $u$  и временем сушки  $\tau$  находится интегрированием уравнения (5.53).

Еще один метод обобщения опытных данных [12] основан на том, что экспериментальные кривые сушки данного материала, полученные при различных режимах процесса, но при одном и том

же начальном влагосодержании  $u_0$ , практически совмещаются в одну кривую, построенную в координатах  $u - N\tau$  (рис. 5.12). Это соответствует равенству

$$N_1\tau_1 = N_2\tau_2 = \dots = N_n\tau_n = (N\tau) = \text{const} \quad (5.54)$$

Здесь  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  — отрезки времени сушки, в течение которых влагосодержание материала изменяется от  $u_0$  до некоторого одинакового для всех режимов значения  $u$ . Каждому режиму соответствует определенное численное значение константы  $N$  в соотношении (5.54). Таким образом, если известна зависимость скорости сушки в первом периоде  $N$  от основных режимных параметров, то с помощью обобщенной кривой можно воссоздать все семейство кривых сушки от одинаковых начальных влагосодержаний. Каждая из кривых такого семейства будет соответствовать кинетике сушки данного материала при определенных внешних параметрах.

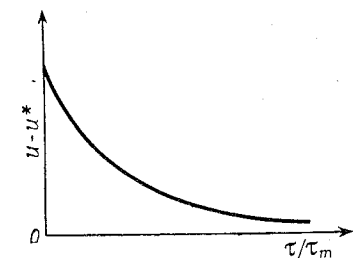


Рис. 5.13. Обобщенная кривая сушки в зависимости от времени, отнесенного к длительности сушки данного материала.

На основе соотношения (5.54) можно получить несколько иной метод обобщения кривых сушки, практически более удобный в тех случаях, когда начальное влагосодержание материала меньше критического ( $u_0 \leq u_{кр}$ ) и период постоянной скорости сушки отсутствует:

$$\tau_1/\tau_{m1} = \tau_2/\tau_{m2} = \dots = \tau_n/\tau_{mn} = (\tau/\tau_m) = \text{const} \quad (5.55)$$

где  $\tau_{m1}, \tau_{m2}, \dots, \tau_{mn}$  — длительность процесса сушки в некотором диапазоне фиксированных значений  $u_0$  и  $u_{кр}$  при различных режимах (рис. 5.13).

Значение константы в соотношении (5.55), полученное из опытов, в зависимости от режимных параметров дает возможность по обобщенной кривой сушки (построенной по единственной опытной кривой) получить кинетические кривые сушки при любых температурах, скоростях и влажностях сушильного агента.

Как и любой другой метод обобщения экспериментальных данных, соотношения (5.54) и (5.55) требуют экспериментального подтверждения для каждого материала и конкретных условий его обработки в сушильном аппарате.

Рассмотренные здесь формы аппроксимации и обобщения опытных кривых сушки дают возможность определить продолжительность процесса сушки до любого требуемого конечного влагосодержания. Для этого достаточно суммировать длительность сушки в каждом из последовательных периодов:  $\tau_1 + \tau_{II}$ , где  $\tau_1 = \frac{1}{N}(u_0 - u_{кр})$  — время, в течение которого материал высушивается от начального влагосодержания до критического, и

$\tau_{II} = \frac{1}{\chi N} \ln \frac{u_{кр} - u^*}{u_k - u^*}$  — продолжительность сушки во втором периоде от  $u_{кр}$  до нужного конечного влагосодержания  $u_k$ .

Процесс нагрева влажного материала в значительной степени зависит от кинетики процесса сушки. Тепло  $j_t(\tau)$ , подводимое к высушиваемому материалу в общем случае конвекцией, теплопроводностью и излучением, затрачивается на испарение влаги и на нагрев материала. Количество тепла, пошедшее на нагрев единицы массы абсолютно сухой основы влажного тела и содержащейся в нем влаги, равно  $(c_T + c_B u) \frac{dt_T}{d\tau}$ , а тепло, расходуемое на испарение влаги,  $q \frac{du}{d\tau}$ .

Тепловая мощность, обеспечивающая скорость нагрева  $(dt_T/d\tau)$  и сушки  $(du/d\tau)$  единицы объема влажного материала, равна:

$$Q_V = (c_T + c_B u) \rho_T \frac{dt_T}{d\tau} + \rho_T q \frac{du}{d\tau} \quad (5.56)$$

Вводя отношение объема тела к его поверхности  $V/F = R_V$ , можно записать поток тепла, получаемый единицей поверхности материала:

$$j_t = \rho_T R_V q \frac{du}{d\tau} \left( 1 + \frac{\bar{c}}{q} \frac{dt_T}{du} \right) \quad (5.57)$$

где  $\bar{c} = c_T + c_B u$  — теплоемкость влажного материала.

Таким образом, скорость сушки и количество тепла, подводимое к телу, пропорциональны коэффициентам, зависящим от изменения температуры материала, приходящегося на единицу изменения влагосодержания  $(dt_T/du)$ . Эта величина, называемая температурным коэффициентом процесса сушки, оказывается функцией среднего влагосодержания материала и характера связи влаги с материалом. Безразмерная группа  $\frac{\bar{c}}{q} \frac{dt_T}{du} = Rb$  (критерий Ребиндера) определяет отношение количеств тепла, затрачиваемых на нагрев влажного материала и на испарение влаги. В периоде постоянной скорости сушки влажный материал имеет неизменную температуру, и значение критерия  $Rb$  равно нулю. Зависимость температурного коэффициента сушки и критерия  $Rb$  от влагосодержания материала в периоде падающей скорости сушки должна определяться опытным путем для каждого материала. Поскольку по мере удаления влаги количество тепла, расходуемое на испарение влаги, уменьшается, а теплота нагревания увеличивается, то значение  $Rb$  по мере понижения влагосодержания возрастает. Опытные данные показали [1] незначительное влияние скорости и влажности сушильного агента на величину  $Rb$ . Зависимость  $Rb$  от текущего влагосодержания материала и температуры сушильного агента может быть представлена в виде следующих аппроксимационных выражений:

$$Rb = A e^{-n(u-u^*)} \quad \text{или} \quad Rb = A_1 (u - u^*)^m$$

где  $n$  и  $m$  зависят от вида и формы высушиваемого материала, а  $A$  и  $A_1$  — от температуры теплоносителя.

Зависимость  $Rb$  от влагосодержания и температуры сушильного агента дает возможность определить температуру влажного материала в любой момент сушки.

Знание кинетики нагрева материала в процессе его обезвоживания необходимо для расчета изменения параметров (в частности температуры) сушильного агента в процессе его взаимодействия с влажным материалом при расчете сушильных аппаратов.

### 5.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Получение информации о кинетике сушки и нагреве влажных материалов обычно не представляет экспериментальных трудностей, если при контакте с образцом сушимого материала параметры среды (температура и влагосодержание) практически не изменяются в процессе опыта. Это не сложно организовать при конвективной сушке материалов, наружная поверхность которых не настолько велика, чтобы представлять собой существенный сток тепла для сушильного агента. При этом параметры сушильного агента можно считать практически неизменными.

Иначе обстоит дело при изучении кинетики сушки и нагрева дисперсных материалов с развитой наружной поверхностью, поглощающих значительную долю тепла сушильного агента, что приводит к уменьшению его температуры по мере контакта со слоем влажного материала. В таких случаях исследуемый образец контактирует с сушильным агентом переменной температуры. Характер изменения температуры определяется совокупностью всех параметров процесса теплообмена (величина поверхности сушки, коэффициент теплоотдачи, массовый расход теплоносителя, его теплоемкость и т. д.). Кроме того, значение температуры сушильного агента зависит от характера его движения в зоне контакта с материалом. Если обратное перемешивание в потоке теплоносителя отсутствует (режим полного вытеснения), а температура материала не зависит от продольной координаты по ходу теплоносителя, то падение температуры сушильного агента имеет экспоненциальный характер.

Дополнительная трудность заключается в том, что по мере падения скорости сушки параметры окружающей среды (сушильного агента) изменяются во времени (рис. 5.14, а), причем характер изменения зависит от особенностей кинетики процесса тепло- и массообмена.

При работе с тонким слоем дисперсного материала толщиной в одно зерно сушильный агент не изменяет существенно свои параметры. Тогда можно говорить о постоянстве внешних условий при сушке и в этом случае относить полученные кинетические результаты к средним арифметическим значениям параметров среды (рис. 5.14, б). Недостаток работы с тонким слоем состоит в том,

что общее количество влажного материала при этом часто оказывается слишком малым, что не дает возможности отбирать достаточные для анализа пробы. Кроме того, при изучении кинетики сушки материала в псевдооживленном слое характер поведения обеих фаз слоя зависит от его высоты, поэтому не всегда можно уменьшить высоту слоя до размера одного зерна.

В настоящее время предложено несколько методов изучения кинетики сушки дисперсных материалов в псевдооживленном слое. Так, кинетические данные можно получить, используя метод меченых частиц. Для этого в непрерывнодействующий аппарат с псевдооживленным слоем одновременно вводится небольшая порция подкрашенных частиц, начальная влажность которых одинакова с основной массой поступающего в аппарат материала. Они

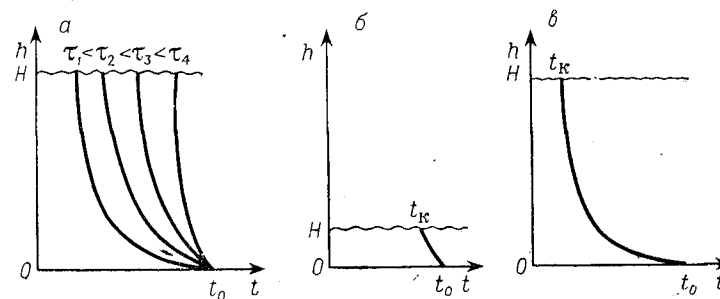


Рис. 5.14. Профили температуры сушильного агента по высоте псевдооживленного слоя: а — периодическая сушка; б, в — непрерывная сушка в слоях малой и большой высоты соответственно.

распространяются по всему объему слоя и покидают его вместе с основной массой продукта. После выгрузки из аппарата меченые частицы отделяют и анализируют на влагосодержание. Время отбора каждой пробы фиксируется от момента вбрасывания исследуемых частиц. Таким образом, получают зависимость влагосодержания исследуемого материала от времени его сушки.

Параметры сушильного агента в данном случае изменяются по высоте псевдооживленного слоя, но остаются постоянными во времени (рис. 5.14, в), поскольку профили температуры и влагосодержания сушильного агента в стационарном процессе не изменяются. Температурный уровень процесса, т. е. среднюю температуру воздуха, можно изменять величиной расхода основной массы материала и температурой сушильного агента на входе в аппарат.

В процессе сушки меченые частицы находятся в «натуральных» условиях, т. е. контактируют с материалом таких же параметров, что и в действительном процессе непрерывной сушки. Условия эксперимента отличаются от обычной непрерывной сушки лишь наличием метки на одной из порций введенного влажного продукта.

Отметим, что именно этим методом непосредственно показано, что кривая сушки при постоянном значении температуры сушильного агента в непрерывном режиме резко отличается от кривой сушки того же материала в периодическом процессе (рис. 5.15) при одинаковых значениях температуры сушильного агента на входе в псевдооживленный слой [13]. Однако наряду с несомненным достоинством метод меченых частиц обладает и существенными недостатками. Во-первых, исследуемая проба материала не может быть большой, так как вводить ее нужно быстро, не изменив заметно количества материала в слое. Из этого следует, что число меченых частиц в каждой из проб на линии выхода материала оказывается малым, а точность анализа на влагосодержание малой массы материала незначительна. Во-вторых, меченые частицы после выхода их из аппарата должны быть отделены от остального материала и изолированы достаточно быстро, чтобы их влагосодержание не успело измениться. Контрольные опыты с некоторыми материалами показали [14], что за несколько секунд, необходимых для выборки меченых частиц из пробы, их влагосодержание успевает измениться  $\geq 60\%$ , причем эта погрешность может иметь разные знаки в зависимости от гигроскопичности материала, его температуры и влагосодержания после сушки. Кроме того, кинетика сушки материала не должна изменяться вследствие нанесения метки.

В литературе [15] описан метод изучения кинетики сушки, в котором измерение текущего влагосодержания материала осуществляется по величине влажности уходящего сушильного агента. Порция исследуемого влажного материала вбрасывается в предварительно прогретый псевдооживленный слой такого же, но сухого продукта. Сушильный агент, проходящий через слой частиц, увеличивает свою влажность только за счет влагоотдачи влажной порции материала. Динамику изменения влажности сушильного агента на выходе из слоя определяют психрометрическим способом, а текущее значение влагосодержания материала рассчитывают по соотношениям материального баланса. Здесь не нужно производить отбор проб материала и его длительный анализ. Однако чувствительность психрометрического способа измерения влажности воздуха требует применения значительных по массе порций вбрасываемого материала, что может заметно изменить температуру сушильного агента в пределах псевдооживленного слоя. Кроме того, частицы исследуемой навески материала в процессе сушки контактируют в слое с предварительно высушенными прогретыми частицами, что не соответствует условиям непрерывной сушки, когда каждая частичка в псевдооживленном слое контактирует с частицами, имеющими различные значения температуры и влагосодержания.

Один из упрощенных методов получения информации о кинетике сушки отдельной частицы влажного материала в псевдооживленном слое основывается на допущении о квазистационарном характере процесса относительно изменения температуры сушиль-

ного агента при осуществлении периодической сушки некоторой порции влажного материала [16]. Иными словами, предполагается, что скорость сушки частицы в каждый момент времени соответствует мгновенному значению средней по высоте псевдооживленного слоя температуре теплоносителя, которая в свою очередь принимается равной температуре частиц. Следует полагать, что такого рода допущение тем более справедливо, чем мельче частицы сушеного материала.

Влажный материал одновременно загружается в псевдооживленный слой, и через определенные промежутки времени осуществляется отбор проб для анализа их на влажность продукта.

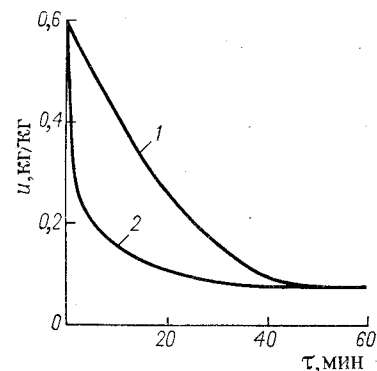


Рис 5.15. Кривые сушки материала СГ-1:  
1 — периодический процесс; 2 — непрерывный процесс.

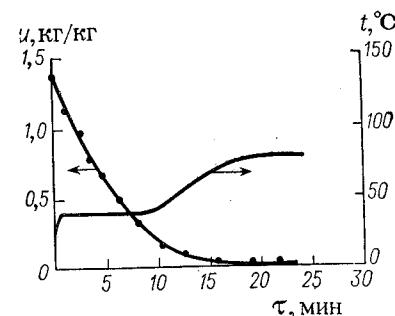


Рис. 5.16. Кривая сушки и нагрева перхлорвиниловой смолы.

Температура псевдооживленного слоя непрерывно измеряется. Получаемая в процессе эксперимента кривая сушки материала в каждой своей точке соответствует различным температурам, зафиксированным на температурной кривой псевдооживленного слоя.

Обработка кривых может проводиться различными способами. Производная  $du/d\tau$  в каждой точке кривой сушки относится к мгновенному значению температуры псевдооживленного слоя. Таким образом получают зависимости типа  $du/d\tau = f(\tau, t)$ .

Наиболее простой обработка опытных результатов оказывается в том случае, когда опытные данные по скорости сушки можно представить в виде двух участков: периода постоянной скорости сушки и периода падающей скорости, описываемых уравнениями (5.48) и (5.50). Константы  $N$  и  $K$  зависят от условий проведения процесса и главным образом от температуры в слое материала. Для первого периода постоянной скорости обработка опытных данных заключается в определении зависимости коэффициента  $N$  от температуры:

$$N(t) = - \frac{du}{d\tau}$$

Если для исследуемого материала пренебречь равновесным влагосодержанием, то выражение для коэффициента скорости сушки во втором периоде будет иметь вид:

$$K(t) = -\frac{1}{u} \frac{du}{d\tau} \quad (5.58)$$

Получив значение производной  $du/d\tau$  при различных температурах из опытных кривых, находят графические зависимости  $N(t)$  и  $K(t)$ .

Процедура определения коэффициентов сушки изложенным способом достаточно проста, но графическое или численное дифференцирование экспериментальных данных может приводить к значительным ошибкам. Особенно это относится к начальным и конечным участкам кривых, так как в начальной стадии сушки при высокой интенсивности процесса трудно получить достаточное количество экспериментальных точек за малый промежуток времени, а асимптотическая часть кривой не обладает достаточной точностью вследствие погрешностей измерения малых влагосодержаний материала.

Этих недостатков лишен интегральный метод обработки результатов периодического эксперимента. Для периода постоянной скорости сушки температура псевдооживленного слоя остается практически постоянной, и для определения  $N$  достаточно выделить на экспериментальной кривой сушки линейный участок и отнести полученное значение коэффициента к соответствующей площадке на температурной кривой (см. рис. 5.16). Для второго периода интегрирование соотношения (5.58) дает выражение:

$$\ln \frac{u_{кр}}{u} = \int_{\tau_{кр}}^{\tau} K[t(\tau)] d\tau \quad (5.59)$$

Искомую зависимость  $K(t)$  представляют [16] в виде аппроксимирующего полинома, например, второго порядка:  $K(t) = a + bt + ct^2$ , подстановка которого в уравнение (5.59) дает:

$$\ln \frac{u_{кр}}{u} = a(\tau - \tau_{кр}) + b \int_{\tau_{кр}}^{\tau} t(\tau) d\tau + c \int_{\tau_{кр}}^{\tau} t^2(\tau) d\tau \quad (5.60)$$

Значения интегралов в соотношении (5.60) вычисляются по известным из эксперимента температурным кривым любым приближенным методом. Выбирая на опытных кривых сушки и на температурных кривых по несколько точек при одинаковом времени

и вычисляя для каждой из точек величины  $\tau - \tau_{кр}$ ,  $\int_{\tau_{кр}}^{\tau} t(\tau) d\tau$ ,

$\int_{\tau_{кр}}^{\tau} t^2(\tau) d\tau$  и  $\ln \frac{u_{кр}}{u}$ , получают систему линейных уравнений, из ко-

торой находят коэффициенты аппроксимации  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Для определения трех коэффициентов достаточно обработать данные трех точек при трех различных временах сушки. Однако для повышения точности искомых результатов число точек, включаемых в обработку, может быть увеличено. Это приводит к системе с большим числом уравнений, из которых искомые константы могут определяться, например, методом наименьших квадратов. Порядок аппроксимационных полиномов для  $K(t)$  может быть увеличен с соответствующим усложнением вычислений.

Данные опытов (рис. 5.16) были обработаны как дифференциальным, так и интегральным методами, что дало удовлетвори-

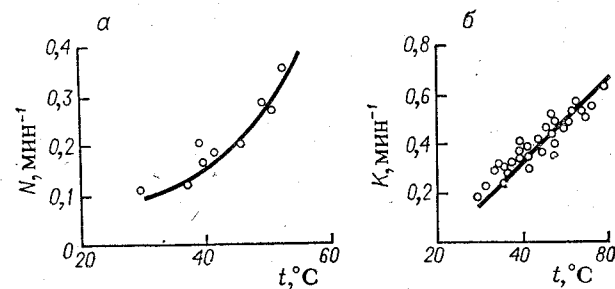


Рис. 5.17. Зависимость констант скорости сушки перхлорвиниловой смолы от температуры процесса.

тельное согласие. Влияние температуры на константы  $N$  и  $K$  иллюстрируется рис. 5.17.

В качестве еще одного метода изучения кинетики сушки и нагрева дисперсных материалов в псевдооживленном слое предлагается периодическая сушка навески исследуемого продукта с принудительным поддержанием средней температуры сушильного агента в пределах слоя на постоянном уровне [17]. При этом предполагается, что для кинетики сушки и нагрева псевдооживленного материала при его быстром перемещении по объему слоя существенны лишь средние по высоте слоя значения параметров сушильного агента независимо от того, каковы конкретные распределения этих величин.

Поддерживать постоянство средней температуры теплоносителя во времени проще в случае работы со слоем малой высоты, при прохождении через который сушильный агент меняет свои параметры незначительно. Это позволяет считать среднее значение каждого параметра, как среднее арифметическое между их входными и выходными величинами, но незначительное количество материала в тонком слое вызывает необходимость проводить опыт два-три раза для построения одной кинетической кривой.

При работе с высоким слоем средние значения параметров сушильного агента должны определяться как среднеинтегральные величины. Кинетические данные, полученные в высоком псевдоожигенном слое, интегрально учтут влияние на кинетику эффектов неравномерности перемешивания фаз, образования застойных зон, проскока сушильного агента, характерных для слоя реальной высоты.

Измерение и регулирование средней температуры теплоносителя проводилось равномерно расположенными по высоте слоя термопарами, суммарный сигнал которых подавался на регулятор температуры. При равномерном по высоте слоя расположении

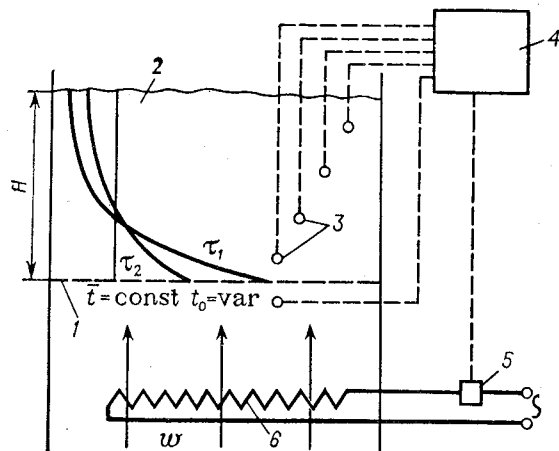


Рис. 5.18. Схема регулирования среднего по высоте псевдоожигенного слоя значения температуры сушильного агента ( $\bar{t}$ ):

1 — распределительная решетка аппарата; 2 — псевдоожигенный слой; 3 — термопары; 4 — регулятор температуры; 5 — реле; 6 — электродогреватель сушильного агента.

термопар, показанном на рис. 5.18, средняя интегральная температура сушильного агента равна среднему арифметическому значению температур:

$$\bar{t} = \frac{1}{H} \int_0^H t(h) dh = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4}{4}$$

Возможно неравномерное расположение термомпар. Тогда при усреднении их показаний должны вводиться соответствующие весовые коэффициенты.

Непрерывно измеряемые в ходе опыта средние значения температуры подаются на регулятор, который соответствующим автоматическим изменением температуры сушильного агента на входе в зону сушки поддерживает постоянство средней температуры.

С целью уменьшения тепловых потерь от зоны псевдоожигенного материала в окружающую среду газораспределительная решетка аппарата была изготовлена из теплоизоляционного материала и устанавливалась несколько выше металлических фланцев.

Кинетика нагрева материала в процессе сушки изучалась следующим образом. Пробы материала периодически отбирались в бюксы с двойными стенками, пространство между которыми было

вакуумировано для уменьшения тепловых потерь. Температура проб измерялась термопарой, проходящей через пробковую крышку. Бюксы предварительно тарировались по каждому материалу.

Для изучения зависимости кинетики сушки от влагосодержания сушильного агента влажность последнего изменялась регулированием подачи воды в специальную испарительную камеру, расположенную между калорифером и сушильным аппаратом.

Для сокращения времени переходного режима перед загрузкой влажного материала устанавливалось значение температуры сушильного агента несколько превышающее то, при котором должен проводиться опыт по сушке. Величина предварительного перегрева определялась предшествующими опытами из условия равенства площадей ABO и OMC (рис. 5.19). После загрузки материала датчик регулятора температуры устанавливался в положение, при котором во время опыта автоматически поддерживается средняя по высоте псевдоожигенного слоя температура сушильного агента.

Форма обобщения экспериментальных результатов, вообще говоря, не зависит от принятого метода получения кинетических данных. Оказывается, однако, что далеко не всегда опытные кривые сушки и нагрева дисперсных материалов можно аппроксимировать простыми соотношениями типа (5.49) или (5.50). Не удается иногда обобщить экспериментальные данные и на базе предположения о раздельном влиянии на кинетику сушки внешних условий и характера связи влаги с материалом в виде соотношения (5.52) или в форме (5.54). Часто приходится искать иные формы компактного представления кривых сушки и нагрева дисперсных материалов.

Опытные данные по кинетике сушки, полученные тем или иным методом, в общем случае могут быть представлены в виде степенной зависимости скорости сушки от влагосодержания материала.

Одним из часто используемых видов представления опытных кривых сушки является степенная зависимость скорости сушки от текущего значения среднего по толщине материала влагосодержания:

$$-\frac{du}{d\tau} = K(u - u^*)^n \quad (5.61)$$

Такой вид функциональной зависимости не может быть получен из физического анализа процесса сушки и должен рассматриваться лишь как одна из форм аппроксимации опытных кривых. Коэффициенты K и n оказываются, как правило, функциями внешних условий процесса сушки и зависят от вида материала. Аналогичной формой можно аппроксимировать кривую нагрева материала.

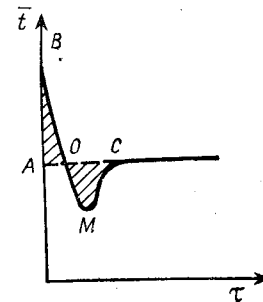


Рис. 5.19. Изменение средней температуры сушильного агента во времени.

Основное преимущество использования экспериментальной кинетики сушки по сравнению с теми или иными модельными представлениями состоит в том, что кривые сушки и нагрева могут быть получены с одинаковой степенью легкости как для частиц правильной геометрической формы, так и для полидисперсной смеси частиц неправильной формы. Опытные кривые сушки и нагрева суммарно учтут влияние полидисперсности и формы отдельных фракций материала.

Кинетические данные того или иного материала, полученные экспериментально в зависимости от значений внешних параметров, используются для анализа процесса при различных условиях взаимодействия массы дисперсного материала и сушильного агента.

### 5.7. РАСЧЕТ АППАРАТОВ ДЛЯ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Простые модели сушки отдельных частиц материала дают возможность получить сравнительно несложные формулы для определения основных параметров процесса сушки при той или иной схеме относительного движения фаз в аппарате.

#### Противоточный аппарат полного вытеснения

Примем, что кинетика сушки сферической частицы соответствует уравнению (5.48), а температура материала на входе в аппарат и в процессе сушки равна температуре мокрого термометра. Баланс тепла для бесконечно малого элемента высоты слоя  $dh$  без учета тепловых потерь в окружающую среду:

$$-G_r c_r dt = V \rho_r q du \quad (5.62)$$

где  $G_r$  — массовый расход сушильного агента;  $c_r$  — теплоемкость сушильного агента;  $V$  — объемный расход материала.

Полагая, что кинетика процесса сушки лимитируется скоростью теплообмена сушильного агента с поверхностью влажных частиц, для количества тепла, получаемого суммарной поверхностью частиц в объеме  $S dh$  будем иметь:  $\frac{6\alpha(1-\varepsilon)}{d} (t - t_m) S dh$ . Последнее выражение приравнивается левой части баланса (5.62), откуда после интегрирования при условии  $t|_{h=0} = t_0$  получится экспоненциальное падение температуры сушильного агента:

$$t = t_m + (t_0 - t_m) e^{-\frac{6\alpha(1-\varepsilon)}{G_r c_r d} S h} \quad (5.63)$$

Количество тепла, воспринятого поверхностью влажного материала, расходуется на испарение влаги, что приводит к уменьшению влагосодержания:

$$\frac{6\alpha(1-\varepsilon)}{d} (t - t_m) S dh = V \rho_r q du$$

Интегрирование этого уравнения с использованием зависимости (5.63) и при условии  $u|_{h=H} = u_0$  приводит к следующему со-

отношению между влагосодержанием материала и координатой вдоль сушильного аппарата:

$$u = u_0 - \frac{t_0 - t_m}{V \rho_r q} (e^{-Bh} - e^{-BH}) G_r c_r \quad (5.64)$$

где  $B = 6\alpha(1-\varepsilon)S/(G_r c_r d)$ .

При значении  $h=0$  из формулы (5.64) получается значение влагосодержания материала на выходе из аппарата:

$$u_k = u_0 - \frac{t_0 - t_m}{V \rho_r q} (1 - e^{-BH}) G_r c_r \quad (5.65)$$

#### Односекционный аппарат полного перемешивания

Рассмотрим непрерывную сушку материала в периоде постоянной скорости. Распределение частиц по времени пребывания в зоне сушки определяется соотношением (1.98), а влагосодержание частицы влажного материала в зависимости от времени нахождения ее в псевдооживленном слое соответствует уравнению (5.49), где  $N = \frac{6\alpha(\bar{t} - t_m)}{q \rho_r d}$  и  $\bar{t}$  — усредненная по высоте слоя температура сушильного агента.

Совместное рассмотрение соотношений (1.98) и (5.49) дает распределение материала по влагосодержанию на выгрузке из аппарата

$$\rho(u) = \frac{1}{N\bar{\tau}} e^{-\frac{u_0 - u}{N\bar{\tau}}} \quad (5.66)$$

в пределах  $u^* \leq u \leq u_0$ .

Доля материала, которая находится в зоне сушки в течение времени большего, чем  $\tau_m = (u_0 - u^*)/N$ , имеет одинаковое влагосодержание  $u^*$ . Величина этой доли определяется интегрированием распределения (1.98) в пределах от  $\tau = 0$  до  $\tau = \tau_m$ :

$$\frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\tau_m} e^{-\tau/\bar{\tau}} d\tau = 1 - e^{-\tau_m/\bar{\tau}} \quad (5.67)$$

Отметим, что такой же результат дает интегрирование распределения материала по влагосодержанию (5.66) в пределах  $u_0 - u^*$ .

Доля сухого материала  $X$ , имеющего влагосодержание  $u^*$ , может быть найдена интегрированием уравнения (5.66) в пределах  $\tau_m - \infty$ :

$$X = e^{-\tau_m/\bar{\tau}} = e^{-\frac{u_0 - u^*}{N\bar{\tau}}} \quad (5.68)$$

Коэффициент скорости сушки  $N$  зависит от температуры сушильного агента, усредненной по высоте псевдооживленного слоя ( $\bar{t}$ ). При равномерном распределении материала по высоте слоя и полном перемешивании все его параметры — влагосодержание и температура — одинаковы в любой точке псевдооживленного



слоя. Температура влажной доли материала принимается равной температуре мокрого термометра  $t_M$ , а сухой доли — средней температуре сушильного агента  $\bar{t}$  (последнее предположение подтверждается расчетами времени прогрева сухих частиц диаметром несколько миллиметров, которое составляет доли минуты, в то время как среднее время пребывания материала в сушильных аппаратах псевдооживленного слоя бывает значительно больше).

Средняя температура материала в слое определится как среднее взвешенное из температур влажной и сухой порций [18]:

$$\bar{t}_T = t_M(1 - X) + \bar{t}X \quad (5.69)$$

Движение сушильного агента в режиме полного вытеснения и его контакт с материалом, имеющим постоянную температуру  $\bar{t}_T$ , приводит к экспоненциальной зависимости температуры сушильного агента от высоты внутри псевдооживленного слоя (5.63), где вместо  $t_M$  для псевдооживленного слоя следует принять  $\bar{t}_T$ .

Температура теплоносителя на выходе из слоя равна

$$t_K = \bar{t}_T + (t_0 - \bar{t}_T)e^{-BH} \quad (5.70)$$

Средняя температура сушильного агента определится интегрированием профиля (5.63) в пределах слоя:

$$\bar{t} = \frac{1}{H} \int_0^H t(h) dh = \bar{t}_T + (t_0 - \bar{t}_T) \frac{1 - e^{-BH}}{BH} \quad (5.71)$$

Соотношение теплового баланса без учета тепловых потерь в окружающую среду имеет вид:

$$G_T [(c_T + c_{пx_0})t_0 - (c_T + c_{пx_K})t_K - q_{x_K}] + \rho_T V [(c_T + c_{вu_0})t_{T0} - (c_T + c_{в\bar{u}})t_M - (c_T + c_{вu^*})X(\bar{t} - t_M)] = 0 \quad (5.72)$$

Здесь  $\bar{u}$  — среднее влагосодержание материала, выгружаемого из аппарата, складывается из влаги, содержащейся в его влажной доле, и остаточной влаги в материале с влагосодержанием  $u^*$ :

$$\bar{u} = \int_{u^*}^{u_0} u \rho(u) du + Xu^* = u_0 - K\bar{t} \left(1 - e^{-\frac{u - u^*}{N\bar{t}}}\right) \quad (5.73)$$

Влагосодержание сушильного агента, покидающего аппарат ( $x_K$ ), определится из баланса по влаге:

$$V \rho_T (u_0 - \bar{u}) = G_T (x_K - x_0) \quad (5.74)$$

Система уравнений (5.68) — (5.74) представляет собой математическую модель процесса сушки в псевдооживленном слое материала в рамках принятых допущений.

В общем случае температура мокрого термометра и равновесная влажность материала являются функциями температуры и влагосодержания воздуха. В модели полного перемешивания твердой фазы — функциями средних значений этих параметров:

$t_M(\bar{t}, \bar{x})$  и  $u^*(\bar{t}, \bar{x})$ . Зависимость  $u^*(\bar{t}, \bar{x})$  должна быть известна для конкретного материала из специальных экспериментов, а явный вид зависимости  $t_M(\bar{t}, \bar{x})$  может быть получен из диаграммы Рамзина.

Для того чтобы получить значение среднего по высоте слоя влагосодержания сушильного агента, нужно найти распределение величины  $x$  по высоте псевдооживленного слоя. Это можно сделать, исходя из следующих соображений. Количество тепла, получаемое влажной долей материала  $(1 - X)$  в пределах элементарной высоты слоя  $dh$ , идет на испарение влаги, которая переходит в воздух и повышает его влагосодержание на величину  $dx$ :

$$\frac{\alpha}{q} 6 \frac{1 - \varepsilon}{d} S (1 - X) (t - t_M) dh = G_T dx \quad (5.75)$$

Подставляя в уравнение (5.75) распределение температуры  $t(h)$  согласно (5.63) и усредняя  $x$  по всей высоте слоя, получаем:

$$\bar{x} = x_0 + \frac{c_T(1 - X)}{2q} \left[ (\bar{t}_T - t_M) B + 2(t_0 - \bar{t}_T) \left(1 - \frac{1 - e^{-BH}}{BH}\right) \right] \quad (5.76)$$

Связь между скоростью сушильного агента, размером частиц материала, их плотностью и порозностью псевдооживленного слоя может быть принята в виде соотношения:

$$\frac{wd \cdot \rho_T (1 + \bar{u})}{\mu} = \frac{\varepsilon^{4,75} A_T}{18 + 0,6 \sqrt{A_T \varepsilon^{4,75}}} \quad (5.77)$$

Таким образом, постановка задачи расчета сушильного аппарата псевдооживленного слоя по заданным значениям  $u_0$ ,  $\bar{u}$ ,  $V$  и физическим характеристикам веществ приводит к системе взаимосвязанных уравнений (5.68) — (5.77), решение которой должно определить размеры слоя и расход сушильного агента с заданной по технологическим соображениям начальной температурой. Анализ показывает [18], что сформулированная модель процесса имеет две степени свободы. Следовательно, процесс сушки в заданных пределах по влагосодержанию материала можно осуществить при различных комбинациях параметров.

**Пример 5.1.** Рассмотрим процесс непрерывной сушки монодисперсного материала сферической формы при следующих условиях:  $V = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $\rho_T = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;  $t_0 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $u_0 = 0,55 \text{ кг}/\text{кг}$ ,  $\bar{u} = 0,05 \text{ кг}/\text{кг}$ .

На рис. 5.20 и в табл. 5.2 приводятся результаты расчетов, представленных как зависимость высоты псевдооживленного слоя от диаметра частиц монодис-

Таблица 5.2

Влагосодержание материала $\bar{u}$ , кг/кг сухого	Высота слоя $H$ (в м) при различных значениях температуры $\bar{t}$ , $^\circ\text{C}$			
	67,0	74,1	92,1	128,1
0,05	0,42	0,27	0,13	0,043
0,03	1,1	0,60	0,27	0,072
0,015	—	—	1,0	0,16

персного материала при различных значениях порозности слоя и средней температуры сушильного агента. Явный вид зависимости  $u^*(\bar{t}, \bar{x})$  при этих расчетах был получен в предварительных опытах.

Результаты расчетов показывают, что чем выше  $\bar{t}$  (а следовательно, и  $t_k$ ), тем ниже может быть принята высота слоя, но при этом возрастают сечение слоя, расход сушильного агента (при  $\omega = \text{const}$ ) и затраты на подводимое тепло. Однако низкие значения  $t_k$ , соответствующие малым величинам  $G_r$ , приводят к более высоким слоям, иногда нежелательным по их гидродинамическим свойствам. Значительное влияние равновесной влажности материала и ее зависимости от  $\bar{t}$  и  $\bar{x}$  на высоту слоя оказывается существенным при близких значениях  $\bar{u}$  и  $u^*$  (рис. 5.21). Учет зависимости  $u^*(\bar{t}, \bar{x})$  приводит к появлению физически нереального условия  $u^*(\bar{t}, \bar{x}) > \bar{u}$  при попытке осуществить процесс с высокими значениями коэффициента использования подводимого тепла. Такому условию соответствуют прочерки в табл. 5.2, где приводятся расчетные значения высоты слоя при

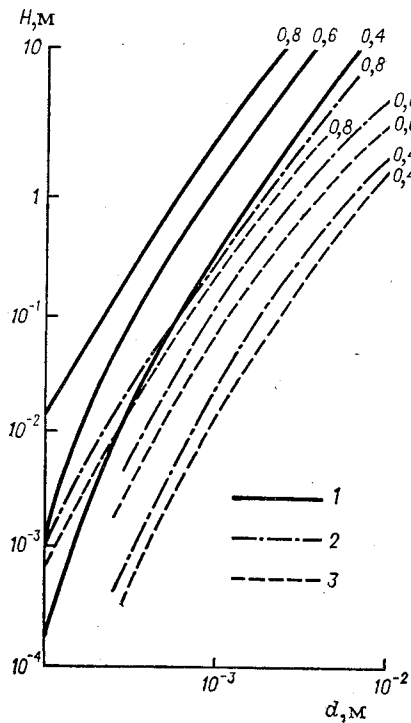


Рис. 5.20. Зависимость необходимой высоты псевдооживленного слоя  $H$  от размера частиц материала  $d$  при различных порозностях  $\varepsilon$  и средних температурах воздуха  $\bar{t}$ : значения  $\bar{t}$  (в °C): 1—45; 2—67; 3—74,1. Цифры около кривых — значения  $\varepsilon$ .

различных конечных влажностях материала (исходные данные для расчета здесь те же, что и на рис. 5.21).

Обратимся теперь к процессу сушки материала, имеющего кинетику, соответствующую только периоду падающей скорости — см. (5.50) при  $u_0 \leq u_{кр}$ . Интегрирование при начальном условии  $u|_{\tau=0} = u_0$  приводит к следующей связи времени сушки и текущего влагосодержания:

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{u_0 - u^*}{u - u^*} \quad (5.78)$$

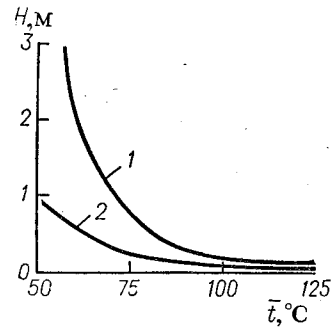


Рис. 5.21. Зависимость высоты псевдооживленного слоя  $H$  от средней температуры воздуха  $\bar{t}$  при  $V = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $t_0 = 200 \text{ °C}$ ,  $u_0 = 0,55$ ,  $\bar{u} = 0,05$ ,  $\varepsilon = 0,4$ ,  $d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ : 1 — расчет при условии  $u^* \neq 0$ ; 2 — расчет при  $u^* = 0$ .

При полном перемешивании твердой фазы совместное рассмотрение уравнений (1.98) и (5.78) дает возможность получить распределение выгружаемого материала по влагосодержанию [19]:

$$\rho(u) = \frac{u_0 - u^*}{K\bar{\tau}} \left( \frac{u - u^*}{u_0 - u^*} \right)^{\frac{1}{K\bar{\tau}} - 1} \quad (5.79)$$

Среднее влагосодержание материала определится интегрированием по всему диапазону изменения влагосодержания:

$$\bar{u} = \int_{u^*}^{u_0} u \rho(u) du = \int_{u^*}^{u_0} u \frac{u_0 - u^*}{K\bar{\tau}} \left( \frac{u - u^*}{u_0 - u^*} \right)^{\frac{1}{K\bar{\tau}} - 1} du = u^* + \frac{u_0 - u^*}{1 + K\bar{\tau}} \quad (5.80)$$

Рассмотрим теперь более общий случай, когда начальное влагосодержание материала превышает критическое ( $u_0 \geq u_{кр}$ ), а кинетику сушки отдельного зерна можно представить в виде двух периодов постоянной и уменьшающейся скорости. Время сушки отдельного зерна в таком случае связано с его текущим влагосодержанием и параметрами процесса соотношением

$$\tau = \frac{u_0 - u_{кр}}{N} + \frac{1}{K} \ln \frac{u_{кр} - u^*}{u - u^*} \quad (5.81)$$

использование которого в уравнении (1.98) приводит к следующей плотности распределения материала по влагосодержанию:

$$\rho'(u) = \frac{1}{K\bar{\tau}} \exp \left( -\frac{1}{K\bar{\tau}} \frac{u_0 - u}{u_{кр} - u^*} \right) \quad (5.82)$$

при  $u_0 \geq u \geq u_{кр}$

$$\rho''(u) = \frac{1}{u_{кр} - u^*} \exp \left( -\frac{1}{K\bar{\tau}} \frac{u_0 - u^*}{u - u^*} \right) \left( \frac{u_{кр} - u^*}{u - u^*} \right)^{-1/(K\bar{\tau})} \quad (5.83)$$

при  $u^* \leq u \leq u_{кр}$ .

Среднее влагосодержание материала определится интегрированием по каждому периоду:

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \int_{u_{кр}}^{u_0} u \rho'(u) du + \int_{u^*}^{u_{кр}} u \rho''(u) du = \\ &= u_0 - K\bar{\tau} (u_{кр} - u^*) \left[ 1 - \frac{K\bar{\tau}}{1 + K\bar{\tau}} \exp \left( -\frac{1}{K\bar{\tau}} \frac{u_0 - u_{кр}}{u_{кр} - u^*} \right) \right] \quad (5.84) \end{aligned}$$

В полученных соотношениях для среднего влагосодержания дисперсного материала (5.80) и (5.84) величины  $K$ ,  $u_{кр}$  и  $u^*$  в общем случае оказываются зависящими от условий, устанавливающих в процессе самой сушки (прежде всего — от средних значений температуры и влагосодержания сушильного агента). В свою очередь эти средние параметры должны определяться совместным анализом кинетического уравнения для  $\bar{u}$  и соотношениями теплового баланса и баланса по влагосодержанию сушильного агента. Для того чтобы математическая модель процесса

сушки была замкнутой, необходимо помимо кинетики сушки иметь информацию о кинетике нагрева частиц материала.

Рассмотрим процесс сушки в псевдооживленном слое в рамках прежних предположений относительно поведения фаз, но при кинетике более общего вида:  $u(\tau, \bar{l}); t_\tau(\tau, \bar{l})$ .

Расчет аппарата с псевдооживленным слоем сводится к комбинации внешних параметров, удовлетворяющих уравнению теплового баланса, который можно записать в следующей форме:

$$G_\Gamma (c_\Gamma + c_{\Gamma x_0}) (t_0 - t_K) + \rho_\Gamma V (c_\Gamma + c_{\Gamma u_0}) t_{\Gamma 0} = \rho_\Gamma V [(c_{\Gamma t_K} + q) (u_0 - \bar{u}) + \bar{I}] \quad (5.85, a)$$

где уравнения

$$\bar{u} = \int_0^\infty \rho(\tau, \bar{v}) u(\tau, \bar{l}) d\tau \quad (5.85, б)$$

$$\bar{I} = \int_0^\infty \rho(\tau, \bar{v}) [c_\Gamma + c_{\Gamma u}(\tau, \bar{l})] t_\tau(\tau, \bar{l}) d\tau \quad (5.85, в)$$

дают средние значения влагосодержания и энтальпии материала на выгрузке из аппарата с псевдооживленным слоем [17, 20].

Температура сушильного агента на выходе из слоя определяется по уравнению (5.70), в котором вместо величины  $\bar{t}_\tau$  следует принять усредненную по высоте слоя температуру поверхности частиц материала  $\bar{t}_{\tau, п}$ , поскольку в отличие от предыдущей более простой модели, здесь температура по внутренней координате частицы не является равномерной и поток сушильного агента непосредственно взаимодействует с поверхностью материала, имеющей температуру  $\bar{t}_{\tau, п}$ . Средняя по высоте слоя температура теплоносителя определяется уравнением (5.71) с аналогичной заменой.

Непосредственно температура поверхности частиц высушиваемого материала не измеряется в опытах по определению кинетики сушки и нагрева. Измеряется лишь средняя температура твердой фазы, что оказывается достаточным, поскольку средняя температура поверхности материала  $\bar{t}_{\tau, п}$  может быть исключена из рассмотрения при помощи уравнений (5.70) и (5.71):

$$\frac{t_0 - t_K}{t_0 - \bar{t}} = \frac{1 - \exp(-BH)}{1 - \frac{1 - \exp(-BH)}{BH}} \quad (5.86)$$

Соотношение (5.86) определяет дополнительную связь температур  $t_K$  и  $\bar{t}$ .

Уравнения (5.85), (5.86) могут решаться относительно искомых величин  $\bar{t}$ ,  $t_K$  и  $\bar{u}$ . Расходы воздуха  $G_\Gamma$  и материала  $V$ , начальные величины температуры материала  $t_{\Gamma 0}$  и влагосодержания сушильного агента  $x_0$ , среднее время пребывания материала в слое  $\bar{\tau}$  считаются известными. Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  определяется по соотношению  $Nu_t = 2 + 0,6 Re^{0,5}$ , а порозность слоя — по уравнению (5.77).

При расчете используются опытные данные по кинетике сушки и нагрева дисперсных материалов.

Процедура вычислений включает решение системы уравнений (5.85), (5.86) методом последовательных приближений. На рис. 5.22 приводится блок-схема расчета односекционного аппарата на ЭВМ.

Расчетные зависимости конечной влажности материала от всех исследованных параметров удовлетворительно совпадают с экс-

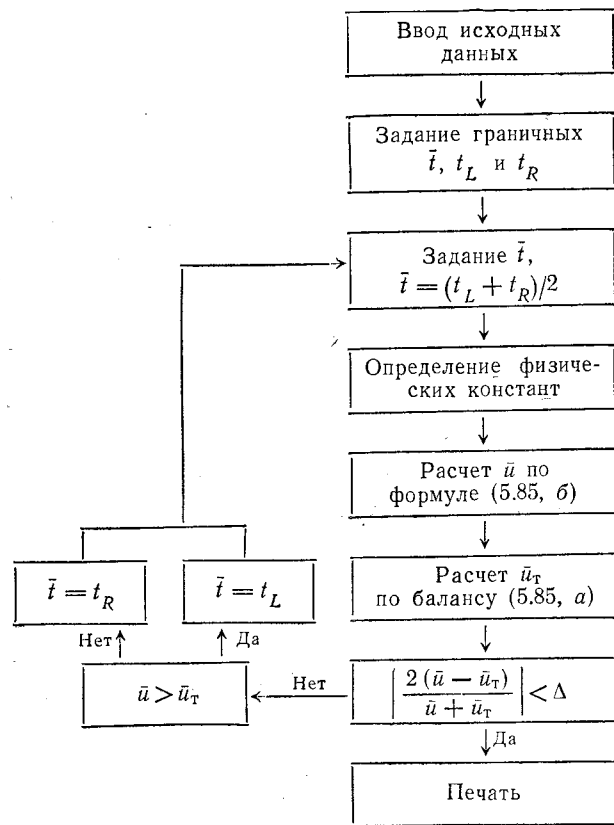


Рис. 5.22. Блок-схема расчета процесса непрерывной сушки в псевдооживленном слое.

периментальными, как это в качестве примера показано на рис. 5.23.

Модель процесса сушки в псевдооживленном слое, положенная здесь в основу анализа, является весьма упрощенной и не учитывает по крайней мере два существенных момента: неравномерность распределения псевдооживляющего агента по объему слоя и неидеальность распределения твердой фазы по времени пребывания. Однако оба эти эффекта в значительной мере компенсируют друг друга в смысле их влияния на среднее значение влагосодержания выгружаемого материала. Проскок части сушильного агента через слой в виде пузырей уменьшает степень его контакта с высушиваемым материалом, что должно вести к уменьшению величины  $\bar{u}$ .

С другой стороны, распределение дисперсного материала по времени пребывания в зоне сушки в действительности не соответствует распределению, принимаемому для полного перемешивания — см. уравнение (1.98), — причем различие состоит в отсутствии порций материала, выходящих из слоя после очень малых времен сушки. На самом деле всегда имеется некоторое время, в течение которого частицы только что вошедшего в слой материала не могут оказаться в выгружаемом потоке. Это приводит к уменьшению величины среднего влагосодержания высушенного продукта.

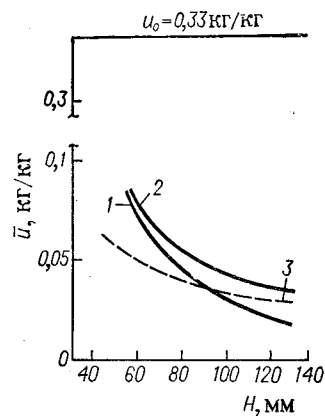


Рис. 5.23. Зависимость средней влажности  $\bar{u}$  выгружаемого продукта от высоты слоя  $H$ :

1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по кинетическим данным, полученным на дифференциальном слое при полном перемешивании; 3 — расчет при реальном распределении по кинетическим данным, полученным со слоем реальной высоты.

условий процесса. Это значит, что дополнительно к уравнениям (5.85), (5.86) следует совместно анализировать условия, определяющие связь искомых величин  $\bar{x}$ ,  $\Delta P$  и  $w$  с остальными параметрами процесса.

Среднее статическое давление сушильного агента внутри псевдооживленного слоя определяется из предположения о равномерном распределении твердой фазы по высоте слоя. Давление по ходу газа убывает в этом случае линейно и его среднее значение равно:

$$\bar{P} = 0,5(P_0 + P_K)$$

Здесь  $P_0$  и  $P_K$  — статические давления в потоке сушильного агента перед слоем и после слоя, которые находятся из гидродинамического расчета газового тракта совместно с уравнением перепада давления на псевдооживленном слое:

$$P_0 - P_K = H(1 - \varepsilon)(\rho_T + \rho_T \bar{u})g$$

Экспериментальные кинетические данные по сушке и нагреву материала, полученные в слое реальной высоты, интегрально учитывают влияние неоднородности псевдооживления.

В общем случае на кинетику сушки и нагрева частиц влажного материала влияет не только температура окружающей среды и свойства материала. Существенными могут оказаться скорость и среднее влагосодержание  $\bar{x}$  сушильного агента, разность между величинами статических давлений  $\Delta P$  внутри пористой частицы перед сушкой и в псевдооживленном слое. Явный вид кинетических зависимостей должен определяться экспериментально.

Значения этих параметров для непрерывного процесса сушки, так же как и значение  $\bar{t}$ , не могут задаваться произвольно, а должны определяться в зависимости от установившихся

Для определения среднего влагосодержания сушильного агента необходимо знать интенсивность испарения влаги по высоте слоя. При определяющей роли внутренних, сравнительно инерционных процессов переноса тепла и влаги естественно предположить, что паровыделение из быстро перемещающихся частиц материала происходит равномерно по всей высоте псевдооживленного слоя независимо от существующего температурного профиля [17]. Тогда среднее значение влагосодержания определится как среднее арифметическое

$$\bar{x} = 0,5(x_0 + x_K) \quad (5.87)$$

### Многосекционный аппарат

В некоторых процессах секционирование сушильных аппаратов с перемешиваемой твердой фазой имеет целью снизить нежелательные последствия эффекта продольного перемешивания и приводит к сокращению объема аппаратуры и более равномерной обработке дисперсного продукта на выходе из аппарата.

Наиболее простой оказывается модель сушки материала в псевдооживленных слоях, для которых можно в каждой секции принять одинаковые условия, влияющие на кинетику сушки.

Предположим дополнительно одинаковое среднее время пребывания материала в каждом слое, равное  $\bar{t}/n$ , где  $\bar{t}$  — общее время пребывания материала в аппарате с  $n$  псевдооживленными слоями.

Чтобы получить распределение материала по влагосодержанию, воспользуемся полученным ранее соотношением (1.99) для плотности распределения материала по времени пребывания в аппарате с одинаковыми псевдооживленными слоями. Подстановка в него кинетического выражения процесса сушки отдельной частицы в периоде постоянной скорости (5.48) дает возможность получить распределение материала по влагосодержанию на выходе из  $n$ -го псевдооживленного слоя [19]

$$\rho_n(u) = \frac{n^n}{(n-1)!} \frac{(u_0 - u)^{n-1}}{(N\bar{t})^n} e^{-n \frac{u_0 - u}{N\bar{t}}} \quad (5.88)$$

Если кинетика сушки соответствует уравнению (5.50), то подстановка его в соотношение (1.98) приводит к следующей формуле:

$$\rho_n(u) = \frac{n^n}{(n-1)!} \frac{1}{(K\bar{t})^n} \frac{\left(\ln \frac{u_0 - u^*}{u - u^*}\right)^{n-1}}{u - u^*} \left(\frac{u - u^*}{u_0 - u^*}\right)^{\frac{n}{K\bar{t}}} \quad (5.89)$$

Когда сушка отдельной частицы может быть представлена двумя последовательными периодами (5.81), распределение

материала по влагосодержанию состоит из двух выражений [19], каждое из которых справедливо для своего интервала влагосодержаний

$$\rho'_n(u) = \frac{n^n}{(n-1)!} \frac{1}{(K\bar{\tau})^n} \left( \frac{u_0 - u}{u_{кр} - u^*} \right)^{n-1} e^{-\frac{n}{K\bar{\tau}} \frac{u_0 - u}{u_{кр} - u^*}} \text{ при } u_{кр} \leq u \leq u_0 \quad (5.90)$$

$$\rho''_n(u) = \frac{n^n}{(n-1)!} \frac{1}{(K\bar{\tau})^n} \left( \frac{u_0 - u_{кр}}{u_{кр} - u^*} + \ln \frac{u_{кр} - u^*}{u - u^*} \right)^{n-1} \times \\ \times \frac{1}{u_{кр} - u^*} \left( \frac{u_{кр} - u^*}{u - u^*} \right)^{-\frac{n}{K\bar{\tau}}} e^{-\frac{n}{K\bar{\tau}} \frac{u_0 - u_{кр}}{u_{кр} - u^*}} \text{ при } u^* \leq u \leq u_{кр} \quad (5.91)$$

Полученные соотношения (5.88)–(5.91) справедливы в том случае, если материал за время перехода из одного слоя в другой не изменяет распределения по влагосодержанию. Распределения (5.90) и (5.91) иллюстрируются рис. 5.24.

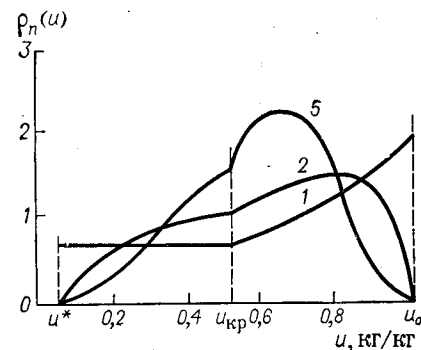


Рис. 5.24. Распределение дисперсного материала по влагосодержанию при  $u_0 = 1$ ,  $u_{кр} = 0,55$ ,  $u^* = 0,05$ ,  $K\bar{\tau} = 1,0$ . Цифры около кривых — значения  $n$ .

Значение среднего влагосодержания материала на выходе из  $n$ -слоя определяется интегрированием плотностей распределения  $\rho_n(u)$  с весом  $u$ :

$$\bar{u} = \int_{u^*}^{u_0} u \rho_n(u) du \quad (5.92)$$

Формулы (5.88)–(5.92) обладают значительной общностью и справедливы, когда кинетика

процесса практически одинакова во всех секциях аппарата.

В большинстве реальных процессов, однако, параметры сплошной фазы по отдельным секциям массообменного аппарата не могут быть заданы произвольно, вне зависимости от факторов, влияющих на интенсивность самого массообменного процесса.

Рассмотрим вначале процесс сушки монодисперсного материала в многосекционном аппарате псевдооживленного слоя при кинетике сушки в периоде постоянной скорости.

Пусть  $\rho_1(u, u_0, A_1) = \rho_0$  плотность распределения материала по влагосодержанию на выходе из однокамерного аппарата полного смешения. Анализ [21], аналогичный изложенному в гл. 1, приводит к следующим соотношениям (рис. 5.25):

для второго слоя

$$\rho'_2(u) = \int_u^{u_0} \rho_1(\xi) \rho_0(u, \xi, A_2) d\xi; \quad u_1^* \leq u \leq u_0$$

$$\rho''_2(u) = \int_{u_1^*}^{u_0} \rho_1(\xi) \rho_0(u, \xi, A_2) d\xi + X_1 \rho_0(u, u_1^*, A_2); \quad u_2^* \leq u \leq u_1^*$$

$$X_2 = \int_{u_1^*}^{u_1} \rho_1(\xi) \rho_0(u_2^*, \xi, A_2) d\xi + X_1 \rho_0(u_2^*, u_1^*, A_2); \quad u = u_2^*$$

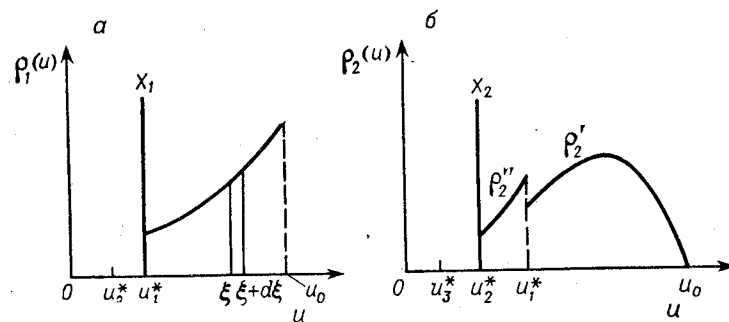


Рис. 5.25. Распределение материала на выходе из первого (а) и второго (б) псевдооживленных слоев при сушке в периоде падающей скорости и различной интенсивности обработки в каждом слое.

для третьего слоя

$$\rho'_3(u) = \int_u^{u_0} \rho'_2(\xi) \rho_0(u, \xi, A_3) d\xi; \quad u_1^* \leq u \leq u_0$$

$$\rho''_3(u) = \int_{u_1^*}^{u_0} \rho'_2(\xi) \rho_0(u, \xi, A_3) d\xi + \int_u^{u_1^*} \rho''_2(\xi) \rho_0(u, \xi, A_3) d\xi; \quad u_2^* \leq u \leq u_1^*$$

$$\rho'''_3(u) = \int_{u_1^*}^{u_0} \rho'_2(\xi) \rho_0(u, \xi, A_3) d\xi + \int_{u_2^*}^{u_1^*} \rho''_2(\xi) \rho_0(u, \xi, A_3) d\xi + X_2 \rho_0(u, u_2^*, A_3); \quad u_3^* \leq u \leq u_2^*$$

$$X_3 = \int_{u_1^*}^{u_0} \rho'_2(\xi) \rho_0(u_3^*, \xi, A_3) d\xi + \int_{u_2^*}^{u_1^*} \rho''_2(\xi) \rho_0(u_3^*, \xi, A_3) d\xi + X_2 \rho_0(u_3^*, u_2^*, A_3); \quad u = u_3^*$$

где  $A_i = 1/(N_i \bar{v}_i)$  — кинетический параметр для соответствующего слоя, а  $u_1^* > u_2^* > u_3^*$ .

Аналогичные соотношения для последующих слоев будут содержать соответственно большее число участков, составляющих плотность распределения. Эти соотношения справедливы при любых видах базовой функции распределения  $\rho_0(u)$ . Использование предположения о полном перемешивании твердой фазы в каждом из псевдооживленных слоев и подстановка в полученные соотношения вместо  $\rho_0(u)$  уравнения (5.66) после выполнения интегрирования дает: для первого слоя уже известные уравнения (5.66) и (5.68); для второго слоя:

$$\rho_2'(u) = \frac{A_1 A_2}{A_1 - A_2} \{ \exp[-A_2(u_0 - u)] - \exp[-A_1(u_0 - u)] \}; \quad u_1^* \leq u \leq u_0$$

$$\rho_2''(u) = \frac{A_2}{A_1 - A_2} \{ A_1 \exp[-A_2(u_0 - u)] - A_2 \exp[-A_1(u_0 - u_1^*) - A_2(u_1^* - u)] \}; \quad u_2^* \leq u \leq u_1^*$$

$$X_2 = \frac{1}{A_1 - A_2} \{ A_1 \exp[-A_2(u_0 - u_2^*)] - A_2 \exp[-A_1(u_0 - u_1^*) - A_2(u_1^* - u_2^*)] \}; \quad u = u_2^*$$

и т. д.

Среднее влагосодержание материала определится следующим образом

$$\bar{u} = \int_{u^*}^{u_0} u \rho(u) du + Xu^*$$

Для первого слоя величина  $\bar{u}_1$  вычислена ранее — см. уравнение (5.73). Для второго слоя:

$$\bar{u}_2 = \frac{1}{A_1 - A_2} \left\{ A_1 \left[ u_0 - \frac{1 - \exp[-A_2(u_0 - u_2^*)]}{A_2} \right] - A_2 \left[ u_0 - \frac{1 - \exp[-A_1(u_0 - u_1^*)]}{A_1} \right] + \exp[-A_1(u_0 - u_1^*)] [1 - \exp[-A_2(u_1^* - u_2^*)]] \right\} \quad (5.93)$$

Значительное упрощение возможно в случае  $u_1^* = u_2^* = \dots = u_n^* = u^*$ . При этом плотности распределения и средние значе-

ния влагосодержания для любого числа слоев имеют вид:

$$\rho_n(u) = \begin{cases} \prod_{i=1}^n A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} \exp[-A_j(u_0 - u)]}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)}; & u^* \leq u \leq u_0 \\ X_n = \sum_{n=1}^n \left[ \prod_{i=1}^{n-1} A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} \exp[-A_j(u_0 - u^*)]}{\prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} \right]; & u = u^* \end{cases} \quad (5.94)$$

$$\bar{u}_n = \prod_{i=1}^n A_i \sum_{j=n}^1 \frac{(-1)^{n-j} \left[ u_0 - \frac{1 - \exp[-A_j(u_0 - u^*)]}{A_j} \right]}{A_j \prod_{k=1}^{j-1} (A_k - A_j) \prod_{p=j+1}^n (A_j - A_p)} \quad (5.95)$$

Структура соотношений (5.94) и (5.95) во многом аналогична формулам для расчета многократных аппаратов с псевдооживленными слоями сорбента, поскольку в обоих рассматриваемых случаях анализ проводится на основе функции влияния и гипотезы идеального перемешивания материала в каждом слое.

Численные значения параметра  $A$  зависят от температур и влагосодержаний сушильного агента в каждом из псевдооживленных слоев.

Если вновь предположить, что фактором, лимитирующим процесс сушки в периоде постоянной скорости, является конвективный подвод тепла к поверхности влажных частиц и что температура поверхности равна температуре мокрого термометра, то расчет первого псевдооживленного слоя многокамерного аппарата ничем не будет отличаться от уже приведенного выше случая постоянной скорости сушки.

Анализ второго и последующих слоев отличается лишь тем, что формулы для средних значений влагосодержания и величины доли материала с равновесной влажностью (5.94) и (5.95) будут соответственно иными, чем для первого слоя. Объем вычислений для второго и последующих слоев не намного превосходит таковой для первого слоя, так как параметры первого слоя являются теперь известными.

Существенно, что полученные формулы инвариантны относительно характера перемещения твердого материала и сушильного агента (прямоток, противоток, перекрестный ток).

**Пример 5.2.** В качестве иллюстрации приведем результат численного расчета сушильного аппарата с тремя параллельными (по ходу сушильного агента) псевдооживленными слоями по упрощенным формулам (5.94) и (5.95), в которых принято, что начальная температура материала равна температуре мокрого термометра.

Для выявления эффекта секционирования будет рассчитан также аппарат с одним псевдооживленным слоем, но утроенной площади.

Таблица 5.3

Слой	$\varepsilon$	$\bar{t}$ , °C	$\bar{u}$	$\chi$	$t_{kr}$ , °C
I	0,69	51,0	0,624	0,089	50,0
II	0,72	51,9	0,243	0,459	50,8
III	0,81	100,0	0,0046	0,985	99,3
I×3	0,84	71,5	0,030	0,942	70,3

В качестве исходных данных использовались:  $\rho_T = 2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $d = 0,5$  мм;  $H = 0,3$  м;  $u_0 = 1,0$  кг влаги/кг сухого материала; скорость воздуха  $w = 2,0$  м/с;  $V = 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с);  $t_0 = 200$  °C;  $c_T = 1,26 \cdot 10^3$  Дж/(кг·°C);  $Nu_t = 2 + 0,35 Re^{0,58} + 0,03 Re^{0,54}$ .

Результаты расчетов методом последовательных приближений представлены в табл. 5.3.

Кривые плотности распределения материала по влажосодержанию для трехкамерного аппарата даны на рис. 5.26.

Например, при изменении только расхода материала в два раза [ $V = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с)] может быть достигнута более чем в два раза меньшая влажность уже в двух слоях. Расчетные параметры процесса сушки при изменении расхода высушиваемого материала приведены в табл. 5.4.

Расчеты некоторых вариантов показали, что не имеется однозначной зависимости между конечной температурой сушильного агента и средним влажосодержанием выгружаемого материала. Эти кинетические величины оказываются связанными через прочие параметры процесса. При низких

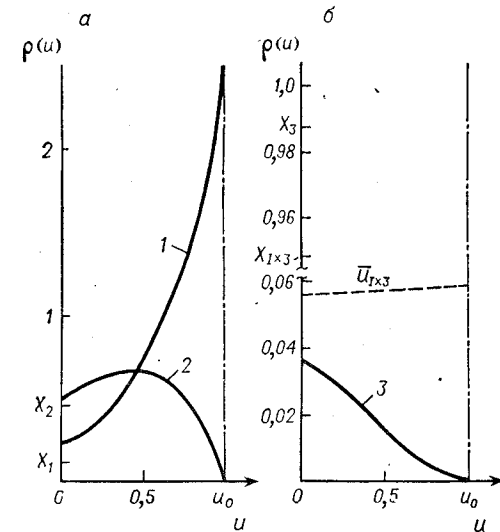


Рис. 5.26. Плотность распределения материала по влажосодержанию для первого (1), второго (2) и третьего (3) слоев.

Штриховая линия — плотность распределения для одного слоя с утроенной площадью поперечного сечения.

конечных влажосодержаниях не все подводимое к слою тепло идет на испарение влаги (слои III и II).

Таблица 5.4

Слой	$\varepsilon$	$\bar{u}$	$\bar{t}$ , °C	$\chi$	$t_{kr}$ , °C
I	0,800	0,254	53	0,538	51,6
II	0,835	0,0020	138	0,994	137,5
I×2	0,815	0,0089	100	0,982	99,0

Анализ многосекционного аппарата с полным перемешиванием сушимого материала в каждой секции при кинетике сушки и на-

грева общего вида принципиально не отличается от предыдущего [17]. Исходные кинетические данные представляют в виде:

$$u(\tau, \bar{t}, u_0, t_{T0}, \bar{x}); t_T(\tau, \bar{t}, u_0, t_{T0}, \bar{x}) \quad (5.96)$$

Текущие значения влажосодержания и температуры материала зависят не только от средних параметров сушильного агента  $\bar{t}$  и  $\bar{x}$ , но и от начальных величин влажосодержания  $u_0$  и температуры частиц  $t_{T0}$ .

Среднее влажосодержание на выходе из первого слоя определится суммированием всех порций материала, пребывающих в первом слое время от нуля до бесконечности:

$$\bar{u}_1 = \int_0^{\infty} \rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) u(\chi, \bar{t}_1, u_0, t_{T0}, \bar{x}_1) d\chi \quad (5.97)$$

Аналогично находится средняя величина энтальпии материала:

$$\bar{t}_1 = \int_0^{\infty} \rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) [c_T + c_B u(\chi, \bar{t}_1, u_0, t_{T0}, \bar{x}_1)] t_T(\chi, \bar{t}_1, u_0, t_{T0}, \bar{x}_1) d\chi \quad (5.98)$$

Обозначим влажность и температуру доли общей массы материала  $\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi$ , пробывшей в первом слое время  $\chi$ , через

$$u(\chi, \bar{t}_1, u_0, t_{T0}, \bar{x}_1) = u' \quad \text{и} \quad t_T(\chi, \bar{t}_1, u_0, t_{T0}, \bar{x}_1) = t'_T$$

Энтальпия этой доли  $\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi (c_T + c_B u')$ .

Доля  $\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi$  распределяется во втором слое по времени пребывания от нуля до бесконечности, и ее часть, пробывшая во втором слое время  $\kappa$ , будет иметь влажосодержание и температуру:

$$u(\kappa, \bar{t}_2, u', t'_T, \bar{x}_2) = u'' \quad \text{и} \quad t_T(\kappa, \bar{t}_2, u', t'_T, \bar{x}_2) = t''_T \quad (5.99)$$

Энтальпия доли  $\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi$ , пробывшей в первом слое время  $\chi$ , может быть вычислена суммированием ее частей по времени их пребывания во втором слое:

$$\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi \int_0^{\infty} \rho_0(\kappa, \bar{\tau}_2) (c_T + c_B u'') t''_T d\kappa$$

а энтальпия всего материала, покидающего второй псевдооживленный слой, определится как сумма энтальпий всех порций  $\rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) d\chi$  по времени пребывания в первом слое:

$$\bar{t}_2 = \int_0^{\infty} \rho_0(\chi, \bar{\tau}_1) \int_0^{\infty} \rho_0(\kappa, \bar{\tau}_2) [c_T + c_B u(\kappa, \bar{t}_2, u', t'_T, \bar{x}_2)] t_T(\kappa, \bar{t}_2, u', t'_T, \bar{x}_2) d\kappa d\chi \quad (5.100)$$

Среднее значение влагосодержания материала на выходе из второго слоя определяется аналогично двойным интегрированием:

$$\bar{u}_2 = \int_0^{\infty} \rho_0(x, \bar{\tau}_1) \int_0^{\infty} \rho_0(x, \bar{\tau}_2) u(x, \bar{t}_2, u', t'_\tau, \bar{x}_2) dx dx \quad (5.101)$$

В выражениях (5.97) — (5.101) величины  $u'$  и  $t'_\tau$  являются функциями текущей переменной  $x$  и параметров сушильного агента в первом слое. Конечные значения температуры  $t_{k2}$  и влагосодержания  $x_{k2}$  сушильного агента определяются из теплового и материального баланса для второго слоя:

$$G_{r2}(c_r + c_{пx_0})(t_{02} - t_{k2}) + \rho_r V \bar{I} = \rho_r V [(q + c_{пt_{k2}})(\bar{u}_1 - \bar{u}_2) + \bar{I}_2] \quad (5.102)$$

$$\rho_r V \bar{u}_1 + G_{r2} x_{02} = \rho_r V \bar{u}_2 + G_{r2} x_{k2} \quad (5.103)$$

где  $t_{02}$ ,  $x_{02}$  и  $G_{r2}$  — температура, влагосодержание и расход сушильного агента на входе во второй псевдооживленный слой (при противоточном движении потоков эти параметры равны их значениям на выходе из первого слоя).

Если вновь предполагать экспоненциальным профиль температуры сушильного агента по высоте псевдооживленного слоя, то взаимосвязь температур на входе и выходе и средней температуры внутри слоя определится соотношением (5.86) с соответствующей заменой входных и выходных величин:

$$\frac{t_{02} - t_{k2}}{t_{02} - \bar{t}_2} = \frac{1 - \exp(-B_2 H_2)}{1 - \frac{1 - \exp(-B_2 H_2)}{B_2 H_2}}$$

Величины  $x_{02}$ ,  $x_{k2}$  и  $\bar{x}_2$  связаны равенством (5.87):

$$\bar{x}_2 = 0,5(x_{02} + x_{k2})$$

Таким образом, расчет процесса сушки во втором слое в принципе не отличается от расчета односекционного аппарата, но становится более громоздким, поскольку при вычислении  $\bar{u}_2$  и  $\bar{I}_2$  по формулам (5.101) и (5.100) кратность интегрирования удваивается.

В качестве примера рассмотрим простой вид кинетики сушки и нагрева, когда можно пренебречь влиянием начальной температуры на текущее влагосодержание и начального влагосодержания на температуру частиц:

$$u(\tau, \bar{t}, \bar{x}) = u^* + (u_0 - u^*) e^{-K\tau} \quad (5.104)$$

$$t_\tau(\tau, \bar{t}, \bar{x}) = \bar{t} - (\bar{t} - t_{r0}) e^{-K_t \tau} \quad (5.105)$$

где равновесное влагосодержание  $u^*$  и коэффициенты  $K$  и  $K_t$ , определяющие темпы обезвоживания и нагрева материала в псевдооживленном слое, являются функциями средних значений температуры и влагосодержания сушильного агента.

В уравнениях (5.104) и (5.105) влияние на кинетику обработки материала начальных значений  $u_0$  и  $t_{r0}$  отражено в простой явной форме.

Подстановка уравнения (5.104) в выражения для средних значений влагосодержания материала (5.97) и (5.101) приводит к таким результатам:

$$\bar{u}_1 = u_1^* + A_1 \frac{u_0 - u_1^*}{1 + A_1} \quad (5.106)$$

$$\bar{u}_2 = u_2^* + \frac{A_2}{1 + A_2} (u_1^* - u_2^*) + \frac{A_1 A_2}{(1 + A_1)(1 + A_2)} (u_0 - u_1^*) \quad (5.107)$$

где  $A_i = 1/(K_i \bar{\tau}_i)$ .

Формула (5.106) совпадает с выражением (5.80), что естественно, поскольку кинетика сушки и распределение влажного материала по времени пребывания при получении обоих выражений принимались одинаковыми.

Аналогично может быть получена формула для третьего слоя:

$$\bar{u}_3 = u_3^* + \frac{A_3}{1 + A_3} (u_2^* - u_3^*) + \frac{A_2 A_3 (u_1^* - u_2^*)}{(1 + A_2)(1 + A_3)} + \frac{A_1 A_2 A_3 (u_0 - u_1^*)}{(1 + A_1)(1 + A_2)(1 + A_3)} \quad (5.108)$$

Подстановка уравнений (5.104) и (5.105) в соотношение (5.98) и интегрирование дают значение энтальпии материала на выходе из первого слоя:

$$\bar{I}_1 = (c_r + c_{вu_1^*}) \frac{t_{r0} + K_{t1} \bar{\tau}_1 \bar{t}_1}{1 + K_{t1} \bar{\tau}_1} + c_{в} (u_0 - u_1^*) \frac{t_{r0} + K_{t1} \bar{\tau}_1 t_{r0} + K_{t1} \bar{\tau}_1 \bar{t}_1}{(1 + K_{t1} \bar{\tau}_1)(1 + K_{t1} \bar{\tau}_1 + K_{t1} \bar{\tau}_1)} \quad (5.109)$$

Соответствующие подстановки и интегрирование приводят к уравнению, определяющему величину  $\bar{I}_2$ :

$$\begin{aligned} \bar{I}_2 = & \frac{c_r + c_{вu_2^*}}{1 + K_{t2} \bar{\tau}_2} \left[ \bar{t}_1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 \bar{t}_2 - \frac{\bar{t}_1 - t_{r0}}{1 + K_{t1} \bar{\tau}_1} \right] + \\ & + \frac{c_{в} (u_1^* - u_2^*)}{1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 + K_{t2} \bar{\tau}_2} \left[ \frac{\bar{t}_1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 \bar{t}_1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 \bar{t}_2}{1 + K_{t2} \bar{\tau}_2} - \frac{\bar{t}_1 - t_{r0}}{1 + K_{t1} \bar{\tau}_1} \right] + \\ & + \frac{c_{в} (u_0 - u_1^*)}{1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 + K_{t2} \bar{\tau}_2} \left[ \frac{\bar{t}_1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 \bar{t}_1 + K_{t2} \bar{\tau}_2 \bar{t}_2}{(1 + K_{t1} \bar{\tau}_1)(1 + K_{t2} \bar{\tau}_2)} - \frac{\bar{t}_1 - t_{r0}}{1 + K_{t1} \bar{\tau}_1 + K_{t1} \bar{\tau}_1} \right] \quad (5.110) \end{aligned}$$

В уравнениях (5.104) — (5.110) величины  $u_1^*$ ,  $K_1$  и  $K_{t1}$  зависят от параметров первого слоя  $\bar{t}_1$  и  $\bar{x}_1$ , а  $u_2^*$ ,  $K_2$  и  $K_{t2}$  — от параметров второго слоя  $\bar{t}_2$  и  $\bar{x}_2$ . Соответствующие выражения для  $\bar{u}_3$  и  $\bar{I}_3$  могут быть получены аналогичным способом.

Формулы для определения средних значений влагосодержания и энтальпии дисперсного материала справедливы для любого способа соединения слоев по материалу и по сушильному агенту. Наиболее простая процедура определения промежуточных параметров между отдельными слоями получается при перекрестном движении материала и сушильного агента, поскольку параметры псевдооживляющего агента, поступающего в каждый слой, являются независимыми и не связаны с работой установки. Различие в методе анализа каждого последующего слоя будет состоять лишь



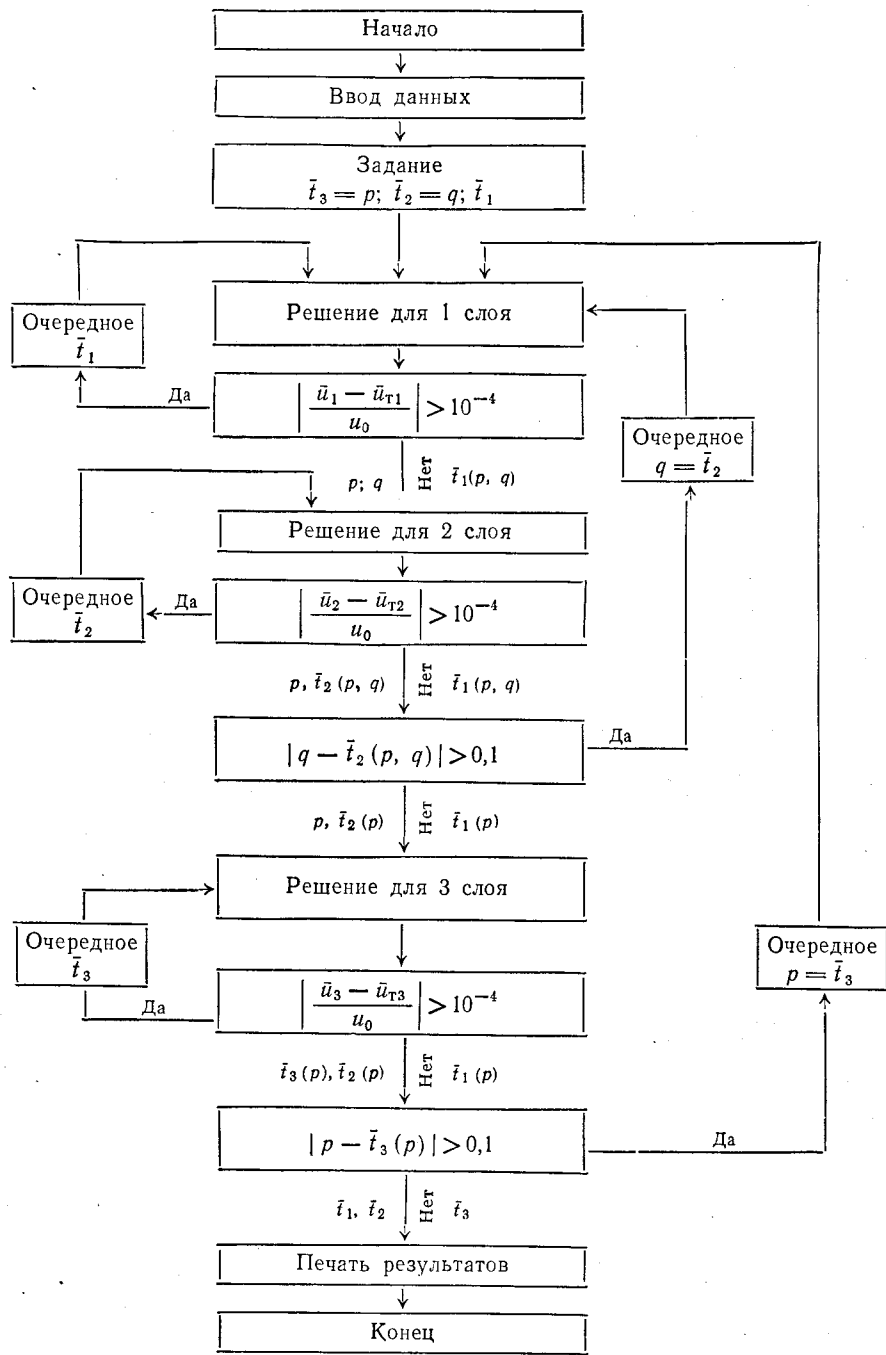


Рис. 5.27. Блок-схема расчета трехсекционного аппарата.

в том, что для каждого слоя используются соответствующие формулы для определения величин  $\bar{u}$  и  $I$ .

Блок-схема расчета трехсекционного аппарата на ЭВМ приводится на рис. 5.27. Сравнение расчетных данных и эксперимен-

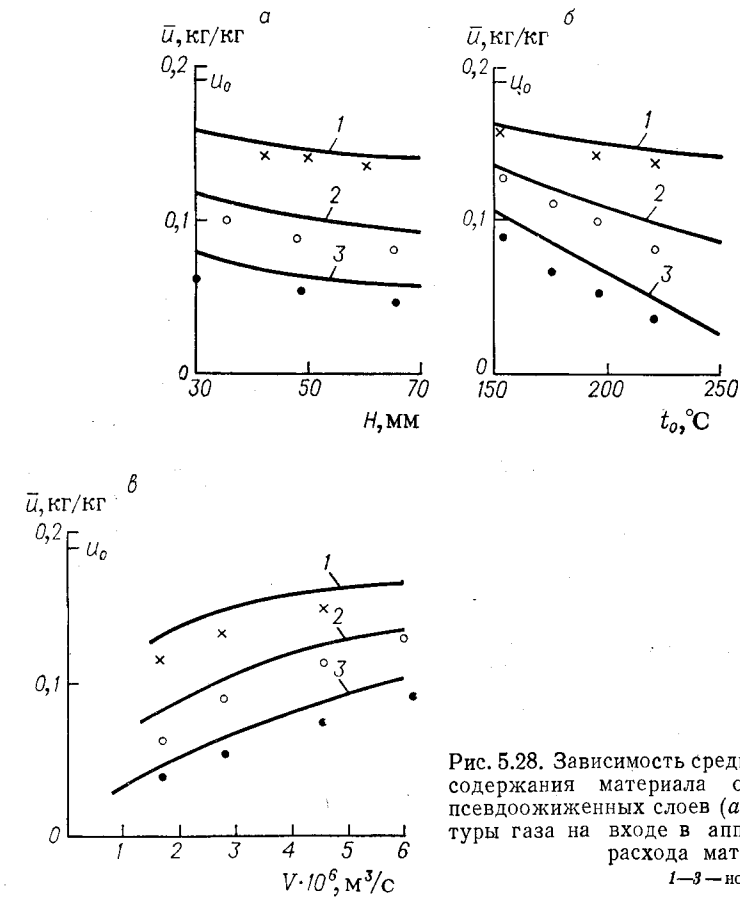


Рис. 5.28. Зависимость среднего влагосодержания материала от высоты псевдооживленных слоев (а), температуры газа на входе в аппарат (б) и расхода материала (в): 1—3—номера слоев.

тальных результатов, полученных при работе на трехсекционном противоточном аппарате, приведено на рис. 5.28.

### 5.8. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ РАСТВОРОВ, СУСПЕНЗИЙ И ПАСТ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Перечисленные материалы обезвоживают в псевдооживленном (кипящем) слое или его разновидностях (фонтанирующем, вихревом) как с целью получения гранулированного, так и порошкообразного продукта.

При получении высушенного материала в виде гранул процесс обычно осуществляют на слое высушиваемого материала

с разгрузкой готового продукта из слоя, а при необходимости получения сравнительно тонкодисперсного материала и в тех случаях, когда высушиваются термочувствительные и вязкие продукты (желатина, дубитель, альгинат натрия, красители), рекомендуется сушка с использованием инертного материала (песок, фторопластовая крошка и др.).

Следует иметь в виду, что в последнем случае процесс более устойчив, поскольку масса слоя, состоящего практически только из инертных тел, в процессе сушки не изменяется.

При аппаратном оформлении процесса должно быть обеспечено интенсивное перемешивание частиц как в зоне орошения, так и в прирешеточной зоне. В этом отношении перспективными являются легко масштабируемые аппараты вихревого слоя (см. стр. 319).

### Обезвоживание с получением гранулированного продукта

Гранулированный продукт не слеживается при хранении, удобен при использовании вследствие малого пыления, а если он является полупродуктом и гранулы обладают достаточной прочностью, то последующую технологическую операцию (обжиг, плавка и др.) можно проводить в псевдооживленном слое.

**Математическое описание.** При математическом описании этого процесса следует иметь в виду, что в реальных аппаратах с псевдооживленным слоем одновременно находится большое число частиц, непрерывно изменяющих свои размеры, движущихся с различными скоростями в переменном температурном поле. У газораспределительной решетки они обдуваются струей горячего газа, поднимаясь вверх, несколько охлаждаются, а в верху слоя орошаются сравнительно холодным раствором. Постепенное наращивание сухого материала на поверхности частиц происходит за несколько циклов при одновременном интенсивном их перемешивании. Таким образом, условия в слое можно считать одинаковыми для всех частиц, что позволяет в математическое описание вводить усредненные характеристики скорости роста гранул.

Одновременно с ростом гранул протекают и другие процессы, приводящие к изменению числа частиц в слое, — агломерация (при их слипании) и дробление. Последнее вызвано тем, что изменение температурного режима приводит к возникновению температурных напряжений (у непористых частиц) и от гранул откалываются осколки. В некоторых случаях дробление носит паровзрывной характер (у пористых частиц).

При организации непрерывного процесса часть гранул из слоя выводится в качестве готового продукта, и для компенсации этой доли необходимо вводить в слой более мелкие частицы в виде измельченного материала либо путем «отдувки» и возвращения в аппарат мелких частиц из выгружаемого продукта. В некоторых случаях мелкие частицы образуются в достаточном количестве непосредственно в слое, и процесс стабилизируется. Таким образом,

процесс будет устойчивым при постоянстве в слое общего числа частиц, гранулометрического состава и массы твердой фазы. Следовательно, математическая модель процесса должна включать функцию распределения гранул по размерам, а также учитывать факторы, определяющие устойчивость процесса, что необходимо для определения режима стабильной работы промышленных аппаратов. Принципиальная схема процесса обезвоживания с неселективной выгрузкой продукта представлена на рис. 5.29. Автомами работы [22] предложено использовать уравнение баланса числа частиц при расчете кривых распределения по размерам с учетом внешних (рецикл, выгрузка) и внутренних (дробление, истирание) источников. Уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial \rho(r, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} (\Lambda \rho) = -K\rho(r, \tau) + N\varphi(r) \quad (5.111)$$

Первый член левой части уравнения (5.111) учитывает изменение числа частиц во времени, второй — вследствие их роста; первый член правой части — за счет выгрузки и последний — за счет подаваемого рецикла. В этом уравнении  $\rho(r, \tau)$  — плотность распределения частиц по размерам (радиусам);  $\Lambda = \partial r / \partial \tau$  — линейная скорость роста гранул (часто принимают, что она не зави-

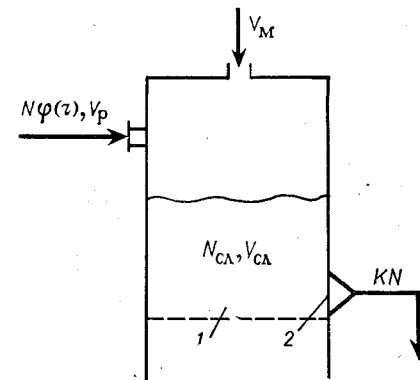


Рис. 5.29. Схема материальных потоков процесса обезвоживания растворов в псевдооживленном слое: 1 — аппарат с псевдооживленным слоем; 2 — дозатор.

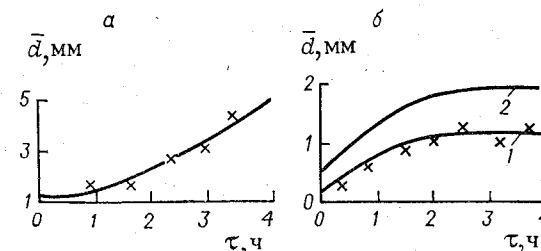


Рис. 5.30. Зависимость среднего диаметра гранул слоя от времени: а — с преобладанием роста существующих гранул; б — со стабилизацией процесса зарождения гранул и их роста; 1 — в лабораторном аппарате; 2 — в промышленном аппарате.

сит от  $r$ , т. е. кинетика роста — нулевого порядка);  $K = N/N_{с.л.}$  — коэффициент, где  $N$  — количество выгружаемых гранул в единицу времени, а  $N_{с.л.}$  — общее число частиц в слое.

Для стационарного процесса  $\partial \rho(r, \tau) / \partial \tau = 0$ . В этом случае при непрерывной выгрузке гранул поддержание постоянства числа частиц в слое обеспечивается за счет внешних или внутренних источников.

На рис. 5.30 приведены кривые роста среднего диаметра гранул слоя  $\bar{d}$  от некоторого начального размера  $\bar{d}_0$  во времени: кривая

а соответствует непрерывному росту размера частиц при обезвоживании растворов мочевины и нитрофоски, т. е. образования центров гранулообразования не происходит или их недостаточно,  $\bar{d}$  возрастает непрерывно и поэтому для стабилизации процесса необходимо подавать рецикл; кривые б (аммиачная селитра, едкий натр, хлористый натрий) соответствуют выходу процесса на стационарный режим, когда количество выгружаемых из слоя частиц компенсируется их образованием за счет дробления внутри слоя [23, 24].

Объем  $V_M$  твердой фазы, осаждающейся на частицах и подаваемой с раствором в единицу времени, равен:

$$V_M = \int_0^{\infty} \Lambda(\tau) \cdot 4\pi r^2 \rho(r, \tau) dr \quad (5.112)$$

Постоянство объема частиц слоя выражается следующим соотношением:

$$V_{сл} = \int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 \rho(r, \tau) dr = \text{const} \quad (5.113)$$

Из уравнений (5.111), (5.112) и (5.113) можно определить неизвестные величины  $\rho(r, \tau)$ ,  $\Lambda(\tau)$  и  $K$  для стационарного и нестационарного процессов при заданном потоке твердой фазы  $V_M$  с раствором, рецикле  $N\varphi(r)$  и объеме слоя  $V_{сл}$ . При этом необходимо, чтобы количество подводимого в слой тепла было достаточно для испарения вводимой с раствором влаги. Следует иметь в виду, что  $\rho(r=0, \tau) = 0$ , а при  $r \rightarrow \infty$   $\rho(r, \tau)$ ,  $r\rho(r, \tau)$ ,  $r^2\rho(r, \tau)$  и  $r^3\rho(r, \tau)$  достаточно быстро стремятся к нулю, поскольку частиц нулевого и бесконечно большого размеров нет, несмотря на то, что формально интегрирование ведется от 0 до  $\infty$ . Полученная система уравнений может быть применена для анализа нестационарного и стационарного рецикловых процессов.

Нестационарный рецикловый процесс. Из системы уравнений (5.111) — (5.113) могут быть выведены некоторые следствия [22].

1. Так

$$K = \frac{V_M + V_p}{V_{сл}} = \text{const} \quad (5.114)$$

т. е. константа скорости выгрузки  $K$  при заданных потоках постоянна. При  $V_{сл} = \text{const}$

$$V_M + V_p = V_{выгр} \quad (5.115)$$

и тогда величина

$$\frac{V_{сл}}{V_M + V_p} = \frac{V_{сл}}{V_{выгр}} = \frac{1}{K} = \bar{\tau} \quad (5.116)$$

представляет собой среднее расходное время пребывания твердой фазы в аппарате.

2. Изменение общего числа частиц со временем

$$\frac{dN}{d\tau} = -KN_{сл} + N \quad (5.117)$$

3. Для первого момента функции распределения  $M_1 = \int_0^{\infty} r\rho(r, \tau) dr$  дифференциальное уравнение будет:

$$\frac{dM_1}{d\tau} = -KM_1 + \Lambda N_{сл} + N\bar{r}_p \quad (5.118)$$

где  $\bar{r}_p = \int_0^{\infty} r\varphi(r) dr = \text{const}$  — средний радиус частиц в подаваемом рецикле.

Средний радиус частиц в псевдооживленном слое равен:

$$\bar{r}(\tau) = \frac{1}{N_{сл}} \int_0^{\infty} r\rho(r, \tau) dr = M_1/N_{сл} \quad (5.119)$$

[при нормировке функции распределения  $\rho(r, \tau)$  на полное число частиц].

Используя выражения (5.117) и (5.119), равенство (5.118) можно преобразовать следующим образом (при  $K = N/N_{сл}$  и  $dN/d\tau = 0$ ):

$$\frac{d\bar{r}}{d\tau} = \Lambda - \frac{N}{N_{сл}} (\bar{r} - \bar{r}_p) \quad (5.120)$$

Выражение (5.120) показывает, что скорость изменения среднего размера гранул  $d\bar{r}/d\tau$  в общем случае не равна скорости изменения размера каждой частицы.

4. Уравнение, характеризующее изменение скорости линейного роста гранул со временем:

$$\frac{d\Lambda}{d\tau} = K\Lambda - \frac{N \cdot 4\pi (\bar{r}_p)^2}{V_M} \Lambda^2 - \frac{8\pi}{V_M} N_{сл} \bar{r} \Lambda^3 \quad (5.121)$$

где  $\bar{r}_p^2 = \int_0^{\infty} r^2\varphi(r) dr = \text{const}$  — средний квадрат радиуса частиц в подаваемом рецикле.

Дифференциальные уравнения (5.117), (5.120) и (5.121) позволяют проанализировать изменение во времени общего числа частиц  $N_{сл}$ , их среднего радиуса  $\bar{r}$  и линейной скорости роста  $\Lambda$  без использования функции распределения  $\rho(r, \tau)$ .

Стационарный рецикловый процесс. Уравнение (5.111) для стационарной функции распределения  $\rho_*(r)$  будет иметь вид

$$\Lambda_* \frac{d\rho_*(r)}{dr} = -K\rho_*(r) + N\varphi(r) \quad (5.122)$$

Общее число частиц в слое:

$$N_{\text{сл}}^* = \int_0^{\infty} \rho_*(r) dr = \frac{N}{K} = N\bar{\tau} = \frac{NV_{\text{сл}}}{V_M + V_P} \quad (5.123)$$

В этом случае  $\bar{\tau}$  является средним временем пребывания в аппарате загружаемых в него частиц рецикла.

Средний радиус частиц в слое найдем из уравнения (5.120) при  $d\bar{r}/d\tau = 0$ :

$$\bar{r}_* + \bar{r}_p + \Lambda_* \frac{N}{N_*} = \bar{r}_p + \frac{\Lambda_*}{K} = \bar{r}_p + \Lambda_* \bar{\tau} \quad (5.124)$$

Из выражения (5.124) следует, что средний радиус частиц на выгрузке  $\bar{r}_*$  превышает средний радиус частиц рецикла  $\bar{r}_p$  на величину, равную произведению скорости линейного роста  $\Lambda_*$  на среднее время пребывания частиц в аппарате  $\bar{\tau}$ , т. е. на средний их прирост  $\Lambda_* \bar{\tau}$ .

Из уравнения (5.122), принимая  $d\Lambda/d\tau = 0$ , с учетом выражений (5.123) и (5.124) может быть получено уравнение для определения скорости линейного роста гранул  $\Lambda_*$  в стационарных условиях:

$$\Lambda_* \left[ K - \frac{N \cdot 4\pi \bar{r}_p^2}{V_M} \Lambda_* - \frac{8\pi N}{V_M K} \left( \bar{r}_p + \frac{\Lambda_*}{K} \right) \Lambda_*^2 \right] = 0 \quad (5.125)$$

Плотность численного распределения частиц в слое по размерам выражается соотношением

$$\rho_* = \frac{K}{\Lambda_*} \exp\left(-\frac{Kr}{\Lambda_*}\right) \int_0^r \varphi(r_p) \exp\left(-\frac{K}{\Lambda_*} r_p\right) dr_p \quad (5.126)$$

из которого следует, что на гранулометрический состав частиц в слое оказывает влияние вид функции распределения частиц в рецикле  $\varphi(r_p)$  и параметры процесса, от которых зависит экспонентный множитель  $K/\Lambda_*$ .

Для получения однородного по составу гранулированного продукта при обезвоживании растворов используется сепарирующее устройство [23]. Принципиальная схема такого аппарата приведена на рис. 5.31.

В псевдооживленный слой гранулированного продукта непрерывно подается обезвоживаемый раствор, содержащий  $V_M$  твердого вещества. Выгрузка осуществляется дозатором, пройдя который поток частиц попадает в сепарирующее устройство, где выделяются крупные гранулы ( $r > r_{\text{гр}}$ ) и выводятся из системы ( $N_2$ ), а мелкие частицы возвращаются в аппарат.

Для обеспечения устойчивого процесса гранулирования в аппарат подается определенное количество мелких частиц рецикла  $N$  состава  $\varphi(r_p)$ . Принимается, что образование новых центров гранулообразования за счет дробления и истирания не происходит и отсутствует агломерация частиц в слое.

Система уравнений, описывающая поведение функции распределения  $\rho(r, \tau)$  в нестационарном рецикловом процессе с учетом роста частиц за счет подаваемого с раствором твердого вещества  $V_M$ , выгрузки частиц и идеальной работы сепаратора, имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \Lambda(\tau) \frac{\partial \rho(r, \tau)}{\partial r} = -K\theta(r - r_{\text{гр}}) \rho(r, \tau) + N\varphi(r) \quad (5.127)$$

$$V_M = 4\pi\Lambda(\tau) \int_c^{\infty} r^2 \rho(r, \tau) dr \quad (5.128)$$

где

$$\theta(r - r_{\text{гр}}) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < r_{\text{гр}} \\ 1 & \text{при } r \geq r_{\text{гр}} \end{cases} \quad (5.129)$$

$\Lambda(\tau)$  — линейная скорость роста гранул в слое (также принимается нулевой порядок роста по  $r$ , т. е.  $\partial \Lambda(r, \tau)/\partial r = 0$ ). Полагается, что  $\varphi(0) = 0$  и  $\varphi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . При этом

$$\int_0^{\infty} \varphi(r) = 1; \quad \frac{4}{3} \pi N \int_0^{\infty} r^3 \varphi(r) dr = V_P < +\infty \quad (5.130)$$

Производительность дозатора, подающего поток частиц в сепаратор, принимается пропорциональной объему твердой фазы в аппарате

$$V_{\text{доз}} = KV_{\text{сл}}(\tau) \quad (5.131)$$

При заданном  $K$  из системы уравнений (5.127) и (5.128) можно определить  $\rho(r, \tau)$  и  $\Lambda(\tau)$  в нестационарных процессах с селективной выгрузкой гранул заданного размера при известных величинах  $V_M$ ,  $N$ ,  $\varphi(r)$ ,  $K$ ,  $r_{\text{гр}}$  и начальном условии

$$\rho(r, 0) = \rho_0(r) \quad (5.132)$$

Для стационарного режима работы гранулятора с селективной выгрузкой продукта уравнение баланса числа частиц имеет вид:

$$\Lambda_* \frac{d\rho_*(r)}{dr} = -K\theta(r - r_{\text{гр}}) \rho_*(r) + N\varphi(r) \quad (5.133)$$

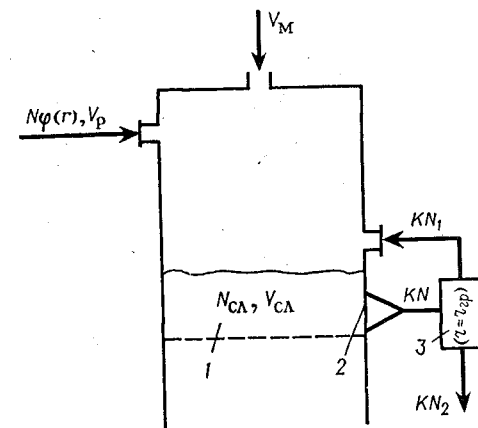


Рис. 5.31. Схема материальных потоков процесса обезвоживания растворов в псевдооживленном слое с селективной выгрузкой: 1 — аппарат с псевдооживленным слоем; 2 — дозатор; 3 — сепаратор.

Общее решение уравнения (5.133) при граничном условии  $\rho_*(0) = 0$ :

$$\rho_*(r) = \frac{N}{\Lambda_*} \int_0^r \exp \left[ -\frac{K}{\Lambda_*} \int_{r'}^r \theta(r'' - r_{гр}) dr'' \right] \varphi(r') dr' \quad (5.134)$$

В результате интегрирования функции  $\rho_*(r)$  соответственно от 0 до  $r_{гр}$  и от  $r_{гр}$  до  $\infty$  можно вычислить число частиц  $N_1$ , возвращаемых в аппарат, средний их размер  $\bar{r}_1$  и объем  $V$  (для  $r < r_{гр}$ ), а также число выводимых из аппарата частиц  $N_2$ ,  $\bar{r}_2$  и  $V_2$  (для  $r \geq r_{гр}$ ) и, следовательно, определить общее число частиц в аппарате  $N_{сл}$ , их средний размер  $\bar{r}$  и объем слоя  $V_{сл}$ . Авторами работы [22] показано, что необходимым условием существования стационарного процесса является соблюдение следующего неравенства:

$$V_m + \frac{4}{3} \pi N \rho_3 > \frac{4}{3} \pi N r_{гр}^3 \rho_0 \quad (5.135)$$

Оно означает, что количество твердого материала, подаваемого с раствором и рециклом, должно быть достаточно для обеспечения роста всех частиц подаваемого рецикла сверх граничного размера  $r_{гр}$ .

При малых значениях  $\Lambda_*$  получено приближенное соотношение для расчета  $\Lambda_*$ :

$$\Lambda_* \approx K \left[ \frac{V_m - \frac{4}{3} \pi N (r_{гр}^3 \rho_0 - \rho_3)}{4 \pi N (r_{гр}^2 \rho_0 + \rho_2)} \right] \quad (5.136)$$

В соответствии с принятым режимом работы дозатора [см. выражение (5.131)] число выводимых из системы частиц  $N_{гр}(\tau)$  в общем случае равно  $KN_2(\tau)$ , а их объем — производительности гранулятора  $V_{гр}(\tau) = KN_2(\tau)$ . Для стационарного процесса

$$N_{гр*} = KN_2 = N \quad (5.137)$$

$$V_{гр*} = KV_2 = V_m + \frac{4}{3} \pi N (\rho_3 + \rho_2) = V_m + V_p \quad (5.138)$$

Среднее время пребывания подаваемых частиц рецикла в системе с учетом

$$N_{сл} = N_1 + N_2 = \int_0^{r_{гр}} \rho_*(r) dr + \int_{r_{гр}}^{\infty} \rho_*(r) dr = \frac{N}{\Lambda_*} (r_{гр} \rho_0 - \rho_1) + \frac{N}{K}$$

будет

$$\bar{\tau}_0 = \frac{N_*}{N} = \frac{[r_{гр} - (\rho_1/\rho_0)] \rho_0}{\Lambda_*} + \frac{1}{K} = \bar{\tau}_1 \rho_0 + \bar{\tau}_2 \quad (5.139)$$

где  $\bar{\tau}_1$  — среднее время пребывания частиц с размером  $r < r_{гр}$  до достижения граничного размера  $r_{гр}$ ;  $\bar{\tau}_2$  — среднее время пребывания частиц с размером  $r \geq r_{гр}$ .

В уравнениях (5.135)–(5.139)  $\rho_i$  и  $q_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ) — моменты функции распределения частиц в рецикле.

Рассмотрим условия получения продукта однородного гранулометрического состава. Примем, что в подаваемом рецикле нет частиц, превышающих порог сепарации [ $\varphi(r) = 0$  для  $r > r_{гр}$ ]. Пронормируем функцию распределения выгружаемых частиц  $\rho_*(r)$  при  $r \geq r_{гр}$  на единицу:

$$\rho_*(r) = \frac{K}{\Lambda_*} \exp \left[ -\frac{K}{\Lambda_*} (r - r_{гр}) \right] \quad (5.140)$$

Средний размер выводимых из системы частиц будет

$$\bar{r}_2 = \frac{\Lambda_*}{K} + r_{гр} \quad (5.141)$$

а дисперсия распределения  $\rho_*(r)$

$$\sigma_2 = \bar{r}_2^2 - r_{гр}^2 = (\Lambda_*/K)^2 \quad (5.142)$$

Из соотношений (5.141) и (5.142) следует, что  $\bar{r}_2 > r_{гр}$  и  $\sigma_2 \rightarrow 0$  при  $(\Lambda_*/K) \rightarrow 0$ . Следовательно, для получения более однородного по составу продукта необходимо снижать величину  $\Lambda_*/K$ , определяемую из уравнения (5.136) при заданных потоках материала  $V_m$ , рецикла  $N\varphi(r)$  и  $r_{гр}$ . При малых  $\Lambda_*/K$  из уравнения (5.136) приближенно получим

$$\frac{\Lambda_*}{K} \approx \frac{V_m - \frac{4}{3} \pi N (r_{гр}^3 - \bar{r}_p^3)}{4 \pi N r_{гр}} \quad (5.143)$$

где  $(\bar{r}_p)^3$  — средний куб размера частиц рецикла.

Таким образом, состав готового продукта, как следует из уравнения (5.143), будет приближаться к монодисперсному при увеличении количества подаваемых в аппарат частиц рецикла  $N$  заданного состава  $\varphi(r)$ . При этом резко возрастает поток частиц, проходящих через дозатор. Следовательно, для поддержания постоянного объема слоя в аппарате необходимо увеличивать кратность циркуляции материала через сепаратор. Аналогичный вывод был сделан и в работах [23, 24], в которых рассматривается гранулятор при принятой, в отличие от предыдущего исследования, кинетике роста гранул первого порядка (это соответствует предположению, что количество материала, осаждающегося на грануле при равномерном его распределении по объему слоя, пропорционально объему гранулы). С учетом дифференциальной функции распределения рецикла по объему гранул  $U_p(v_p)$  получено уравнение, описывающее функцию их распределения в потоке на выходе из аппарата  $U(v)$ :

$$U(v) = \frac{G_p}{G_m} \int_{v_{р. мин}}^{v_{р. макс}} \frac{v_p}{1 + (G_p/G_m)} U_p(v_p) dv_p \quad (5.144)$$

В частном случае, когда подается монодисперсный рецикл с объемом частицы  $v_0$ , уравнение имеет вид:

$$U(v) = \frac{G_p}{G_m} \frac{v_j^{G_p/G_m}}{v^{G_p/G_m}} \quad (5.145)$$

При наличии сепарированной выгрузки и условия, что сепаратор возвращает в слой частицы с объемом  $v \leq v_{гр}$ , дробления материала в аппарате и уноса из него мелких частиц не происходит, распределение на выгрузке из аппарата будет иметь вид:

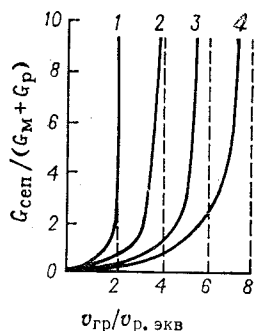


Рис. 5.32. Расчетные зависимости относительного массового расхода в транспортной линии внешнего сепаратора от  $v_{гр}/v_{р. экв}$ . Цифры около кривых — значения  $G_m/G_p$ .

где  $v_{р. экв}$  — эквивалентный объем гранул, поступающих в аппарат с рециклом.

Из уравнения материального баланса потоков получено следующее выражение:

$$\frac{G_{сеп}}{G_m + G_p} = \frac{1}{\frac{G_m}{G_p} \frac{v_{р. экв}}{v_{гр}} - 1} \quad (5.149)$$

Величина  $K_{сеп} = \frac{G_{доз}}{G_m + G_p}$  — коэффициент сепарации;  $G_{доз}$ ,  $G_{сеп}$ ,  $G_m$ ,  $G_p$  — производительности дозатора, сепаратора, по исходному материалу и по рециклу (внешнему).

На рис. 5.32 приведена зависимость  $\frac{G_{сеп}}{G_m + G_p}$  от  $v_{гр}/v_{р. экв}$  при различных  $G_m/G_p$ , построенная по уравнению (5.149). Как видно из рисунка, по мере приближения  $v_{гр}$  к  $v_{гр. макс}$  (что соответствует штриховым линиям), расход в транспортной линии сепаратора растет. При сепарированной выгрузке потребность во внешнем ретуре существенно уменьшается и при определенных условиях процесс стабилизируется при наличии только внутреннего ретурга, поступающего из сепаратора.

**Экспериментальное исследование.** В уравнении, описывающем рецикловый стационарный процесс без сепарирующей выгрузки, имеются две константы —  $\Lambda$  и  $K$ , причем  $K$  — обычно задается.

Задавая рецикл, можно найти зависимость скорости роста гранул на основе экспериментально полученных кривых распределения частиц в псевдооживленном слое по размерам. С этой целью

необходимо решить уравнение (5.122) относительно  $\rho\Lambda$ . В общем виде решение будет следующее [22]:

$$\rho\Lambda = (\rho\Lambda)_{r_0} + \int_{r_0}^r \Phi(\xi) d\xi - K \int_{r_0}^r \rho(\xi) d\xi \quad (5.150)$$

откуда можно выразить  $\Lambda$  в явном виде как функцию  $r$ .

Выражая функцию источников (рецикл)  $\Phi(r)$  через удельную подачу частиц  $N$ , плотность распределения частиц в рецикле  $\varphi(r)$

$$\Phi(r) = N\varphi(r) \quad (5.151)$$

и принимая поток частиц в начале отсчета  $(\rho\Lambda)_{r_0} = 0$ , значение  $\Lambda(r)$  определим из выражения:

$$\Lambda(r) = \frac{1}{\rho(r)} \int_{r_0}^r [N\varphi(\xi) - K\rho(\xi)] d\xi \quad (5.152)$$

где  $\varphi(\xi)$  и  $\rho(\xi)$  — численные кривые распределения частиц по размерам.

Подставляя в уравнение (5.152) определенные экспериментально  $\rho(r)$ ,  $\varphi(r)$  и  $N$  в результате численного решения можно найти кинетику роста частиц любого заданного размера.

Для использования соотношения (5.152) необходимо выполнить ряд условий: поскольку пробы должны быть представительными, процесс необходимо осуществить на большой установке (чтобы в результате отбора проб процесс не нарушился); должна быть обеспечена стационарность процесса; необходимо знать вид функции источников центров гранулообразования.

С целью выявления механизма образования новых центров в безрецикловом процессе был использован статистический метод анализа численных кривых распределения гранул по размерам [22].

Кривые распределения, полученные на установках различного масштаба (в том числе и промышленной), приведены на рис. 5.33, из которого видно, что типичной кривой распределения является бимодальная ее форма, независимо от способа подачи раствора (сверху на слой, сбоку, снизу) и вида используемой форсунки.

Образование двух пиков характеризует динамическое равновесие системы, в которой протекают процессы увеличения размеров частиц и их дробления. Образование пика в области мелких фракций свидетельствует о существовании в системе внутреннего рецикла источника новых центров гранулообразования, происходящего вследствие дробления сравнительно крупных частиц. При непрерывном процессе в том случае, когда количество образующихся мелких частиц недостаточно для компенсации числа выгружаемых гранул, динамическое равновесие нарушится и для стабилизации процесса необходимо будет либо вводить рецикл извне, либо, возможно, изменить соответствующим образом параметры

процесса с тем, чтобы динамическое равновесие системы восстановилось.

Безрецикловые процессы грануляции имеют наибольшее распространение в промышленной практике, но требуют подбора определенного технологического режима для обеспечения стационарного режима обезвоживания. Для исследования закономерностей образования гранул в безрецикловом процессе можно использовать уравнение сплошности с источниками и стоками, учитывающими закономерности и механизм процесса [22]:

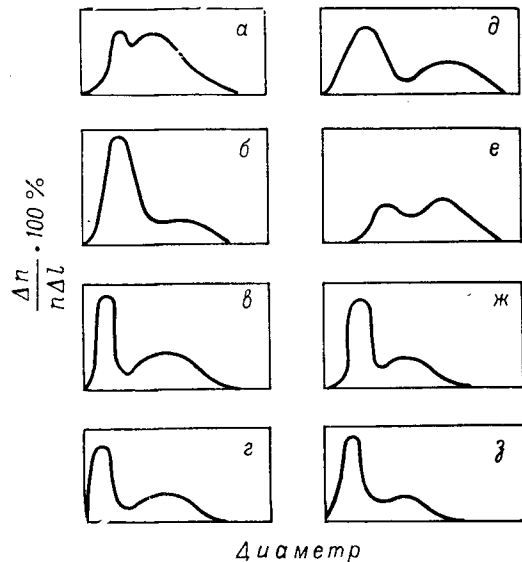


Рис. 5.33. Типичные кривые распределения (а — з) [22].

Здесь в отличие от источника  $\varphi(r)$  в рецикловом процессе [уравнение (5.111)]  $\psi(r, \rho)$  не может быть задана. Она должна быть связана с параметрами процесса и механизмом образования новых центров грануляции. Исследования показали, что источником образования новых частиц является дробление крупных гранул, которое может происходить либо вследствие возникающих в непористой грануле термических напряжений [22, 26], либо вследствие избыточного давления, возникающего внутри пористых гранул.

Для получения выражения, характеризующего функцию источников, введем обозначения:  $(\Delta/K) = r_0$  и  $y = (r/r_0)$ . Тогда распределение по размерам выгружаемого продукта и образующихся частиц можно записать следующим образом:

$$\varphi(y) = r_0 \rho(r) \quad (5.154)$$

$$Q(y) = r_0 q(r) \quad (5.155)$$

Уравнение (5.153) окончательно будет иметь вид:

$$Q(y) = \varphi(y) + \frac{d\varphi(y)}{dy} \quad (5.156)$$

Для получения функции источников  $Q(y)$  необходимо исходную экспериментально полученную зависимость  $\varphi(y)$  (кривая 2, рис. 5.34) проинтегрировать графически (кривая 3), а затем

построить суммарную кривую (кривая 1). Из рис. 5.34 следует, что кривая функции источников имеет также бимодальный характер, как и  $\varphi(y)$ , и это является подтверждением того, что более крупные гранулы дробятся на неравные части. В зависимости от относительного количества дробящихся частиц и поступающих в эту фракцию продуктов дробления на суммарной кривой функции источников будет появляться одна или несколько областей отрицательных значений. Исследования [26] показали, что даже незначительное изменение температуры слоя приводит к интенсивному дроблению частиц, вследствие чего число крупных частиц в слое уменьшается и соответственно уменьшается величина отрицательного источника в области крупных частиц.

Ввиду того что при дроблении в общем случае образуется широкий спектр частиц, с целью упрощения принята модель дробления частицы на две неравные части [22].

Исходя из баланса числа частиц в системе, рассмотрим функцию источников. В интересующий нас интервал частиц объемом  $u$  за единицу времени поступят частицы, образующиеся при дроблении всех частиц больших размеров  $u > v$ , и из этого интервала уйдут частицы, раздробившиеся до размера  $\omega$  и  $v - \omega$ .

Принимая дробление частиц следующим законом первого порядка, баланс числа частиц в этом интервале можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial(\Delta f)}{\partial v} = 2 \int_{u=0}^{u=\infty} p(u, v) f(u) du - \int_{\omega=0}^{\omega=v} p(v, \omega) f(\omega) d\omega - Kf \quad (5.157)$$

где  $p(u, v) = p(u, u - v)$  — симметричная вероятность дробления частиц объема  $u$  на две равные части объемом  $v$  и  $u - v$  (цифра «2» в уравнении отражает эту симметричность).

В результате интегрирования уравнения (5.157) в пределах от 0 до  $\infty$  и учитывая, что  $\Delta f(0) = 0$  и  $\Delta f(\infty) = 0$ , можно получить следующее соотношение [22]:

$$\int_0^{\infty} \Pi(u) f(u) du = KN \quad (5.158)$$

где  $\Pi(u)$  — полная вероятность раздробления частиц объема  $u$ .

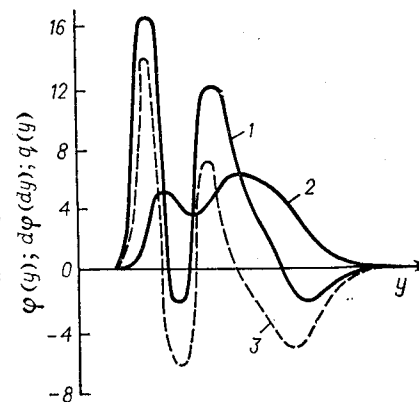


Рис. 5.34. Вид функции источников (1) при исходном бимодальном распределении (2) частиц по размерам в слое.

Кривая 3 получена графическим дифференцированием кривой 2.

Для решения уравнения (5.157) помимо величин  $K$  и  $\Lambda$  необходимо знать также кинетические константы дробления, которые могут быть найдены только экспериментально.

С целью качественного определения вида функции распределения авторами работы [22] было решено уравнение (5.157) с учетом некоторого идеализированного случая дробления: частицы размером  $u < u_0$  не дробятся, а от частиц размером  $u > u_0$  за каждый цикл их оборота внутри слоя от горячей прирешеточной зоны до холодной орошаемой поверхности (время  $\bar{\tau}$ ) откалывается мелкий

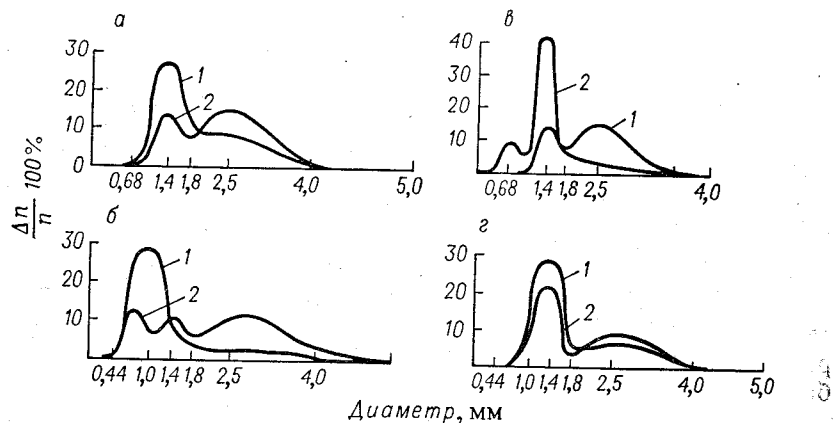


Рис. 5.35. Влияние параметров процесса на гранулометрический состав слоя при обезвоживании солевых растворов:

	Кривая	
	1	2
$a$ — температура слоя, °С . . . . .	180	220
$б$ — удельное орошение ( $t_{сл} = 330$ °С), м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·ч) . . . . .	1,0	1,7
$в$ — концентрация раствора при постоянных температуре и весе слоя, % . . . . .	28	12
$г$ — гидравлическое сопротивление слоя (или высота), Па . . . . .	3700	2900

осколок объемом  $v_0 \ll u_0$  и остается осколок объемом  $u - v_0$ . Показано, что кривая распределения имеет бимодальный характер, что и подтверждается экспериментально.

Авторы работы [22] приводят методы экспериментального определения кинетических констант дробления с использованием уравнений для нестационарного процесса (при подаче в слой воды) и оценивают влияние роста частиц (в стационарном процессе при подаче раствора) на эти константы.

Рассмотрим влияние параметров процесса на гранулообразование для безрецикловых процессов.

Исследованиями [22] установлено, что увеличение температуры при прочих равных условиях в случае обезвоживания растворов солевых продуктов приводит к уменьшению среднего диаметра частиц в слое (рис. 5.35,  $a$ ). Теоретическое рассмотрение процесса дробления гранул при неоднократном изменении температуры их

поверхности показало, что максимальные температурные напряжения, вызывающие дробление гранул, зависят от амплитуды температурных колебаний среды на поверхности частиц  $(t_1 - t_2)/2$ , т. е. на интенсивность теплового дробления влияет перепад температур между прирешеточной зоной (зоной перегрева) и зоной действия форсунки (зоной охлаждения). Поскольку этот перепад температур определяет температуру слоя, то в реальном процессе увеличение температуры слоя приводит к уменьшению размеров частиц.

С увеличением удельного орошения происходит обратное явление — укрупнение гранул (рис. 5.35,  $б$ ). Такое же влияние оказывает и повышение концентрации раствора (рис. 5.35,  $в$ ), что можно объяснить уменьшением среднего времени пребывания материала в слое и, следовательно, числа циклов смены температуры на частице.

С возрастанием высоты слоя увеличивается  $\bar{\tau}$  и дробление интенсифицируется (рис. 5.35,  $г$ ).

Коэффициент скорости выгрузки выражается соотношением:

$$K = \frac{G_m}{G_{сл}} = \frac{G_m}{Sh\rho_{сл}} \quad (5.159)$$

где  $S$  — площадь решетки аппарата, определяемая как отношение расхода теплоносителя, полученного из материального и теплового балансов, к его скорости.

Следовательно, коэффициент скорости выгрузки  $K$  пропорционален скорости теплоносителя и характеризует процесс тепло- и массообмена в слое. Таким образом, и гранулометрический состав материала в слое, зависящий от  $K$ , характеризуется теми же параметрами, которые используются при расчете аппаратов с псевдооживленным слоем. При обезвоживании растворов минеральных солей с получением гранулированного продукта в безрешеточном аппарате фонтанирующего слоя с сепарационной выгрузкой продукта [27] было выявлено воздействие параметров процесса на кинетику грануляции и получены соотношения для расчета процесса с выходом гранулированного продукта заданного размера.

Для изучения влияния параметров процесса в сравнительно широком диапазоне была выбрана термоустойчивая соль — хлористый калий.

Исследования показали, что увеличение скорости газа в аппарате (отнесенной к сечению цилиндрической части) сопровождается возрастанием средних диаметров гранул слоя и выгружаемого продукта вследствие увеличения минимального размера частиц, существующих в слое. Увеличение подачи раствора приводит к разукрупнению гранул слоя и выгружаемого продукта, что можно объяснить капиллярно-пористой структурой гранул KCl: раствор в нижней части ядра фонтана попадает на нагретые гранулы, и, если физического тепла частицы недостаточно для испарения всей влаги, попавшей на нее, она охлаждается и увлажняется. При последующем прогреве частицы в плотной фазе фонтанирующего



слоя она разрушается образующимися внутри нее парами воды. Увеличение подачи раствора приводит к возрастанию числа частиц, проходящих цикл полного увлажнения с последующим прогревом; возрастает и интенсивность дробления частиц, о чем свидетельствует разукрупнение гранул слоя.

Влияние расхода раствора на процесс грануляции оценивалось величиной нагрузки по испаряемой влаге на единицу массы слоя:

$$g_{вл} = G_{вл}/G_{сл}$$

Следует иметь в виду, что снижение скорости газа в аппарате и увеличение подачи раствора (при прочих равных условиях) приводит к необходимости работы с более высокими температурами газов на входе в аппарат: возрастает температурный напор и скорость прогрева увлажненных частиц увеличивается, что также способствует интенсификации процессов дробления гранул в слое.

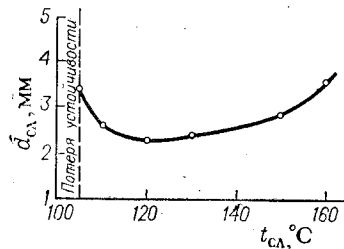


Рис. 5.36. Зависимость среднего диаметра частиц слоя  $\bar{d}_{сл}$  от температуры слоя  $t_{сл}$ .

Влияние температуры слоя на процесс гранулообразования (при  $\omega = \text{const}$  и  $g_{вл} = \text{const}$ ) показано на рис. 5.36. Кривая имеет вид неравнобокой параболы с минимумом при  $t_{сл} \approx 120^\circ\text{C}$ . Вид кривой обусловлен изменением вероятности полного увлажнения и последующего прогрева гранул с изменением рассматриваемого параметра: при снижении температуры слоя вероятность увлажнения гранул возрастает, вероятность же

прогрева снижается. При равенстве вероятностей число частиц, проходящих цикл полного увлажнения с последующим прогревом всей массы частицы, достигает максимального значения, так же как и интенсивность процессов дробления гранул в слое, о чем свидетельствует минимум на кривой  $\bar{d}_{сл} = f(t_{сл})$ .

Исследование влияния концентрации раствора (от 24 до 8%) на процесс грануляции показало независимость среднего диаметра гранул слоя и выгружаемого продукта от указанного параметра при снижении концентрации до 16%. Дальнейшее снижение концентрации раствора (до 8%) приводит к значительному увеличению времени пребывания материала в аппарате, истиранию и появлению плоских частиц, которые при сепарационной выгрузке не выводятся из слоя. В результате накопления плоских частиц слой перерождается и наступает потеря устойчивости режима процесса. После обработки опытных данных получены зависимости:

$$\bar{d}_{сл} = 16,8\omega^{1,57} g_{вл}^{-0,77} \left( \frac{T_{сл} - T_0}{T_0} \right)^{1,17} \quad (5.160, a)$$

$$\bar{d}_{пр} = 14,7\omega^{1,35} g_{вл}^{-0,61} \left( \frac{T_{сл} - T_0}{T_0} \right)^{0,85} \quad (5.160, б)$$

где  $T_{сл}$  — температура слоя;  $T_0$  принято  $273^\circ\text{K}$ ;  $\bar{d}_{сл}$  и  $\bar{d}_{пр}$  даны в мм.

Отклонение опытных данных от рассчитанных по уравнениям (5.160, а) и (5.160, б) не превышает  $\pm 5\%$ .

Полученные уравнения справедливы для  $t_{сл} \geq 130^\circ\text{C}$ , концентрации раствора 16—24%, кратности сепарации  $K_{сеп} \geq 20$  и  $\Gamma \approx 5\%$ . Здесь  $K_{сеп} = G_{доз}/G_{пр}$ ;  $G_{доз}$  — производительность дозатора;  $G_{пр}$  — производительность по готовому продукту;  $\Gamma$  — отношение верхнего и нижнего сечений слоя, %.

Отсутствие прямой пропорциональности между величинами  $\bar{d}_{пр}$  и  $\bar{d}_{сл}$  обусловлено возрастанием асимметрии распределения по

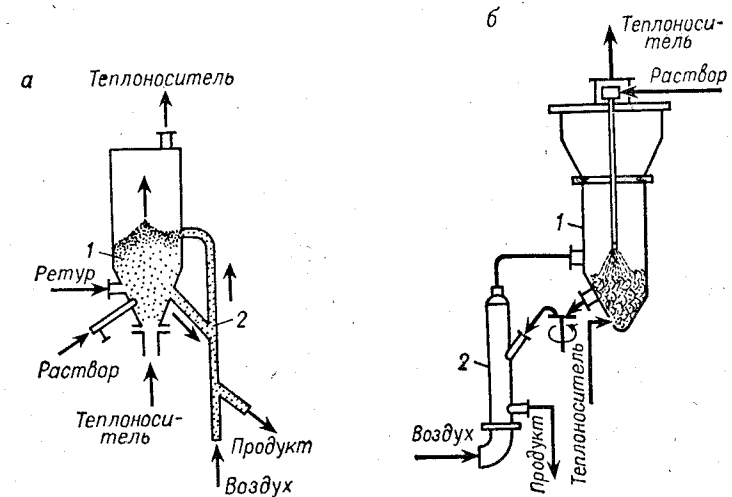


Рис. 5.37. Схемы аппаратов расширяющегося сечения с сепарационной выгрузкой продукта: а — аппарат с фонтанирующим слоем; б — аппарат с вихревым слоем; 1 — сушилка; 2 — сепаратор.

мере разукрупнения гранул слоя. Положение  $\bar{d}_{пр}$  на кривых распределения при этом практически не меняется ( $K_{сеп} = \text{const}$ ). Положение же  $\bar{d}_{сл}$ , следуя за максимумом на кривых распределения, сдвигается в область меньших значений. В результате отношение  $\bar{d}_{пр}/\bar{d}_{сл}$  возрастает.

Следует иметь в виду сложность масштабирования аппаратов с фонтанирующим слоем круглого сечения, преимущество которых перед аппаратами с псевдооживленным слоем состоит в более активном гидродинамическом режиме в нижней части аппарата. Рассмотрим процесс обезвоживания растворов с получением гранулированного продукта в легко масштабируемых высокоинтенсивных щелевых аппаратах с вихревым слоем (рис. 5.37), снабженных воздушным сепаратором [28, 29]. Объектами исследования были растворы натриевой соли *m*-дисульфокислоты бензола (ДСКВ) концентрацией 50% и хлористого калия концентрацией

24%, подаваемые на слой форсунками грубого распыла. По данным гранулометрического анализа проб (определенного ситовым анализом), отобранных из слоя, производили расчет следующих вероятностных величин: среднего взвешенного (по массе) диаметра частиц, частной характеристики крупности и основного отклонения. Для готового продукта рассчитывался средний диаметр и частная характеристика крупности. Кривые плотности распределения построены по массовым выходам фракций.

Экспериментальное исследование работы сепаратора проводилось применительно к аппарату с вихревым слоем. Был выявлен характер влияния  $K_{сеп} = G_{доз}/G_{пр}$  на процесс гранулообразования, причем обработка опытных данных проводилась с использованием уравнения, полученного в результате теоретического анализа [28]:

$$K_p = \frac{\ln \sqrt{d_i/d_{гр}} \left( \frac{1}{p_i(d_i)} - 1 \right)}{1 - \sqrt{d_i/d_{гр}}} \quad (5.161)$$

где  $p_i(d_i)$  — вероятность извлечения частиц в продукт;  $d_{гр}$  — граничный диаметр, мм;  $d_i$  — текущий диаметр. Коэффициент  $K_p = \frac{\omega_{гр} l}{2D}$  может служить характеристикой четкости разделения в сепараторе. Здесь  $l$  — длина зоны разделения;  $D$  — стохастический коэффициент, характеризующий степень неупорядоченности движения частиц;  $\omega_{гр}$  — скорость воздуха в сепараторе.

При обработке кривых разделения по уравнению (5.161) расчетный диаметр  $d_{гр}$  принимался равным опытному, а коэффициент разделения  $K_p$  вычислялся из экспериментальных кривых.

Исследования показали, что с уменьшением  $G_{доз}$  при постоянстве остальных параметров форма кривой разделения изменяется, коэффициент разделения уменьшается. Представляет интерес также выяснение влияния коэффициента сепарации  $K_{сеп}$  на гранулометрический состав слоя и продукта, поскольку эта величина получается непосредственно из опыта. Установлено, что влияние этих коэффициентов различно для каждого продукта. Так, например, уменьшение  $K_{сеп}$  при обезвоживании натриевой соли *m*-дисульфокислоты бензола (ДСКБ) очень мало влияет на гранулометрический состав слоя и продукта и процесс протекает устойчиво без сепарации (рис. 5.38), тогда как при обезвоживании раствора хлористого калия (рис. 5.39) снижение этого коэффициента с 8,9 до 5,9 ( $K_p$  с 10,5 до 8,55) тоже незначительно влияет на состав, но дальнейшее его уменьшение до 2,7 ( $K_p$  до 5,1) уже приводит к существенному изменению гранулометрического состава слоя и продукта, происходит уменьшение количества мелких фракций и увеличение крупных.

Как показали исследования, повышение температуры слоя приводит к уменьшению среднего диаметра гранул ДСКБ (рис. 5.40) и его увеличению для хлористого калия (рис. 5.41). Такие закономерности наблюдаются не только при изменении температуры

слоя, но и некоторых других параметров, что будет показано ниже. Это следует объяснить различным механизмом возникновения но-

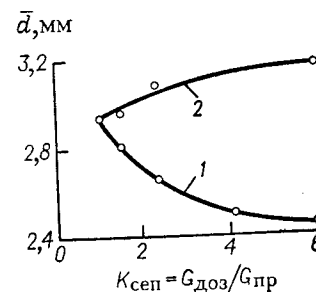


Рис. 5.38. Влияние коэффициента сепарации на гранулометрический состав при обезвоживании раствора ДСКБ:  
1 —  $\bar{d}_{сл}$ ; 2 —  $\bar{d}_{пр}$ .

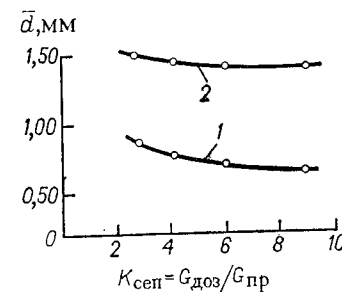


Рис. 5.39. Влияние коэффициента сепарации на гранулометрический состав при обезвоживании раствора хлористого калия:  
1 —  $\bar{d}_{сл}$ ; 2 —  $\bar{d}_{пр}$ .

вых центров гранулообразования для исследуемых солей, обусловленным физико-химической их природой. Для ДСКБ с ростом

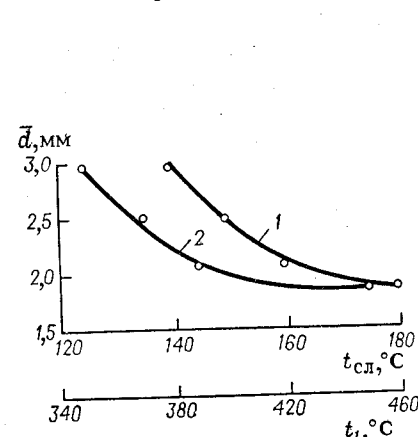


Рис. 5.40. Зависимость средних диаметров частиц слоя ( $\bar{d}_{сл}$ ) и продукта ( $\bar{d}_{пр}$ ) от температур слоя ( $t_{сл}$ ) и поступающего воздуха ( $t_1$ ) при обезвоживании раствора ДСКБ ( $G_p = 0,025 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $\omega = \text{const}$ ):  
1 —  $\bar{d}_{сл}$ ; 2 —  $\bar{d}_{пр}$ .

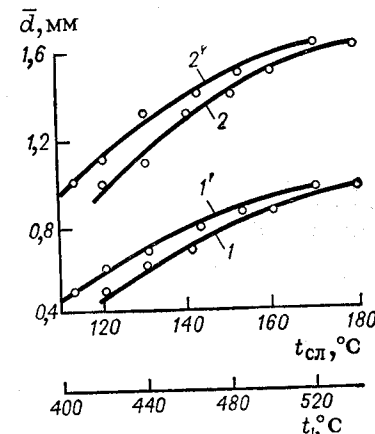


Рис. 5.41. Зависимость средних диаметров частиц слоя ( $\bar{d}_{сл}$ ) и продукта ( $\bar{d}_{пр}$ ) от температур слоя ( $t_{сл}$ ) и поступающего теплоносителя ( $t_1$ ) при обезвоживании раствора хлористого калия ( $G_p = 0,01 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $\omega = \text{const}$ ):  
1, 1' — слой; 2, 2' — продукт; 1, 2 —  $t_{сл}$ ; 1', 2' —  $t_1$ .

температуры слоя и, следовательно, температуры поступающего теплоносителя, увеличиваются амплитуда температурных колебаний и температурные напряжения в грануле, что повышает

вероятность теплового дробления и приводит к увеличению доли мелких фракций.

Укрупнение частиц хлористого калия происходит вследствие изменения вероятности полного увлажнения и последующего прогрева гранул с изменением рассматриваемого параметра: при увеличении температуры слоя вероятность увлажнения гранул снижается, вероятность же прогрева возрастает. При этом число частиц, прошедших цикл полного увлажнения с последующим прогревом всей массы, снижается, как и интенсивность процессов объемного дробления гранул в слое.

Влияние расхода раствора исследовалось путем изменения среднего времени пребывания гранул в слое,

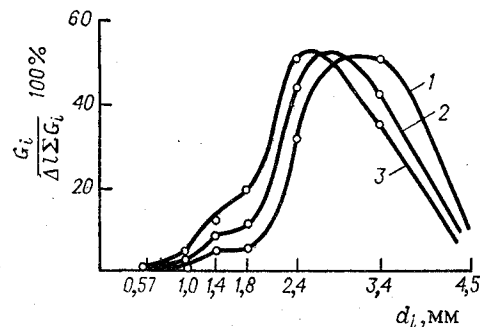


Рис. 5.42. Влияние расхода раствора на granulometricкий состав при обезвоживании ДСКБ ( $t_{сл} = 160^\circ\text{C}$ ,  $w = \text{const}$ ).

	Кривая		
	1	2	3
$G_p \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{ч}$ . . . . .	15,5	20,8	25
$\bar{d}_{сл} = \bar{d}_{пр}, \text{ мм}$ . . . . .	2,94	2,73	2,53

$d_i$  — диаметр отверстия сита, мм.

причем при значительном истирании гранул учитывалось количество вынесенного газовым потоком материала. Увеличение подачи раствора при обезвоживании раствора ДСКБ приводит к дроблению частиц, как и в случае обезвоживания растворов минеральных солей в кипящем слое [22], что видно из рис. 5.42. При обезвоживании хлористого калия в фонтанирующем слое эффект обратный — гранулы в продукте укрупняются (рис. 5.43). Очевидно, в данном случае воздействие на процесс гранулообразования расхода раствора нельзя объяснить только изменением среднего времени пребывания. Увеличение подачи раствора при прочих равных условиях можно достичь повышением температуры поступающего теплоносителя, но при этом возрастает разность темпера-

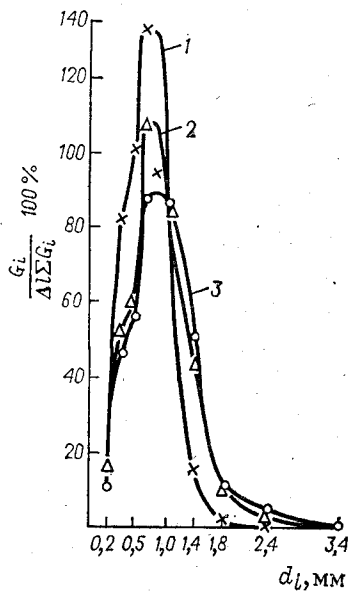


Рис. 5.43. Влияние расхода раствора (хлористый калий) на granulometricкий состав ( $t_{сл} = 140^\circ\text{C}$ ,  $w = \text{const}$ ).

	Кривая		
	1	2	3
$G_p \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{ч}$ . . . . .	10	18	22
$\bar{d}_{сл}, \text{ мм}$ . . . . .	0,67	0,78	0,83

$d_i$  — диаметр отверстия сита, мм.

тур между зоной перегрева (прирешеточный слой) и зоной охлаждения (зоной ввода раствора). Возрастает также вероятность увлажнения гранул при напылении на них раствора в зоне действия форсунки и вероятность их агломерации. Различное влияние этих факторов объясняется разными механизмами дробления, как и при рассмотрении температуры слоя.

Повышение скорости теплоносителя приводит к уменьшению частиц слоя и продукта, видимо, потому, что возрастает интенсивность перемешивания и уменьшается агломерация гранул. Одновременно возрастает механическое дробление и дробление, обусловленное увеличением частоты циклов нагрев — охлаждение.

Увеличение высоты слоя при прочих равных условиях приводит к увеличению аккумулированного слоем тепла, снижению интенсивности перемешивания, возрастанию среднего времени пребывания и к увеличению вероятности агломерации частиц. В сумме эти эффекты приводят к разукрупнению гранул ДСКБ — соли, механизм дробления которой обусловлен термическими напряжениями, и к укрупнению гранул хлористого калия, пористые гранулы которого измельчаются под действием избыточного давления, возникающего внутри образующихся мелкопористых частиц.

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение

$$Fo = A \left( \frac{t_1 - t_p}{t_p} \right)^m Ko^n K_{сеп}^q \quad (5.162)$$

позволяющее рассчитывать средний диаметр гранул слоя ( $\bar{d}_{сл}$ ) и готового продукта ( $\bar{d}_{пр}$ ).

Значения коэффициентов и показателей степени уравнений (5.162) и (5.166) для исследованных материалов приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Материал и номер формулы	A	m	n	q	Средний диаметр гранул
ДСКБ (5.162)	$15,48 \cdot 10^4$	-0,7	-2,0	0,3	$\bar{d}_{сл} = \bar{d}_{пр}$
ДСКБ (5.166)	(при $h_{сл} = 0,3 \text{ м}$ ) 77	-0,8	-0,5	-0,1	$\bar{d}_{сл} = \bar{d}_{пр}$
KCl (5.162)	$4 \cdot 10^2$	-2,00	2,26	0,37	$\bar{d}_{сл}$
KCl (5.166)	2,7	-1,4	0,85	0,6	$\bar{d}_{сл}$
KCl (5.162)	$12 \cdot 10^3$	-2,0	1,42	0,1	$\bar{d}_{пр}$
	(при $h_{сл} = 0,222 \text{ м}$ )				

Уравнение (5.162) применимо при следующих условиях:

а) ДСКБ:  $Ko = 28 \div 50$ ;  $\frac{t_1 - t_p}{t_p} = 2,88 \div 4,06$  (при  $t_p = 90^\circ\text{C}$ );  
 $K_{сеп} = 1 \div 6$ ;

б) КСl:  $K_0 = 65 \div 104$ ;  $\frac{t_1 - t_p}{t_p} = 17,75 \div 36,75$  (при  $t_p = 20^\circ\text{C}$ );  $K_{\text{сеп}} = 2,7 \div 8,9$ .

Для описания гранулометрического состава слоя и продукта (при отсутствии классификации) на основе теоретического анализа стационарного процесса обезвоживания и грануляции для ДСКБ [28, 29] получено уравнение, представляющее собой гамма-распределение

$$p(d_i) = \frac{b^a}{(a-1)!} (d_i - d_{\text{сд}})^{a-1} \exp[-b(d_i - d_{\text{сд}})] \quad (5.163)$$

в котором  $a$  и  $b$  — параметры распределения,  $d_{\text{сд}}$  — сдвиг начала координат (определяемый экспериментально),  $d_i$  — текущий диаметр.

Первый начальный момент распределения представляет собой средний диаметр слоя  $\bar{d}_{\text{сд}}$  и может быть выражен через параметры распределения:

$$M_1 = \bar{d}_{\text{сд}} = a/b \quad (5.164)$$

Второй центральный момент распределения определяется следующим соотношением:

$$M_2 = \sqrt{a}/b = \sigma \quad (5.165)$$

Параметры распределения зависят от условий проведения процесса и определяются по следующим уравнениям, полученным в результате обработки экспериментальных данных:

$$b = A \left( \frac{t_1 - t_p}{t_p} \right)^m K_0^n K_{\text{сеп}}^q \quad (5.166)$$

Параметр распределения  $a$  определяется из соотношения (5.164), в котором расчетное значение  $\bar{d}_{\text{сд}}$  найдено из уравнения (5.162).

Для сравнения с экспериментальными данными используется соотношение  $p(d_i) = G_i / (\Delta l \sum G_i)$ , где  $G_i$  — массовая доля  $i$ -й фракции;  $\Delta l$  — единица длины интервала.

**Пример 5.3.** Рассчитаем средний диаметр гранул и распределение ожидаемого гранулометрического состава слоя при обезвоживании натриевой соли *m*-дисульфокислоты бензола (ДСКБ) в аппарате с вихревым слоем без сепарационной выгрузки продукта при следующих исходных данных: производительность по раствору  $G_i = 840$  кг/ч; концентрация раствора  $x = 50\%$  ( $u_i = 50\%$ ), температура  $90^\circ\text{C}$ ; температура поступающего теплоносителя  $t_1 = 410^\circ\text{C}$ ; температура в слое  $t_{\text{сд}} = 150^\circ\text{C}$ ; температура уходящего теплоносителя  $t_2 = 140^\circ\text{C}$ ; выход гранулированного продукта  $82\%$  ( $18\%$  мелочи вынесено в пылеулавливающую аппаратуру); высота слоя  $h = 0,3$  м; коэффициент температуропроводности соли  $1,1 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с; теплоемкость соли  $c = 997$  Дж/(кг·°C); оптимальная нагрузка по влаге (по опытным данным)  $g_{\text{вл}} = 3,7$  кг/(кг слоя·ч).

Средний диаметр гранул слоя и продукта  $\bar{d}$  определяется из  $F_0$ , рассчитанного по уравнению (5.162) с использованием табл. 5.5:

$$F_0 = 15,48 \cdot 10^4 \left( \frac{410 - 90}{90} \right)^{-0,7} 41,6^{-2,0} = 36,81$$

где

$$K_0 = \frac{r u_1'}{c(t_{\text{сд}} - t_p)} = \frac{2260 \cdot 10^3 \cdot 1}{997(150 - 90)} = 41,6; \quad K_{\text{сеп}} = 1$$

Масса слоя:

$$G_{\text{сд}} = G_{\text{вл}}/g_{\text{вл}} = 420/3,7 = 113,5 \text{ кг}$$

Среднее время пребывания:

$$\bar{\tau} = \frac{G_{\text{сд}}}{0,82 G_2} = \frac{113,5 \cdot 3600}{0,82 \cdot 420} = 1190 \text{ с}$$

Средний диаметр гранул:

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{a \bar{\tau}}{F_0}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-7} \cdot 1190}{36,81}} = 0,0019 \text{ м (1,9 мм)}$$

Для расчета распределения ожидаемого гранулометрического состава слоя и, следовательно, продукта пользуемся выражением (5.163), в котором параметр  $b$  определяется по формуле (5.166) с учетом табл. 5.5, а параметр  $a$  из уравнения (5.164):

$$b = 77 \left( \frac{410 - 90}{90} \right)^{-0,8} 41,6^{-0,5} = 4,21$$

$$a = b \bar{d} = 4,21 \cdot 1,9 = 7,96; \quad d_{\text{сд}} = \bar{d}/4,8 = 1,9/4,8 = 0,394 \text{ мм}$$

где 4,8 взято из опытных данных.

Распределение ожидаемого гранулометрического состава слоя и продукта приведено ниже:

$d_i$ . . . . .	0,72	1,02	1,4	1,8	2,4	3,4	4,5
$\frac{G_i}{\Delta l \sum G_i}$ . . . . .	2,0	7,0	25	58	54	22	1,0

### Сушка на инертных телах

При сушке пастообразных материалов, растворов и суспензий на псевдооживленном слое инертных тел процесс грануляции является промежуточной стадией. Материал образует на поверхности инертных частиц сухие оболочки, которые раскалываются при соударении инертных тел и выносятся отработанным теплоносителем в пылеулавливающую аппаратуру. В исследованиях [23, 30] отмечается, что при увеличении размеров инертных тел (стеклянные или фарфоровые шарики и др.) до 6—12 мм высушенный продукт состоит, в основном, из частиц размером  $\sim 300$  мкм и представляет собой чешуйки или крупинки. В этом случае значительно повышается к.п.д. пылеулавливающей аппаратуры, увеличивается производительность сушилки.

При таком способе сушки отсутствует перегрев материала, время пребывания исчисляется минутами, поэтому он может быть применен и для термочувствительных продуктов — пигментов и красителей, продуктов хлорной промышленности и т. д. [23, 30].

Поскольку соударения инертных частиц приводят к непрерывному разрушению образовавшейся сухой пленки (обновлению поверхности), то процесс в основном протекает в периоде постоянной скорости сушки и коэффициент теплоотдачи может быть рассчитан по уравнению [23, 31]:

$$Nu_t = 5,97 \cdot 10^{-2} Ag^{-0,438} Re^{2,0} Gu^{0,61} \left(\frac{H_0}{d}\right)^{-1} \quad (5.167)$$

В этих опытах пределы изменения критериев и симплексов подобия были следующими:  $0,31 \cdot 10^6 \leq Ag \leq 5 \cdot 10^6$ ;  $40 \leq \frac{H_0}{d} \leq 55$ ;  $935 \leq Re \leq 1700$ ;  $0,18 \leq Gu \leq 0,292$ , где  $Gu = \frac{T_c - T_m}{T_c}$  — критерий Гухмана;  $T_c$  и  $T_m$  — температуры сухого и мокрого термометров, К.

Коэффициент  $\alpha$  в критерии  $Nu_t$  определялся по количеству тепла, необходимого для испарения влаги, считая на поверхность стеклянных шариков. Средняя разность температур рассчитывалась как среднее логарифмическое разности между температурой газа на входе и выходе из сушилки и температурой поверхности частиц, равной температуре мокрого термометра. Критерий Рейнольдса вычислялся при скорости воздуха на входе в сушилку (поскольку скорость обтекания частиц трудно определить). Интересно, что показатель степени при  $Re$  равен 2,0. Это свидетельствует о том, что в данном случае (при высушивании в фонтанирующем слое ряда пигментов и красителей) процесс определяла кинетика истирания пленки сухого материала с поверхности стеклянных шариков, поскольку имеет место пропорциональность  $\alpha$  квадрату скорости газа.

В некоторых случаях (при сушке вязких паст и растворов) влажный материал не покрывает частицы инертного материала в виде пленки, а находится между ними (медно-никелевый катализатор, бариевые ферриты), поверхность высушиваемого материала в десятки раз превышает поверхность инертных тел и процесс протекает более интенсивно; роль инертных тел заключается в «перемалывании» частиц пасты и в предотвращении образования комков. Результаты исследований процесса сушки на инертных телах приведены в литературе [32, 33].

Следует отметить, что интенсивность процесса сушки в псевдооживленном слое инертных тел в десятки раз выше, чем в распылительных сушилках, что существенно сокращает размеры сушильных камер. Некоторые сравнительные данные приведены в табл. 5.6 [23].

Сравнение данных таблицы показывает, что при сушке суспензий красителей на инертных телах объем сушильных камер фонтанирующего

Краситель	Тип сушилки	Влажность, %		Температура, °С		Удельная производительность, кг влаги / м <sup>3</sup> сушилки·ч	
		начальная	конечная	вход	выход	по	
						по сухому	по влаге
Дисперсный желтый 6 «З»	Распылительная Фонтанирующая	71,6 81,0	2,0 3,2	190 220	100 85	0,88 85	1,6 250
Кубовый ярко-зеленый	Распылительная Фонтанирующая	72,6 75	2,8 3,3	190 210	95 70	0,51 82,5	1,3 215

танирующего слоя значительно меньше объемов камер распылительных сушилок.

Следует подчеркнуть, что поскольку псевдооживленный слой состоит практически из монодисперсных частиц, то для сушки этим методом могут использоваться и обычные сушилки кипящего слоя, постоянного по высоте сечения [26], но предпочтительнее применение сушилок расширяющегося сечения — фонтанирующих и вихревых [23].

Весьма важным параметром при автоматизации сушилок является температура уходящего теплоносителя, связанная с конечным влагосодержанием материала. В исследовании [34] было выявлено влияние ряда параметров процесса на конечную влажность некоторых материалов (медно-никелевый катализатор, лак красный прозрачный СКБ, лак красный С и краситель оранжевый спирторастворимый), поступающих на сушку в виде паст. Полученное уравнение регрессии имеет вид:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{14} X_1 X_4 + b_{24} X_2 X_4$$

где  $X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}$  — параметр в уравнении регрессии;  $x_i$  — действительный параметр процесса;  $x_{i0}$  — основное действительное значение данного параметра;  $x_1(t_1)$  — температура поступающего воздуха, °С;  $x_2(t_2)$  — температура уходящего воздуха, °С;  $x_3(V)$  — расход воздуха (при 20 °С), м<sup>3</sup>/ч;  $x_4(G_{с.л.})$  — количество инертных тел, кг;  $y(u_2)$  — влажность высушенного материала, % на общую массу.

Значения коэффициентов уравнения (5.168) для исследованных материалов приведены в табл. 5.7. Там же даются значения ошибки опыта и оценка коэффициентов уравнений регрессии.

Из полученных уравнений регрессии для четырех исследованных материалов можно сделать вывод, что наибольшее влияние на влажность оказывает температура воздуха на выходе из аппарата  $x_2(t_2)$  (в 3,5—6 раз больше остальных параметров). Влияние

Таблица 5.7

Коэффициенты	Медно-никелевый катализатор	Лак красный СКВ	Лак красный С	Лак желтый спирторастворимый
$b_0$	19,38375	14,6	1,6825	2,98
$b_1$	0,46375	3,0675	-0,1075	0,985
$b_2$	-5,13375	-8,265	-0,495	-2,54
$b_3$	1,17875	0,17	-0,3675	0,755
$b_4$	-1,08375	-1,5075	0,62	-1,16
$b_{12}$	0,66125	-2,3475	0,38	-1,055
$b_{24}$	-0,29125	0,48	0,3725	1,16
$b_{14}$	0,07125	-1,14	0,043	-0,785
Ошибка опыта	0,4755	2,646	0,1681	0,185
Оценка коэффициента	0,244	0,575	0,1455	0,152

остальных параметров  $x_1(t_1)$ ,  $x_3(V)$ ,  $x_4(G_{с.л})$  незначительно. Из парных комбинаций существенно влияют  $X_1X_3$ ,  $X_2X_4$  и  $X_3X_4$ .

В работе [30] предложена математическая модель процесса сушки растворов в фонтанирующем слое инертных тел, позволяющая найти минимальную и максимальную нагрузки на аппарат. Анализ этой модели показал, что, меняя размер инертных частиц и регулируя таким образом интенсивность дробления, можно значительно изменить производительность аппарата.

### 5.9. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ

Конструкции сушильных установок подробно рассмотрены в литературе [23, 35], поэтому здесь ограничимся лишь описанием наиболее перспективных сушилок конвективного типа, поскольку этот метод сушки наиболее распространен в промышленной практике, и рассмотрим направления в их развитии, связанные главным образом с использованием активных гидродинамических режимов.

Сушилки с псевдооживленным слоем в течение последнего времени получили большое развитие, особенно для многотоннажных производств. Они изготавливаются различных размеров — от лабораторных до промышленных (круглого или прямоугольного сечения) с площадью решетки до 16 м<sup>2</sup>. В химической промышленности сушка в псевдооживленном слое (кипящем, фонтанирующем, вихревом) — достаточно широко распространена — эксплуатируется несколько сот таких сушилок не только для сыпучих материалов, но и для паст, растворов и суспензий, причем созданы аппараты большой единичной мощности: в СССР работают сушилки для хлористого калия производительностью более 100 т/ч (рис. 5.44) [36], за рубежом (США) имеются сушилки для фосфорной руды производительностью 265 т/ч [23]. Для сушки гидроксида алюминия (Италия) установлены сушилки производитель-

ностью 200 т/сутки (рис. 5.45). Особенностью является двухлопастная мешалка, имеющая противоположное вращение лопа-

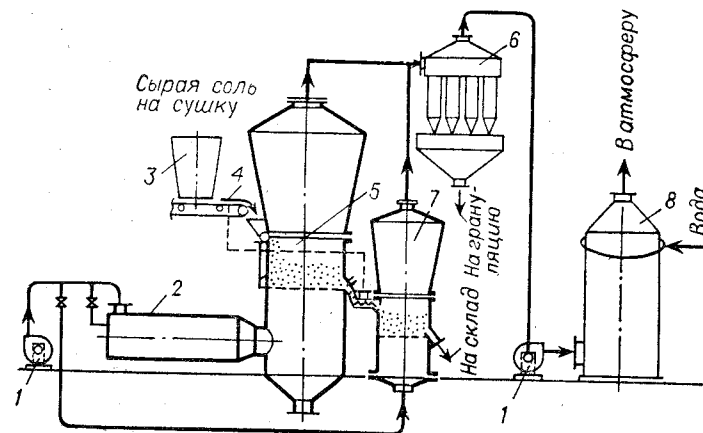


Рис. 5.44. Сушильная установка с псевдооживленным слоем для хлористого калия:

1—вентиляторы; 2—топка; 3—бункер; 4—транспортер; 5—камера; 6—циклон; 7—холодильник; 8—скруббер.

стей, служащих для более интенсивного перемешивания и транспортирования материала [38]. В Канаде, производящей значитель-

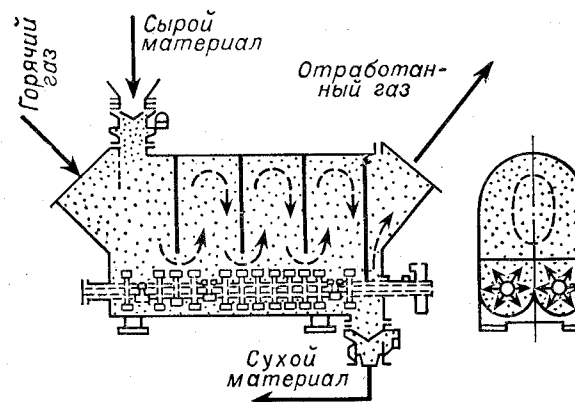


Рис. 5.45. Сушилка с псевдооживленным слоем для гидроксида алюминия, снабженная двухлопастной мешалкой.

ное количество удобрений, в том числе и хлористый калий, на ряде предприятий барабанные сушилки были заменены на аппараты кипящего слоя.

Опыт работы сушилок кипящего слоя в химической и машиностроительной промышленности показал, что длительность работы

газораспределительных решеток при температуре  $>600^{\circ}\text{C}$  поступающего теплоносителя весьма ограничена, тогда как при более низких температурах они работают устойчиво. Это объясняется тем, что при резких колебаниях производительности, влажности исходного материала и его гранулометрического состава образуются застойные зоны, в них материал решетки разогревается и она выходит из строя. Таким образом, процессы псевдооживления весьма чувствительны к изменению параметров, в том числе температуры и расхода теплоносителя, поэтому они должны быть полностью автоматизированы, тяго-дутьевое оборудование надо выбирать таким образом, чтобы скорости газа в слое соответствовали расчетным. Гидродинамический режим у решетки должен быть достаточно активным, застойные зоны должны отсутствовать. Следует отметить, что такой режим не всегда достигается при использовании перфорированных решеток. Целесообразно применение решеток щелевого типа, создающих направленное движение материала вдоль решетки и позволяющих полностью устранить застойные зоны.

Кроме того, активный гидродинамический режим обеспечивается в аппаратах расширяющегося по высоте сечения (фонтанирующие и вихревые слои), что особенно важно при высушивании материалов, когда в аппарате появляются частицы с увлажненной поверхностью — при высушивании растворов и суспензий, а также высоковлажных зернистых материалов, когда частицы легко слипаются между собой, прилипают к стенкам аппарата и к решетке. Псевдооживление волокнистых материалов не может быть осуществлено в аппаратах кипящего слоя, поэтому необходимо использование таких режимов, когда в отдельных зонах слоя достигается меньшая концентрация частиц, увеличиваются относительные скорости частиц, ликвидируются застойные зоны в прирешеточной части аппарата. Аппарат с фонтанирующим слоем показан на рис. 5.46, а. Он может быть использован главным образом для сушки растворов и паст. К недостаткам этих конструкций относится трудность масштабирования (аппарат, изображенный на рис. 5.46, а, может иметь максимальный диаметр 1600 мм).

Дальнейшим развитием аппаратов с фонтанирующим слоем является аппарат с вихревым слоем (рис. 5.46, б) [39]. Подвод теплоносителя через боковую перфорированную решетку (беспровальную) приводит к организованному движению материала, к полному отсутствию застойных зон. Такие аппараты легко масштабируются путем параллельного соединения соответствующего количества секций.

Активный гидродинамический режим в слое, позволяющий предотвратить слипание гранул при обезвоживании растворов и обеспечить масштабирование аппаратов, создается в аппарате кипящего слоя с локальными зонами фонтанирования [40]. Такой аппарат показан на рис. 5.47. Зоны локального фонтанирования создаются введенными через решетку форсунками, через которые подается раствор и горячие топочные газы. Теплоноситель с тем-

пературой, близкой к температуре слоя, подается через газораспределительную решетку.

В последнее время получают распространение комбинированные сушилки для глубокой сушки материалов, содержащих влагу, удаляемую с поверхности и внутреннюю влагу. В первой ступени (аэрофонтанной, циклонной или пневмосушилке) при высоких скоростях и температурах теплоносителя удаляется влага с поверхности частиц (первый период сушки); во второй ступени (сушилке кипящего слоя, обеспечивающей заданное время пребывания) ма-

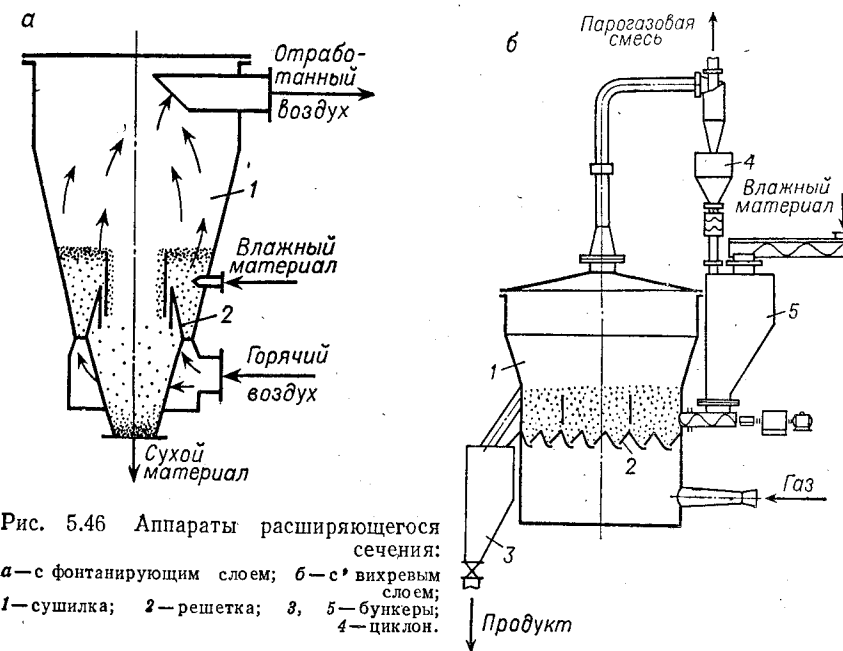


Рис. 5.46 Аппараты расширяющегося сечения: а — с фонтанирующим слоем; б — с вихревым слоем; 1 — сушилка; 2 — решетка; 3, 5 — бункеры; 4 — циклон.

териал досушивается до заданной конечной влажности, причем при сушке термочувствительных материалов это позволяет снизить температуру теплоносителя; число псевдооживления лежит в пределах 2—3. Следует отметить, что в качестве первой ступени могут быть использованы сушилки кипящего, фонтанирующего и вихревого слоев, работающие при высоких числах псевдооживления — до 10.

Примером комбинированной сушилки является установка, изображенная на рис. 5.48, состоящая из циклонной сушилки и сушилки кипящего слоя [41]. Для сушки поливинилхлорида в 1967 г. (США) были установлены комбинированные сушилки, состоящие из пневмосушилки и сушилки кипящего слоя вместо применявшейся ранее барабанной сушилки. Каждая сушилка работает независимо. При сравнении расходных коэффициентов очевидны преимущества сушилки, схема которой дана на рис. 5.48 (лучше используется теплоноситель).

Недостатком псевдооживления, осуществляемого газовым потоком, является интенсивная циркуляция частиц по объему слоя, что затрудняет создание перекрестного тока. Этот недостаток в значительной степени уменьшается в аппаратах с перегородками, а также при тонких слоях в аппаратах с довольно большим отношением длины к ширине (5—10). Поэтому представляет интерес использование вибраций при создании псевдооживленного слоя.

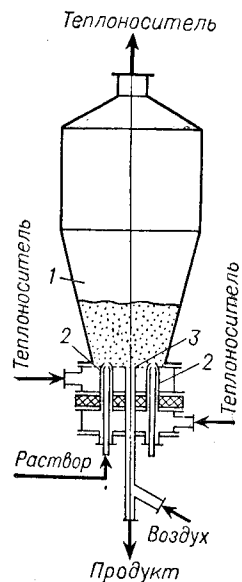


Рис. 5.47. Аппарат для обезвоживания растворов термолabileльных веществ:  
1—камера сушилки; 2—форсунки; 3—газо-распределительная решетка.

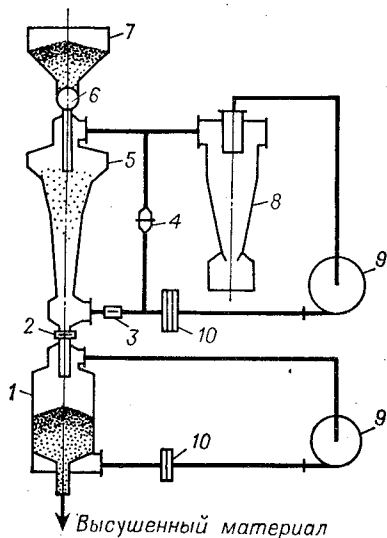


Рис. 5.48. Комбинированная сушилка ИХТИ:  
1—сушилка с псевдооживленным слоем; 2—разгрузочный вентиль; 3, 4—обратные клапаны; 5—циклонная сушилка; 6—дозировочный вентиль; 7—бункер; 8—циклон; 9—вентиляторы; 10—калориферы.

При движении частиц в виброкипящем слое преобладает колебательное движение перед поступательным и поэтому частицы интенсивно движутся друг относительно друга по вертикали. В аппарате достигается режим полного вытеснения и, следовательно, равномерная обработка материала. Поскольку высота слоя ограничена (обычно она не превышает 200 мм), то создание сушилок большой производительности довольно сложно. Тем не менее сушилки виброкипящего слоя представляют интерес при необходимости глубокой сушки термочувствительных материалов, сушке от органических растворителей при подводе тепла через греющую поверхность в условиях вакуума в тех случаях, когда недопустимо истирание продукта [42].

Пневматические сушилки давно и успешно используются, но надежные методы их расчета отсутствуют, по-видимому, из-за того, что время пребывания в них материала составляет секунды, а движущая сила процесса вдоль сушилки резко изменяется. Одновременно изменяются и физические свойства высушиваемого продукта. Из рис. 5.49, а следует, что 55% всей влаги удаляется на начальном участке, составляющем 20% от всей высоты трубы, причем в этих аппаратах можно удалить лишь свободную влагу. Из того же рисунка видно, что температура теплоносителя быстро падает на начальных участках аппарата. Это позволяет при высоких начальных температурах высушивать термочувствительные материалы. Когда влага с поверхности частиц удалена, процесс определяется скоростью внутренней диффузии, температура  $\theta$  частиц по-

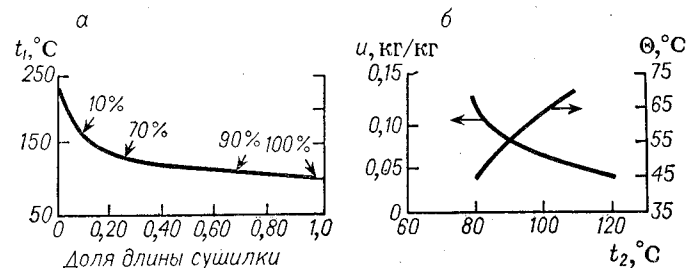


Рис. 5.49. Изменение температуры воздуха и количества испаренной влаги (в %) по длине пневматической сушилки (а) и связь между влажностью материала  $u$ , его температурой  $\theta$  и температурой уходящего воздуха  $t_2$  (б).

вышается, но вследствие испарения влаги (при  $u_2 > 0$ ) не достигает температуры окружающего теплоносителя (рис. 5.49, б). Таким образом, по температуре уходящего теплоносителя можно управлять процессом. Использование ретур позволяет применять эти сушилки и для высоковлажных материалов, в том числе для паст и растворов, вместо дорогостоящих распылительных сушилок. С целью увеличения времени пребывания материала при ограниченной длине трубы эти аппараты выполняют в виде «трубы в трубе» (рис. 5.50, а), либо в виде «серпантина» (рис. 5.50, б). Для предотвращения резкого падения движущей силы массопередачи по высоте аппарата в сушилке, представленной на рис. 5.51, материал, идущий снизу вверх по кольцевому пространству, получает некоторое количество тепла от стенки внутренней трубы, по которой проходит теплоноситель с более высокой температурой, чем допустимая для материала. Несколько охлажденный теплоноситель в низу сушилки смешивается с влажным материалом и при необходимости с холодным воздухом. Сушка происходит в кольцевом пространстве. Повышение температуры на холодном конце на  $15^\circ\text{C}$  значительно повышает движущую силу процесса (рис. 5.52). В некоторых случаях увеличения времени контакта



достигают путем установки внутри трубы винтовой вставки — неподвижной или вращающейся, с обогревом через рубашку.

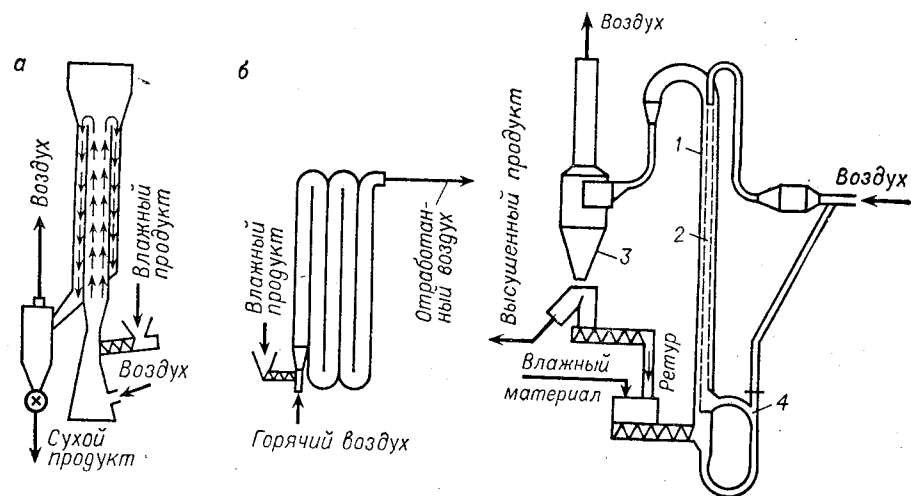


Рис. 5.50. Пневмосушилки: 1 — типа «труба в трубе»; 2 — типа «серпантина».

Рис. 5.51. Пневмосушилка с внутренней греющей трубой: 1 — наружная труба; 2 — внутренняя труба; 3 — циклон; 4 — устройство для смешения холодного и горячего воздуха.

Распылительные сушилки наиболее целесообразно применять для сушки термочувствительных материалов, поскольку время пре-

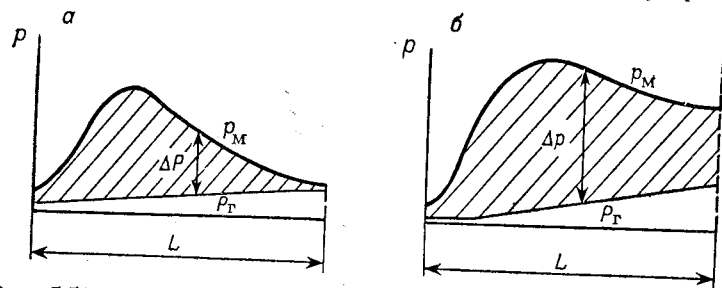


Рис. 5.52. Движущая сила процесса массопередачи  $\Delta p$  в пневмосушилке: а — обычного типа; б — с внутренней греющей трубой (см. рис. 5.51).

бывания материала в камере не превышает 40 с и при прямотоке температура контактируемых с наиболее горячим теплоносителем частиц не превышает температуры мокрого термометра.

По направлению движения потоков распылительные сушилки разделяют на прямоточные (рис. 5.53, а), фонтанные (рис. 5.53, б),

противоточные (рис. 5.53, в). В последнем случае сушильный агент обычно подается в верхнюю часть аппарата, а продукт распыляется снизу вверх. Особенностью таких аппаратов является по-

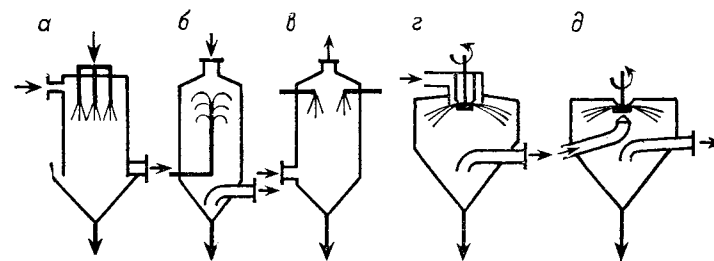


Рис. 5.53. Схемы распылительных сушилок: форсуночное распыление: а — прямоток; б — фонтанного типа (смешанный ток); в — противоток; дисковое распыление: г — подача воздуха сверху факела распыла; д — подача воздуха снизу, в центр факела.

следовательное сочетание противоточного и прямоточного движения распыляемого раствора, двукратное использование высоты,

наличие зон неустановившегося движения капель, а при смене направления их движения — зон, в которых скорость движения частиц практически нулевая. В зону высоких температур и максимальной движущей силы попадает сначала крупные капли, и по мере движения сушильного агента вниз он контактирует с каплями меньшего размера. Самые мелкие капли, обладающие наиболее развитой поверхностью, поднимаются на небольшую высоту и взаимодействуют с теплоносителем минимального потенциала. Таким образом, в сушилках фонтанного типа наиболее полно используется сушильный потенциал, обеспечивается сравнительно большое время пребывания и их можно рекомендовать при жестких требованиях в отношении равномерности сушки. Сушилки с дисковым распылением (рис. 5.53, г, д) из-за горизонтального факела распыла имеют большие по сравнению с форсуночными размеры камер. На рис. 5.54 приведена схема форсуночной распылительной сушилки большой производительности с вводом суспензии на нескольких уровнях и выводе крупных гранул на растворение.

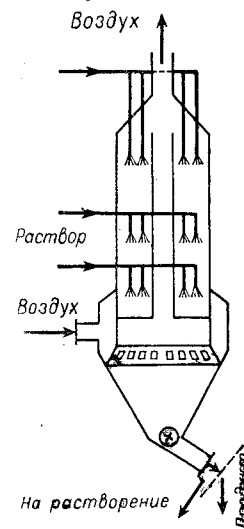


Рис. 5.54. Распылительная сушилка с вводом суспензии на нескольких уровнях и выводе крупных гранул на растворение.

аппараты применяются для высушивания больших количеств

детергентов с получением готового продукта однородного фракционного состава.

Капитальные затраты на сушку распылением, по сравнению с другими методами, более высокие, но эта разница уменьшается с увеличением производительности.

Теоретический тепловой к. п. д. любой конвективной сушилки определяется из соотношения:

$$\eta_T = \frac{t_1 - t_2}{t_1 - t_{cp}}$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — температуры поступающего и уходящего теплоносителя;  $t_{cp}$  — температура окружающей среды.

Практический к. п. д. составляет 0,85—95 от теоретического.

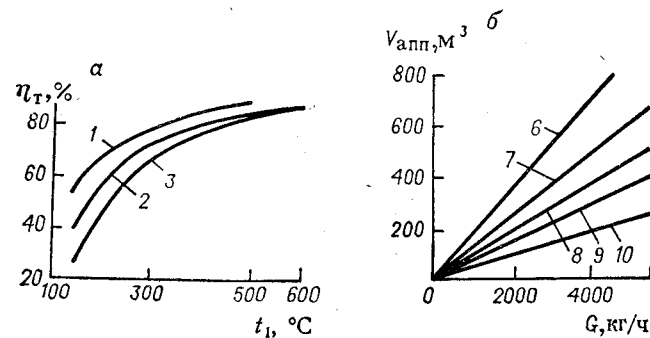


Рис. 5.55. Влияние параметров процесса на  $\eta_T$  и  $V_{app}$ : а — влияние температур поступающего и уходящего воздуха ( $t_1$  и  $t_2$ ) на  $\eta_T$ ; б — влияние температуры поступающего воздуха  $t_1$  и производительности по испаренной влаге  $G$  на объем сушильной камеры  $V_{app}$  (при  $t_2=100^\circ\text{C}$ ); значения  $t_2$  (в  $^\circ\text{C}$ ): 1—80; 2—100; 3—130; значения  $t_1$  (в  $^\circ\text{C}$ ): 6—200; 7—250; 8—300; 9—400; 10—600.

На рис. 5.55 показано влияние некоторых параметров процесса на к. п. д. (а) и объем сушильной камеры (б). Наибольшее значение к. п. д. и наименьший объем камеры будет при более высокой температуре поступающего теплоносителя, низкой температуре на выходе и высокой концентрации поступающего на сушку материала.

Развитие промышленности требует создания распылительных сушилок большой единичной мощности, следовательно, размеры сушильных камер будут возрастать. Поэтому необходимо продолжать исследования по интенсификации процессов тепло- и массопереноса внутри сушильного аппарата, по усовершенствованию техники распыления (тогда размеры сушильных камер не будут увеличиваться пропорционально возросшей производительности), заменять по возможности распылительную сушку сушкой в псевдооживленном слое с использованием инертных тел.

Получило распространение совмещение сушики распылением с другими процессами, например с обжигом. Предложены комби-

нированные аппараты, в которых осуществляется несколько тепловых процессов: сушка и дегидратация и др. Создание комбинированных аппаратов представляет значительные преимущества с точки зрения уменьшения промежуточных операций, компактности установки, увеличения теплового к. п. д.

Барабанные сушилки широко применяются для сушки сыпучих материалов в химической, пищевой, машиностроительной и других отраслях промышленности, несмотря на появление более эффективных способов — пневмосушки и сушки в псевдооживленном слое. Это объясняется тем, что последние эффективны лишь при условии постоянства параметров процесса во время эксплуатации, причем эти параметры должны соответствовать проектным. Барабанные сушилки более устойчивы к изменению параметров. Следует отметить, что эти аппараты могут успешно применяться и для сушки мелкозернистых материалов при условии применения комбинированных насадок — подъемно-лопастной и секторной. Для интенсификации процесса сушки полидисперсных материалов с малой насыпной плотностью (измельченная древесина, торф) с целью увеличения заполнения барабана и времени пребывания рекомендуется работать с наклоном барабана в сторону загрузки материала [43]. Это позволяет увеличить производительность в 2—3 раза при одновременном повышении теплового к. п. д.

Дальнейшее развитие высокоинтенсивных сушилок должно идти не только в направлении увеличения размеров единичного агрегата, но и в направлении интенсификации процесса теплообмена с целью повышения съема влаги с единицы объема аппарата.

Расширяются также области применения сушилок. Например, пневмосушилки используют для обезвоживания растворов и паст путем применения ретура; некоторые модификации сушилок псевдооживленного слоя являются практически универсальными (например, с вихревым слоем), так как могут высушивать не только сыпучие материалы любой влажности, в том числе и волокнистые, но и растворы, пасты, суспензии.

Следует подчеркнуть необходимость автоматизации промышленных установок и в первую очередь аппаратов с псевдооживленным слоем, наиболее чувствительных к изменению технологического режима.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М. — Л., Госэнергоиздат, 1956. 464 с. — 2. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1954. 119 с. — 3. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960. 127 с. — 4. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. М. — Л., Госэнергоиздат, 1963. 536 с. — 5. Смольский Б. М. Внешний тепло- и массообмен в процессах сушки. Минск, Изд. БГУ, 1957, 205 с. — 6. Лебедев П. Д. Расчет и проектирование сушильных установок. М. — Л., Госэнергоиздат, 1963. 320 с. — 7. Никитина Л. М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. М., «Энергия», 1968. 500 с. — 8. Куатбеков М. К.,

Романков П. Г., Фролов В. Ф. ТОХТ, 1973, т. 7, № 3, с. 429—431. — 9. Бабенко В. Е., Буевич Ю. А., Шейшук Н. М. ТОХТ, 1975, т. 9, № 2, с. 274—277. — 10. Филоненко Г. К., Лебедев П. Д. Сушильные установки. М. — Л., Госэнергоиздат, 1952. 264 с.

11. Филоненко Г. К., Коссек В. К. В кн.: Тепло- и массоперенос. Т. 5. М., «Энергия», 1966, с. 254. — 12. Красников В. В. Кондуктивная сушка. М., «Энергия», 1973. 288 с. — 13. Попов В. А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1966. — 14. Волков А. И. Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1970. — 15. Vaneček V., Drobňáček R., Markvart M. Fluidized Bed Drying. London, Leonard Hill, 1965. 195 p. — 16. Бабенко В. Е., Ойгенблик А. А., Жиганова Э. М. и др. ЖПХ, 1971, т. 44, № 3, с. 563—568. — 17. Бакренев В. Ю., Романков П. Г., Фролов В. Ф. ЖПХ, 1972, т. 45, № 9, с. 2099—2101. — 18. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ТОХТ, 1973, т. 7, № 2, с. 291—293. — 19. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ЖПХ, 1962, т. 35, № 1, с. 80—89. — 20. Бакренев В. Ю., Фролов В. Ф., Романков П. Г. ЖПХ, 1973, т. 46, № 3, с. 678—680.

21. Фролов В. Ф., Романков П. Г. ЖПХ, 1971, т. 44, № 8, с. 1797—1803. — 22. Тодес О. М., Каганович Ю. Я., Налимов С. П. и др. Обезвоживание растворов в кипящем слое. М., «Металлургия», 1973. 288 с. — 23. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1968. 360 с. — 24. Шахова Н. А. Хим. пром., 1967, № 7, с. 459—462. — 25. Бабенко В. Е., Ойгенблик А. А., Романков П. Г. и др. ТОХТ, 1969, т. 3, № 6, с. 837—845. — 26. Тодес О. М., Каганович Ю. Я., Налимов С. П. и др. ТОХТ, 1968, т. 2, № 3, с. 405—412. — 27. Никушин Е. Г., Рашковская Н. Б., Таганов И. Н. и др. ЖПХ, 1971, т. 44, № 9, с. 2001—2009. — 28. Сульг Е. О., Романков П. Г., Рашковская Н. Б. и др. ТОХТ, 1971, т. 5, № 5, с. 728—734. — 29. Сульг Е. О., Мигев Д. Т., Рашковская Н. Б. и др. ЖПХ, 1970, т. 43, № 10, с. 2204—2209. — 30. Соловьева Т. А., Бабенко В. Е., Ойгенблик А. А. ТОХТ, 1972, т. 6, № 4, с. 407—416; 1973, т. 7, № 3, с. 373—381.

31. Регер Э. О., Романков П. Г., Рашковская Н. Б. В кн.: Процессы химической технологии. М. — Л., «Наука», 1965, с. 349—355; ЖПХ, 1967, т. 40, № 10, с. 2276—2280. — 32. Лисай В. Э., Костицын Б. А., Уразовская В. Н. Процессы химической технологии. М. — Л., «Химия», 1965, 342 с. — 33. Масловский М. Ф., Виноградова М. А. и др. Сб. трудов Гинццветмета, № 19, М., Metallurgizdat, 1962, 267 с. — 34. Минчев А. Д., Романков П. Г., Рашковская Н. Б. ЖПХ, 1969, т. 42, № 5, с. 1092—1099; № 9, с. 2150—2152. — 35. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1973. 528 с. — 36. Каганович Ю. Я., Злобинский А. Г. Промышленные установки для сушки в кипящем слое. Л., «Химия», 1970. 176 с. — 37. Chem Process., 1967, т. 30, № 11, с. 28—49. — 38. Chem. Eng., 1968, т. 74, № 24, с. 88—90. — 39. Мигев Д. Т., Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Авт. свид. 208539; Бюлл. изобрет., 1968, № 3. — 40. Данов С. М., Грошев Г. Л., Соколовский А. А. и др. Авт. свид. 201233; Бюлл. изобрет., 1967, № 17.

41. Кисельников В. Н. Автореф. докт. дисс. Иваново, 1971. — 42. Членов В. А., Михайлов Н. В. Вибро кипящий слой. М., «Наука», 1972. 325 с. — 43. Куцакова В. Е. Хим. и нефт. машиностр., 1971, № 10, с. 13—14.

Абсорбция 201  
 Адсорбенты 14, 32, 171 сл.  
 Адсорбер (ы)  
   многосекционный противоточный 217 сл.  
   однокамерный с перекрестным током 225 сл.  
   одноступенчатый 213 сл.  
   с псевдоожженным слоем 228, 229  
   с центробежным разделением фаз 230  
 Адсорбтив 14 сл.  
 Адсорбция 14, 26, 32, 34, 46, 127, 170 сл.  
 Активные угли 171 сл.  
 Алюмогели 171 сл.  
 Аналогия Рейнольдса 30  
 Анизотропные тела 34  
 Аппарат (ы)  
   выпарной 168  
   для обезвоживания термолабильных веществ 320  
   каскад 128  
   контактная ступень 231  
   массообменные 48, 51 сл.  
   расчет 52 сл.  
   многосекционные 73 сл.  
   оптимизация 75, 76  
   расчет 281 сл.  
   полного вытеснения 272 сл.  
   полного перемешивания 61 сл.  
   непрерывнодействующий 68 сл.  
   односекционный 273 сл.  
   последовательное соединение 72 сл.  
   расчет 97 сл., 273 сл.  
   противоточный 272, 273  
   проточный 53, 54  
   прямоточный 126  
   с вихревым слоем 307, 318, 319  
   с движущимся слоем адсорбента 201, 227  
   с закрученным двухфазным потоком 58  
   с мешалками 78  
   с неподвижным слоем материала 64 сл.

Аппарат (ы)  
   с пневматическим перемешиванием суспензий 130, 131  
   с фонтанирующим слоем 307, 318, 319  
   трехшнековый 132  
 Архимедова сила 49, 56  
 Аффинные кривые 173, 174  
  
 Барабанная сушилка 319, 325  
 Барботажный кристаллизатор 165, 166  
 Безразмерное время 95, 96, 98  
 Бернулли уравнение 7, 8, 12  
 Бесселя функция 42  
 Био критерий 41, 110, 122, 178

Вакуум-кристаллизаторы 166 сл.  
 Вакуум-кристаллизационные установки 167, 168  
 Вакуум-кристаллизация 168  
 Вальцевый кристаллизатор 166  
 Вилке соотношение 194, 195  
 Вихревой слой 307, 318, 319  
 Влагопроводность 240  
 Внешний массообмен 5, 14 сл.  
 Внутренняя диффузия 184 сл.  
 Время  
   безразмерное 95, 96, 98  
   запаздывания 186  
   полного растворения 84, 85, 95 сл.  
   пребывания 54 сл.  
 Выпарной аппарат 168  
 Выходные кривые 190, 191  
 Вязкость  
   динамическая 109 сл.  
   кинематическая 21 сл.  
   коэффициенты 8, 11  
   молекулярная 11 сл.

Гаусса — Остроградского формула 10  
 Генри закон 172, 173  
 Гигроскопическое влагосодержание 235, 236  
 Гиперсорбция 51

Глобулы 10, 11, 29  
Граничные условия 8 сл.  
Грина функция 74  
Гухмана критерий 239, 314

Движущийся слой 201, 227  
Дегидратация 325  
Десорбер 228  
Десорбция 188 сл.  
Дивергенция 16  
Динамическая вязкость 109 сл.  
Диффузионное перемешивание 55, 56, 67  
Диффузионно-конвективный перенос 15 сл., 113 сл., 176 сл.  
Диффузия 10 сл.  
внешняя 139 сл.  
внутренняя 184 сл.  
кнудсеновская 176 сл.  
конвективная 16 сл.  
коэффициенты 16 сл., 36, 37, 40 сл., 109, 120 сл., 192 сл.  
молекулярная 10, 16 сл., 25, 29 сл.  
поверхностная 176, 177  
продольная 66 сл.  
турбулентная 29, 55 сл.  
Диффузор 130, 131  
Длина свободного пробега молекул 29, 34, 35  
Дробление 292, 293, 302 сл.  
Дубинина — Радушкевича уравнение 174, 179

Единица переноса 202, 203

Закон (ы)

Генри 172, 173  
Мак-Кейба 149  
Ньютона 6, 10, 18, 34, 35  
сохранения  
количества движения 5, 11  
массы 6, 11, 50  
Фика 15, 18, 19, 34, 44, 66, 181  
Фурье 240  
Закрученный двухфазный поток 58

Идеальные газы 15

Изотерма (ы)

Лэнгмюра 173, 207  
уравнения 173 сл.  
Фрейндлиха 173  
Интенсивность массопереноса 14 сл.  
Интервально-итерационный анализ 128 сл.  
Интервальные методы 128  
Источник целевого компонента, мощность 17, 18

Капиллярная конденсация 171 сл.  
Капиллярно-пористые тела 32 сл.  
Капиллярные силы 33, 35, 176  
Каскад аппаратов 128  
Квазидиффузия 66  
Кинематическая вязкость 21 сл.  
Кинетическая функция 94 сл.  
Кнудсена формула 37  
Кнудсеновское течение 35  
Коагуляция 138  
Ковшевые экстракторы 133  
Конвективная диффузия 16 сл.  
Конвекция 21, 35 сл., 65 сл.  
интенсивность 35  
Конденсация 19 сл.  
Константа  
Генри 172 сл.  
скорости реакции 19  
Контактная ступень 231  
Коссовича критерий 244  
Коэффициент (ы)  
аффинности 174, 180  
влагопроводности 240  
вязкости  
кинематической 8  
молекулярной 8, 11  
турбулентной 11  
диффузии 16, 36, 37, 59, 109, 120 сл.  
внутренней 127, 184 сл.  
молекулярной 21, 40, 85  
продольной 192 сл.  
эквивалентной 55, 59 сл.  
экспериментальное определение 43 сл., 128 сл.  
эффективной 40 сл.  
массоотдачи 23, 24, 26, 41, 62, 82 сл.  
внешней 127  
неравномерность 83  
неупругого столкновения 50  
оптимальности 76  
перемешивания  
диффузионного 55, 56, 67  
продольного турбулентного 78  
переноса влаги, термоградиентный 242, 245, 253  
потенциалопроводности 242, 245, 253  
разделения 308  
сепарации 300, 309  
скорости  
выгрузки 305  
кристаллизации 139  
сушки 260 сл.  
сопротивления 30, 49, 50  
стехиометрический 83  
сушки, относительный 260  
температуропроводности 18, 318  
теплоотдачи 38, 57, 239 сл.  
теплопроводности 38  
термодиффузии 36  
трения 5, 11, 50, 238

Коэффициент (ы)  
фильтрационного переноса избыточного давления 247  
фильтрационной проницаемости 246  
формы кристалла 143, 152  
Кривые  
адсорбции цеолитами 175  
аффинные 173, 174  
вероятности образования зародышей кристаллов 137  
выходные 190, 191  
концентрационные 25, 63, 117 сл.  
отклика 55  
плотности распределения 33, 54, 71, 90, 150, 153, 286, 308  
распределения объема пор по радиусам 33  
сушки 259, 262 сл.  
Кристаллизатор (ы) 138, 148, 153, 162, 164 сл.  
барабанный, с водяным охлаждением 164, 165  
барботажный 165, 166  
башенный 164, 165  
вальцевый 166  
многосекционный 157  
с естественной циркуляцией 169  
с псевдооживленным слоем 165  
Кристаллизация 14, 26, 32, 46, 51, 127, 134 сл.  
Кристаллогидраты 134  
Критерий  
Био 41, 110, 122, 178  
Гухмана 239, 314  
Коссовича 244  
Лыкова 244  
Нуссельта 20, 24, 25, 83, 109, 112, 146, 206, 209, 238, 239  
Пекле 20, 21, 27, 29  
Поснова 244  
Прандтля 20, 21, 24, 27, 31, 83, 109, 122, 206, 238  
Ребиндера 263  
Рейнольдса 9 сл., 21, 109, 122, 146, 314  
Фурье 20, 110, 124, 244  
Шервуда 206, 209  
Шмидта 206

Ламинарный подслон 11, 12  
Лапласа соотношение 137  
Ленточный экстрактор 132  
Лучистый теплообмен 38  
Лыкова критерий 244  
Лэнгмюра изотерма 173, 207

Мак-Кейба закон 149  
Массообмен  
внешний 5, 14 сл.

Массообмен  
интенсивность 5, 20, 23 сл.  
твердого тела с капельными жидкостями 26  
Массообменные аппараты 48, 51 сл.  
Массоотдача 15 сл.  
коэффициенты 23, 24, 26, 41, 62, 69, 82 сл.  
Массопередача 14 сл.  
Массопроводность 237  
Массосодержание 39, 115, 117 сл.  
Масштабирование 76 сл.  
Метод (ы)  
интервально-итерационного анализа 128  
кинетической функции 116, 127  
метки 55  
преобразование Лапласа 98, 124  
псевдооживленного слоя 56 сл.  
Рунге — Кутта 198  
стандартной функции 127  
характеристической функции 115, 119, 127  
численные 127 сл.  
экспериментального определения коэффициентов диффузии 128 сл.  
Мешалки 78  
Многосекционные аппараты 73 сл.  
Модель послонной отработки 46 сл.  
Молекулярная диффузия 10, 16 сл., 25, 29 сл.  
Молекулярное трение 10 сл.

Навье — Стокса уравнение 5, 7, 8, 11, 17, 18, 27, 51  
Напряжение вязкого трения 11, 30  
Неподвижный слой 64 сл., 107  
Нуссельта критерий 20, 24, 25, 83, 109, 112, 146, 206, 209, 238, 239

Обезвоживание 231 сл.  
Однокасерный адсорбер 225 сл.  
Односекционный аппарат 273 сл.  
Оросительный экстрактор 132

Пекле критерий 20, 21, 27, 29  
Перемешивание 51, 54 сл.  
коэффициенты 55, 56, 67, 78  
пневматическое 130, 131  
Плотность распределения 33, 54, 71, 90, 150, 153, 286, 308  
Пневмосушилка 219, 323, 325  
Поверхностная диффузия 176, 177  
Пограничный слой 7, 12, 21 сл.  
Полиморфизм 134  
Полное вытеснение 53 сл.  
Поляни — Лондона уравнение 174  
Пористость 33, 104, 125.

Порозность 58, 107, 109, 116, 125, 187, 224, 276  
Поснова критерий 244  
Прандтля критерий 20, 21, 24, 27, 31, 83, 109, 122, 206, 238  
Пристенный слой 21 сл.  
Проточный аппарат 126  
Псевдооживление 57 сл.  
Псевдооживленный слой 51 сл., 206 сл.  
гидродинамика 56 сл.  
Пульсации 29 сл.

Радиоактивное излучение 138  
Рамзина диаграмма 236  
Распылительные сушилки 315, 322 сл.  
Растворение 32, 81 сл.  
скорость 82, 91

Реакция  
порядок 19 сл.  
скорость 82, 95

Рейнольда критерий 263  
Рейнольдса критерий 9 сл., 21, 109, 122, 146, 314

Ректификация 201  
Рунге — Кутта метод 198

Сепаратор 307, 308  
Сепарация 300, 309

Сила (ы)  
гидродинамического сопротивления 49  
капиллярные 33, 35, 176  
подъемная 49, 56  
трения  
вязкого 5, 7  
молекулярного 11  
тяжести 5, 49, 52, 53

Силикагели 171 сл.

Скорость  
витания 51  
динамическая 11, 30  
обтекания частицы 35  
продвижения фронта взаимодейст-  
вия 46, 47  
псевдооживления 202  
пульсационная 10  
реакции 19  
сушки 240 сл.

Слой  
вихревой 307, 318, 319  
движущийся 201, 227  
неподвижный 64, 107  
пограничный 7, 21 сл.  
развитие 12  
толщина 8, 9, 24 сл.  
пристенный 21 сл.  
псевдооживленный 51 сл., 206 сл.  
фонтанирующий 307, 318, 319

Стандартная функция 127

Степень  
извлечения 116, 119  
отработки дисперсного материала 68, 75, 130, 220  
перемешивания 164  
пересыщения раствора 139 сл.  
растворения 95

Стефановский поток 22, 23, 26, 35  
интенсивность 25

Стокса задача 27

Сублимация 206

Суспензии 130 сл.

Сушилка (и)  
барabanная 319, 325  
комбинированная 319, 320  
псевдооживленного слоя 319, 325  
распылительные 315, 322 сл.  
фонтанирующая 315

Сушка 14, 46, 127, 206, 234 сл.  
коэффициенты 260 сл.  
пневматическая 51

Тела  
анизотропные 34  
капиллярно-пористые 32 сл.

Тейлора ряд 60

Тензор напряжения 50

Теория  
газов, молекулярно-кинетическая 10, 36  
массовой кристаллизации 141  
нестационарной теплопроводности 17  
объемного заполнения 174  
подобия 13  
потенциальная 174  
турбулентных потоков 11

Тепловое скольжение 37

Теплообмен 57 сл.

Теплопроводность 38, 39, 237, 257

Термодиффузия 36

Трехшнековый аппарат 132

Турбулентная диффузия 29, 55 сл.

Уравнение (я)  
Бернулли 7, 8, 12  
Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) 173  
газовой динамики 5  
Генри 179  
гидродинамики идеальной жидко-  
сти 7  
движения  
двухфазных потоков 49  
пограничного слоя 8  
твердой частицы в потоке 48, 49

диффузии  
конвективной 15, 17 сл., 238

Уравнение (я)  
диффузии  
молекулярной 39  
нестационарной 128, 129, 177 сл.  
эффективной 39

Дубинина — Радушкевича 174, 179

изотерм адсорбции 173 сл.

кинетики растворения 98

массоотдачи 24  
внешней 138  
конвективной 41

Навье — Стокса 5, 7, 8, 11, 17, 18, 27, 51

неразрывности потока 6, 11, 50, 51

Поляни — Лондона 174

растворения сферической частицы 89

Фика 39

Условия  
граничные 8 сл.  
нормировки функции плотности распределения 72  
однозначности 18

Установка (и)  
адсорбционная, с движущимся слоем 228  
вакуум-кристаллизационные 167, 168  
для изучения скорости роста кри-  
сталлов 160  
кристаллизационные 155 сл.  
сушильная с псевдооживленным слоем 317  
экстракционная, с пульсационным перемешиванием 131

Фактор  
симметричности концентрационной кривой 191  
Чилтона — Кольборна 206

Фика законы 15, 18, 19, 34, 44, 66, 181

Фильтрование 52, 59, 159, 246, 257

Фонтанирующая сушилка 315

Фонтанирующий слой 307, 317, 319

Формула  
Гаусса — Остроградского 16  
Кнудсена 37  
плотности распределения 60

Фракционный анализ 163

Фрейндлиха изотерма 173

Фронт фазового превращения 46

Функция (и)  
Бесселя 42

Функция (и)  
Грина 74  
источников 301 сл.  
кинетическая 94 сл.  
плотности распределения 69 сл., 157, 304  
стандартная 127  
тока 8, 9  
характеристическая 112 сл.

Фурье критерий 20, 110, 124, 244

Хемосорбция

Целевой компонент 5, 14 сл.  
Центробежное разделение фаз 230  
Цеолиты 117 сл.  
Циркуляция 37, 169

Чилтона — Кольборна фактор 206  
Численные методы 127 сл.  
Число единиц переноса 202, 203

Щервуда критерий 206, 209  
Шмидта критерий 206  
Шнековый экстрактор 132

Экстрагент 14, 116 сл.  
Экстрагирование 14, 26, 32, 51, 103 сл.  
кинетика 112 сл.  
расчет 115 сл.

Экстрактор (ы)  
ковшевые 133  
ленточный 132  
оросительный 132  
секционированный 131, 132  
с механическим перемешиванием 131, 132  
с неподвижным слоем материала 130  
шнековый 132

Эффект  
масштабный 78  
пристеночный 52  
теплового скольжения 37  
термодиффузионный 36

Эффузия 35

Ядро потока 12, 30, 53

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава 1. Общие вопросы массопередачи . . . . .</b>	<b>5</b>
1.1. Основные понятия и уравнения гидродинамики . . . . .	5
1.2. Внешний массообмен . . . . .	14
Уравнение конвективной диффузии . . . . .	15
Диффузионный пограничный слой . . . . .	21
Массообмен в турбулентном потоке . . . . .	29
Массообмен с телами необтекаемой формы . . . . .	31
1.3. Явления переноса в капиллярно-пористых телах . . . . .	32
Элементарные процессы переноса . . . . .	32
Уравнение эффективной диффузии . . . . .	39
Методы экспериментального определения $D_a$ . . . . .	43
Послойная обработка твердой фазы . . . . .	45
1.4. Движение фаз в массообменных аппаратах . . . . .	48
Уравнение движения твердой частицы в потоке . . . . .	48
Уравнения движения двухфазных потоков . . . . .	49
Время пребывания фаз в проточном аппарате . . . . .	54
Гидродинамика псевдооживленного слоя . . . . .	56
1.5. Основы расчета массообменных процессов . . . . .	62
Аппараты с неподвижным слоем материала . . . . .	64
Стационарный массообмен в движущихся слоях . . . . .	66
Непрерывнодействующие аппараты полного перемешивания . . . . .	68
Непрерывнодействующие аппараты полного перемешивания . . . . .	75
1.6. Оптимизация режимов работы многосекционных аппаратов . . . . .	76
1.7. Масштабирование массообменных аппаратов . . . . .	76
<b>Литература . . . . .</b>	<b>79</b>
<b>Глава 2. Экстрагирование . . . . .</b>	<b>81</b>
2.1. Растворение твердых веществ . . . . .	81
Кинетика растворения одиночной частицы . . . . .	83
Массовое растворение . . . . .	86
Растворение полидисперсного материала . . . . .	92
Экспериментальная кинетика растворения . . . . .	94
2.2. Экстрагирование твердых веществ . . . . .	103
Послойное экстрагирование . . . . .	104
Экспериментальная кинетика экстрагирования . . . . .	112
2.3. Экстрагирование растворенных веществ . . . . .	120
Монодисперсный материал . . . . .	120
Полидисперсный материал . . . . .	123
Экспериментальная кинетика экстрагирования . . . . .	126
Численные методы расчета процессов экстрагирования . . . . .	127
Экспериментальное определение $D_a$ . . . . .	128
2.4. Конструктивное оформление процессов экстрагирования . . . . .	130
<b>Литература . . . . .</b>	<b>133</b>

<b>Глава 3. Кристаллизация . . . . .</b>	<b>134</b>
3.1. Кинетика кристаллизации . . . . .	135
Образование зародышей . . . . .	135
Рост кристаллов . . . . .	138
3.2. Массовая кристаллизация . . . . .	141
Периодическая кристаллизация . . . . .	141
Непрерывная кристаллизация . . . . .	148
3.3. Экспериментальное изучение кинетики кристаллизации . . . . .	159
3.4. Конструктивное оформление процессов кристаллизации . . . . .	164
<b>Литература . . . . .</b>	<b>169</b>
<b>Глава 4. Адсорбция . . . . .</b>	<b>170</b>
4.1. Особенности структуры адсорбентов . . . . .	171
4.2. Равновесные соотношения . . . . .	172
4.3. Кинетика адсорбции . . . . .	176
Особенности переноса вещества внутри адсорбентов . . . . .	176
Распределение адсорбтива в зерне . . . . .	178
Послойная обработка адсорбента . . . . .	181
Определение коэффициентов внутренней диффузии . . . . .	184
4.4. Кинетика десорбции . . . . .	188
4.5. Методы расчета адсорбционных и десорбционных процессов . . . . .	190
Плотный неподвижный слой . . . . .	190
Движущийся слой . . . . .	197
Псевдооживленный слой . . . . .	206
4.6. Конструктивное оформление адсорбционных процессов . . . . .	227
<b>Литература . . . . .</b>	<b>232</b>
<b>Глава 5. Сушка . . . . .</b>	<b>234</b>
5.1. Равновесие капиллярно-пористого материала с влажным воздухом . . . . .	234
5.2. Внешний тепло- и массообмен . . . . .	236
5.3. Внутренний тепло- и массоперенос . . . . .	240
Закономерности процессов переноса . . . . .	240
Дифференциальные уравнения переноса . . . . .	243
Аналитические результаты . . . . .	247
Экспериментальное определение кинетических коэффициентов . . . . .	252
5.4. Упрощенные модели кинетики сушки . . . . .	254
5.5. Методы обобщения экспериментальных данных по кинетике сушки . . . . .	258
5.6. Экспериментальные методы получения кинетических данных . . . . .	264
5.7. Расчет аппаратов для сушки дисперсных материалов . . . . .	272
Противоточный аппарат полного вытеснения . . . . .	272
Односекционный аппарат полного перемешивания . . . . .	273
Многосекционный аппарат . . . . .	281
5.8. Обезвоживание растворов, суспензий и паст в псевдооживленном слое . . . . .	291
Обезвоживание с получением гранулированного продукта . . . . .	292
Сушка на инертных телах . . . . .	313
5.9. Особенности конструктивного оформления процесса конвективной сушки . . . . .	316
<b>Литература . . . . .</b>	<b>325</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>327</b>

**Петр Григорьевич Романков  
Наталья Борисовна Рашковская  
Владимир Федорович Фролов**

**МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

Научный редактор Н. В. Озерова  
Редактор издательства Ю. К. Кузнецов  
Технический редактор Е. М. Соболева  
Корректор В. Б. Генгут  
Переплет художника В. Г. Шмыгина

М-18611. Сдано в наб. 29.04.1975 г. Подп. в печ. 9.09.75 г. Формат  
бумаги 60×90<sup>1/8</sup>. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 21. Уч.-изд. л.  
23,21. Тираж 6600 экз. Заказ 682. Изд. № 585. Цена 2 р. 43 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская  
типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

## ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ

**АМЕЛИН А. Г.** Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. Изд. 3-е, доп. и пер. 1972, 304 с., 2 р. 22 к.

**АППЕН А. А.** Химия стекла. Изд. 2-е, испр. 1974, 350 с., 1 р. 66 к.

**БУШУЕВ В. М.** Химическая индустрия в свете решений XXIV съезда КПСС. Изд. 2-е, пер. и доп. 1974, 310 с., 1 р. 32 к.

**ВОРОБЬЕВА Г. Я.** Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. Изд. 2-е, пер. и доп. 1975, 816 с., 2 р. 45 к.

**КАСАТКИН А. Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 9-е, испр. 1973, 750 с., 2 р. 76 к.

**КАЦ М. И. и др.** Охрана труда в химической промышленности. Изд. 2-е, пер. и доп. 1974, 306 с., 62 к.

**Коррозия и защита химической аппаратуры, т. IX.** Справочное руководство. 1974, 576 с., 2 р. 17 к.

**КРАСНОВ К. С. и др.** Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. 1968, 252 с., 53 к.

**ЛУКЬЯНЕНКО В. М., ТАРАНЕЦ А. В.** Промышленные центрифуги. 1974, 274 с., 1 р. 49 к.

**НЕКРАСОВ Б. В.** Основы общей химии, т. I. Изд. 3-е, испр. и доп. 1974, 656 с., 4 р. 30 к.

**НЕКРАСОВ Б. В.** Основы общей химии, т. II. Изд. 3-е, испр. и доп. 1974, 688 с., 4 р. 52 к.

**НЕКРАСОВ Б. В.** Основы общей химии, т. III, 1970, 412 с., 1 р. 35 к.

**ПЕНКАЛЯ Т.** Очерки кристаллохимии. Пер. с польск. 1974, 496 с., 2 р. 65 к.

**ПЕРРИ Дж.** Справочник инженера-химика, т. II. Пер. с англ. 1969, 404 с., 2 р. 60 к.

**ПЛАНОВСКИЙ А. Н., НИКОЛАЕВ П. И.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Изд. 2-е, пер. и доп. 1972, 492 с., 1 р. 26 к.

**ПОГОСТИН С. З.** Материальное стимулирование работников химической промышленности. 1975, 156 с., 41 к.

**ПОЛОЦКИЙ Л. М., ЛАПШЕНКОВ Г. И.** Основы автоматизации и автоматизации производственных процессов в химической промышленности. Изд. 2-е, пер. 1973, 320 с., 88 к.

**Прикладная электрохимия.** Под ред. Ротиняна А. Л. Изд. 3-е, пер. 1974, 536 с., 1 р. 59 к.

**Процессы и аппараты технологии неорганических веществ.** Труды УНИХИМ, вып. XX. 1971, 204 с., 1 р. 06 к.

**СВЕНТОСЛАВСКИЙ В. В.** Азеотропия и полиазеотропия. Пер. с англ. 1968, 242 с., 62 к.

**СОЛЯКОВ В. К.,** Введение в химическую термодинамику. 1974, 222 с., 43 к.  
**Справочник азотчика, т. II, 1969, 446 с., 1 р. 12 к.**

**Справочник по пластическим массам, т. II.** Под ред. Гарбара М. И. 1969, 516 с., 98 к.

Справочник химика, т. IV. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления. Изд. 2-е, пер. и доп. 1967, 920 с., 2 р. 17 к.

Справочник химика, т. V. Сырье и продукты промышленности неорганических веществ. Процессы и аппараты. Коррозия. Гальванотехника. Химические источники тока. Изд. 2-е, пер. и доп. 1968, 974 с., 2 р. 04 к.

Справочник химика, т. VI. Сырье и продукты промышленности органических веществ. Изд. 2-е, пер. и доп. 1967, 1012 с., 2 р. 34 к.

Справочник химика. Дополнительный том. Номенклатура органических соединений. Техника безопасности. Сводный предметный указатель. 1968, 508 с. 1 р. 21 к.

СТРЕНК Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Пер. с польск. 1975 374 с., 1 р. 42 к.

СЮНЯЕВ З. И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса. 1973, 295 с., 1 р. 14 к.

ТЕЛЬГ Т. Элементный ультрамикрoанализ. Пер. с англ. 1973, 200 с., 63 к  
Технология производства химических волокон. Изд. 2-е, испр. и доп. 1974 512 с., 1 р. 28 к.

Технология связанного азота. Изд. 2-е, пер. 1974, 462 с., 1 р. 25 к.

ФИЗЕР Л., ФИЗЕР М. Органическая химия. Углубленный курс, т. II. Пер. с англ. 1970, 799 с., 2 р. 51 к.

ХАЙЛОВ В. С., БРАНДТ Б. Б. Введение в технологию основного органического синтеза. 1969, 558 с., 1 р. 03 к.

ЧЛМЕРС Л. Химические средства в быту и промышленности. Пер. с англ. 1969, 528 с., 1 р. 59 к.

Книги можно приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах заказ можно направлять по адресам: 198147, Ленинград, Московский пр., 54 отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103050, Москва ул. Медведева, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга». Заказ будет выслан наложенным платежом.