

С.В. Натареев

**Моделирование и расчет процессов
химической технологии
Учебное пособие**

Иваново

2008

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

С.В. Натареев

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Учебное пособие

Под редакцией В.Н. Блиничева

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии*

Иваново 2008

УДК 519.7

Натареев, С.В. Моделирование и расчет процессов химической технологии: учебное пособие / С.В. Натареев; под. ред. В.Н. Блиничева; Иван. гос. хим.–технол. ун–т. – Иваново, 2008. – 144 с.

ISBN 948-5-9616-0287-6

В учебном пособии рассмотрены математические модели процессов и аппаратов химической технологии и приведены примеры их расчета с помощью пакета Mathcad 13.

Предназначено для студентов специальности “Машины и аппараты химических производств”.

Табл. 2. Ил. 32. Библиогр.: 15 назв.

Печатается по решению редакционно–издательского совета Ивановского государственного химико–технологического университета

Рецензенты: доктор технических наук С.Г. Гончаров (Ярославский государственный технологический университет), Гуюмджян П.П. (Ивановский государственный архитектурно–строительный университет).

ISBN 948-5-9616-0287-6

© Натареев С.В., 2008

© Ивановский государственный
химико–технологический
университет, 2008

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Математическое моделирование химико-технологических систем	6
1.1. Основные понятия и определения	6
1.2. Составление математического описания и выбор метода его решения	6
1.3. Параметрическая идентификация и проверка адекватности математической модели	11
Глава 2. Составные части математической модели химико-технологического процесса	22
2.1. Химическое и фазовые равновесия	22
2.2. Материальный баланс	31
2.3. Тепловой баланс	37
2.4. Гидродинамика структуры потоков	39
2.5. Кинетика химико-технологических процессов	47
2.5.1. Химическая кинетика	47
2.5.2. Кинетика теплообменных процессов	52
2.5.3. Кинетика массообменных процессов	60
Глава 3. Моделирование и расчет аппаратов химических производств	67
3.1. Емкостной реактор проточного типа	67
3.2. Реактор колонного типа	70
3.3. Кожухотрубчатый подогреватель	74
3.4. Насадочный абсорбер	79
3.5. Каскад адсорберов емкостного типа с мешалками	84
3.6. Адсорбер с неподвижным слоем адсорбента	87
3.7. Ионообменная колонна с провальными тарелками	97

3.8. Сушилка с кипящим слоем	117
3.9. Кристаллизатор с псевдооживленным слоем	128
Глава 4. Обобщенное математическое описание химико– технологического процесса	139
Список литературы	143

Введение

Дальнейшее совершенствование процессов и аппаратов химической технологии невозможно без создания современных инженерных методов их расчета. Используемые на практике методики расчета отличаются физическим обоснованием явлений, протекающих в химико-технологических системах, методологией, математическим описанием и средствами их реализации. Из числа существующих методов, наиболее точно отражающих современные знания о процессах химической технологии и достаточно полно удовлетворяющих техническим требованиям, является метод математического моделирования, основанный на совместном рассмотрении материального и теплового балансов, равновесных и кинетических закономерностей, а также особенностей переноса вещества и теплоты в рабочем объеме аппарата. Разработку математической модели целесообразно проводить на основе системного подхода [1], с помощью которого можно провести теоретическое изучение весьма сложных химико-технологических процессов, начиная с атомно-молекулярного уровня и заканчивая на уровне аппарата в целом. Однако при построении математической модели следует иметь в виду, что слишком сложные модели, учитывающие влияние многих факторов и явлений, в том числе и второстепенные, мало приемлемы. Поэтому при разработке инженерных методов расчета важно разумное сочетание необходимой сложности математической модели с физически обоснованными упрощениями, обеспечивающими заданную точность расчета.

Учебное пособие предназначено в помощь студентам для изучения метода математического моделирования и разработки на этой основе инженерных методик расчета основных процессов и аппаратов химической технологии.

Глава 1. Математическое моделирование химико–технологических систем

1.1. Основные понятия и определения

Процессы химической технологии весьма многообразны. Различают механические, гидромеханические, тепловые, массообменные и химические процессы. Многообразие химико-технологических процессов обуславливает разнообразие конструкций аппаратов, в которых протекают эти процессы. Совокупность взаимосвязанных процессов и аппаратов химической технологии, функционирование которых осуществляется с целью химической переработки природных материалов в продукты потребления и промежуточные продукты, образует химико-технологическую систему (ХТС). Ведущее место среди других методов исследования ХТС, особенно в связи с появлением быстродействующих ЭВМ, занимает метод математического моделирования.

Математическое моделирование – это метод научного исследования отдельных свойств ХТС с помощью математической модели, представляющей собой приближенное описание поведения объекта, выраженное с помощью математической символики.

Математическое моделирование можно подразделить на четыре этапа.

Первый этап начинается с физического описания объекта моделирования. Этот этап требует глубокого проникновения в самую суть изучаемых явлений, детального изучения факторов, оказывающих влияние на протекающие процессы. Этап завершается составлением математического описания объекта моделирования.

Второй этап предполагает выбор метода решения системы уравнений математического описания, разработку алгоритма и его реализацию в форме моделирующей программы на ЭВМ.

Третий этап заключается в установлении адекватности разработанной модели исследуемому явлению путем сопоставления результатов теоретических исследований с данными экспериментов.

Четвертый этап состоит в проведении анализа результатов расчета, полученных с помощью разработанной математической модели, и её модернизации.

1.2. Составление математического описания и выбор метода его решения

Начальным этапом при составлении математической модели является анализ равновесных закономерностей ХТС. На основе данного анализа определяют возможность осуществления процесса, предельные значения его параметров и записывают уравнение равновесного состояния ХТС.

Затем, исходя из законов сохранения массы, энергии и импульса, составляют материальный и энергетический балансы. На основе материального баланса находят количество вещества, получаемого при функционировании ХТС. В химической технологии часто ограничиваются составлением теплового баланса, который является составной частью энергетического баланса. Из теплового баланса находят тепловые нагрузки и расходы теплоносителей.

Последующим этапом при разработке математической модели является формулировка уравнения кинетики, которое устанавливает зависимость скорости протекания процесса от концентрации реагентов и продуктов. На интенсивность протекания процесса существенное влияние может оказывать перемешивание компонентов, скорость их движения и другие факторы. Изучение закономерностей движения газов, жидкостей и сыпучих материалов составляет основную задачу гидродинамики и является следующим этапом анализа ХТС, который заканчивается составлением уравнения гидродинамики (структуры потоков).

На основании данных материального и теплового балансов, равновесных и кинетических параметров процесса, гидродинамических характеристик движущихся потоков выбирают конструкцию аппарата, а затем, задаваясь линейной скоростью движения потоков, определяют основные размеры аппарата.

Представление химико–технологического процесса как сложной иерархической структуры позволяет разделить данный процесс на отдельные составные части, отражающие какую–либо сторону процесса. В соответствии с этим общая математическая постановка задачи также разбивается на ряд отдельных систем уравнений, а именно: 1) равновесия; 2) материального баланса; 3) теплового баланса; 4) кинетики; 5) гидродинамической структуры потоков.

Указанные выше уравнения должны быть дополнены начальными и граничными условиями.

Начальные условия задают состояние процесса в некоторый фиксированный момент времени, принятый за начальный.

Граничные условия задают концентрационные и температурные режимы на границе той среды, где протекает рассматриваемый процесс.

После составления системы уравнений математического описания необходимо выбрать метод их решения, позволяющий рассчитать с заданной степенью точности ход реального процесса. В теории процессов и аппаратов химической технологии для построения и изучения математических моделей используются различные аналитические и численные методы.

В простейших случаях, когда химико–технологический процесс описывается системой линейных дифференциальных уравнений с частными производными, для её решения могут быть использованы различные методы: разделения переменных Фурье, интегральных преобразований Лапласа, функции влияния (функции Грина), метод Гринберга интегральных преобразований в конечных пределах. Все перечисленные методы относятся к аналитическим методам решения краевых задач.

В соответствии с классическим методом разделения переменных Фурье решение дифференциального уравнения с заданными краевыми условиями ищется в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени, а другая – от координаты. Нахождение решения связано с разысканием собственных функций и собственных значений некоторых дифференциальных операторов и последующим разложением функций начальных условий по найденным собственным функциям.

Для решения ряда задач, например нагревания тела с внутренним источником теплоты, нагревания тела для малых и больших времен и других, применение метода разделения весьма затруднительно. В этом случае может быть эффективен метод интегральных преобразований Лапласа.

Сущность метода интегральных преобразований Лапласа состоит в замене изучаемой функции $f(\tau)$ действительного переменного τ ($0 < \tau < \infty$), называемой оригиналом, в функцию

$$F(s) = L[f(\tau)] = \int_0^{\infty} f(\tau) e^{-s\tau} d\tau \quad (1.2.1)$$

комплексного переменного $s = \alpha + \beta i$. В результате интегрирования получаем функцию $F(s)$, которая называется Лапласовым изображением или просто изображением. При такой замене вместо дифференциального уравнения для оригинала функции получаем алгебраическое уравнение относительно изображения. Далее из алгебраического уравнения находят изображение решения данного уравнения, после чего с помощью известных соотношений по изображению восстанавливают само решение для оригинала функции. В простейших случаях используют формулу обращения:

$$f(\tau) = L^{-1}[F(s)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} F(s) e^{s\tau} ds. \quad (1.2.2)$$

Операции нахождения изображения по оригиналу (и наоборот) облегчаются наличием таблиц «оригинал – изображение».

Математические модели реальных химико–технологических процессов являются, как правило, нелинейными, что, в свою очередь, делает невозможным применение аналитических методов исследования этих моделей. Для исследования таких моделей успешно применяются прямые численные методы с использованием ЭВМ, например, метод конечных разностей.

Метод конечных разностей основан на замене дифференциальных уравнений для функции непрерывного аргумента алгебраическими уравнениями для сеточных функций, заданных на дискретном множестве точек – узлах сетки. Например, для замены производных $f'(x)$ и $f''(x)$, входящих в дифференциальное уравнение, часто используют формулы

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (1.2.3)$$

и

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}, \quad (1.2.4)$$

где h – шаг сетки.

Аппроксимация дифференциальной краевой задачи разностью ещё не обеспечивает сходимости при $h \rightarrow 0$ решения разностной задачи к точному решению ни в каком разумном смысле. Дополнительным условием, обеспечивающим сходимость, является условие устойчивости, которым должна обладать разностная краевая задача.

Наличие “сильных” и “слабых” сторон аналитических и численных методов привело к разработке интервально–итерационного метода, сущность которого заключается в следующем. Рассматриваемый процесс, описываемый нелинейным дифференциальным уравнением, представляется рядом последовательно соединенных временных интервалов. В пределах каждого интервала предполагается постоянство физических параметров процесса, что позволяет применить для решения получаемой линейной краевой задачи аналитические методы. При этом на расчетном временном интервале в качестве

начального условия задается искомая функция, найденная из предыдущего интервала. Осуществляя итерирование аналитических решений для всех временных интервалов, находят общую картину процесса.

1.3. Параметрическая идентификация и проверка адекватности математической модели

Используемые при изучении химико–технологических процессов математические модели содержат неизвестные постоянные или переменные величины (параметры), например, константы равновесной зависимости и скорости химической реакции, коэффициенты температуропроводности, молекулярной диффузии, массо- и теплоотдачи, продольной и радиальной диффузии и другие. Параметрическая идентификация математического описания предполагает отыскание по экспериментальным данным численных значений параметров, входящих в уравнения этого описания.

Для оценки неизвестных параметров в линейных моделях, описывающих объект моделирования, может быть использован метод наименьших квадратов. Сущность данного метода состоит в следующем. Для двух функций функционально связанных величин x и y известны n пар соответствующих значений $(x_1; y_1), (x_2; y_2), \dots, (x_n; y_n)$, требуется в наперед заданной формуле $y=f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ определить m параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ ($m < n$) так, чтобы в эту формулу наилучшим образом “укладывались” бы известные n пар значений x и y .

Другим методом нахождения статистических оценок неизвестных параметров является метод максимального правдоподобия. Пусть имеем некоторые результаты наблюдений X_1, X_2, \dots, X_n , которые являются непрерывными случайными величинами с одним и тем же распределением вероятностей $f(x_n; \theta)$, зависящим от одного неизвестного параметра θ . Суть метода максимального правдоподобия состоит в том, что в качестве оценок параметров выбираются те значения параметров, при которых данные

результаты наблюдения “наиболее вероятны”. Для придания точного смысла принципу “наибольшей вероятности” вводят функцию правдоподобия:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n; \theta) = p(x_1; \theta), p(x_2; \theta) \dots p(x_n; \theta), \quad (1.3.1)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – значения случайной величины; θ – значения параметра; $f(x; \theta)$ – плотность вероятности случайной величины X_n .

Оценкой максимального правдоподобия параметра θ будет такое значение $\theta = \hat{\theta}(X_1, X_2, \dots, X_n)$, при котором функция правдоподобия достигает наибольшего возможного значения. Так как точка максимума для $\ln f$ та же, что и для f , то для нахождения оценок максимального правдоподобия следует решать уравнение правдоподобия:

$$\frac{d \ln f(X_1, X_2, \dots, X_n; \theta)}{d\theta} = 0. \quad (1.3.2)$$

Оценка параметров по вероятности стремится к истинному значению, когда объем данных результатов наблюдений возрастает. Условия самостоятельности и регулярности обеспечивают асимптотическая нормальность и асимптотическая эффективность оценок параметров.

Рассмотрим несколько примеров нахождения параметров математических моделей. Ряд примеров проиллюстрируем с помощью системы Mathcad.

По известным экспериментальным данным найдем константу изотермы Генри в уравнении линейной равновесной зависимости:

$$\bar{C} = EC \quad , \quad (1.3.3)$$

где C – равновесная концентрация раствора, \bar{C} – количество поглощенного вещества адсорбентом, E – константа Генри.

На рис. 1.1 показан пример проведения линейной регрессии с помощью встроенной в систему Mathcad функции $\text{slope}(VX, VY)$.

i := 1..5 ORIGIN := 1

Экспериментальные данные адсорбции аналина из водных растворов на активном угле

$C := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 3 \\ 6 \\ 8 \end{pmatrix}$ - значения равновесной концентрации раствора, ммоль/дм³ $a := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.08 \\ 0.2 \\ 0.28 \\ 0.4 \end{pmatrix}$ - значения адсорбции, ммоль/г

$G := \text{slope}(C, a)$

$G = 0.047$ - значения константы Генри

$f(x) := G \cdot x$

Зависимость изменения значения адсорбции от равновесной концентрации раствора

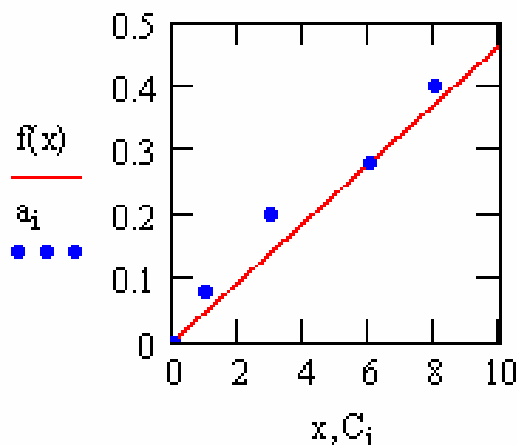


Рис. 1.1. Пример вычисления константы Генри

В случае, когда функционально связанные величины описываются нелинейным уравнением, равновесная зависимость предварительно преобразовывается заменой переменных к линейной. В качестве примера рассмотрим уравнение нелинейной изотермы Фрейндлиха:

$$\bar{C} = kC^\alpha, \quad (1.3.4)$$

где k и α – константы изотермы Фрейндлиха.

Логарифмируя последнее равенство, получаем

$$\lg \bar{C} = \lg k + \alpha \lg C \quad . \quad (1.3.5)$$

Полагая $\lg \bar{C} = \bar{C}'$, $\lg C = C'$, $\lg k = m$, $\alpha = b$,

имеем

$$\bar{C}' = m + bC' \quad . \quad (1.3.6)$$

Графиком линейного уравнения (1.3.6) служит прямая, тангенс угла наклона которой будет равен b , а точка пересечения прямой с осью ординат будет соответствовать параметру m .

Входящий в исследуемую математическую модель неизвестный параметр может быть найден из расчетов по известной, хорошо отработанной математической модели. Например, константа скорости химической реакции для реакции первого порядка находится по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_{\text{п}}} \quad . \quad (1.3.7)$$

В случае реакции второго порядка имеем:

$$k = \frac{1}{\tau(C_{10} - C_{20})} \ln \frac{C_2(C_{10} - C_{\text{п}})}{C_1(C_{10} - C_{\text{п}})} \quad , \quad (1.3.8)$$

где C_0 , C_{10} , C_{20} – начальные концентрации реагирующих веществ, кмоль/м³; $C_{\text{п}}$ – концентрация образующегося продукта, кмоль/м³.

Для определения коэффициента температуропроводности в частице твердой фазы может быть использован метод нестационарного режима [2]. Полагают, что частица имеет правильную геометрическую форму. Значение коэффициента температуропроводности в течение всего процесса нагрева частицы является величиной постоянной. На основе использования известных аналитических решений задач о поглощении теплоты частицей подбирается наилучшее значение коэффициента температуропроводности из условия минимума среднеквадратичного отклонения, рассчитываемого по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_{\text{рас}i} - a_{\text{экс}i})^2}{n}}, \quad (1.3.9)$$

где $a_{\text{рас}i}$ и $a_{\text{экс}i}$ – расчетные и экспериментальные данные средней температуры частицы; n – число точек на кривых изменения температуры частицы в зависимости от времени.

Данный метод может быть также применен для определения коэффициента молекулярной диффузии в кинетических моделях адсорбции.

При изучении динамики концентрационных полей внутри частицы твердой фазы с помощью моделей с переменным коэффициентом диффузии может быть применен зональный метод [3]. В соответствии с этим методом величина коэффициента диффузии для i -го участка кинетической кривой находится по формуле:

$$\bar{D}_i = \frac{L^2}{\mu\tau_i} \ln \frac{B}{F_i}, \quad (1.3.10)$$

где L – определяющий размер (половина толщины пластины, радиус цилиндра

или шара); $F_i = \frac{\bar{C}_p - \bar{C}_{oi}}{\bar{C}_p - \bar{C}_{ki}}$ – средняя относительная концентрация, \bar{C}_p –

расчетные значения средней концентрации компонента в частице, \bar{C}_{oi} –

начальная средняя концентрация компонента в частице, μ и B – коэффициенты,

зависящие от формы частицы: для неограниченной пластины: $\mu = \pi/2$, $B = 2/\mu^2$;

для неограниченного цилиндра: $\mu = 2,4048$, $B = 4/\mu^2$; для шара: $\mu = \pi$, $B = 6/\mu^2$.

На рис. 1.2 приведен пример определения коэффициента молекулярной диффузии на небольшом временном интервале в кинетической модели десорбции в системе Mathcad с помощью функции genfit.

Исходные данные:

Радиус частицы, м $R := 3 \cdot 10^{-4}$

Уравнение для расчета средней концентрации вещества в частице

$$F(\tau, D) := \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot D}{R^2} \cdot \tau\right)$$

Производная по искомому параметру D

$$\frac{d}{dD} F(\tau, D) \rightarrow \frac{-200000000}{3} \cdot \tau \cdot \exp\left(\frac{-100000000}{9} \cdot \pi^2 \cdot D \cdot \tau\right)$$

ORIGIN := 1 VS := 0

$$F1(\tau, k) := \begin{pmatrix} \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot k}{R^2} \cdot \tau\right) \\ \frac{-200000000}{3} \cdot \tau \cdot \exp\left(\frac{-100000000}{9} \cdot \pi^2 \cdot k \cdot \tau\right) \end{pmatrix}$$

i := 1..6 $\tau := 50..55$

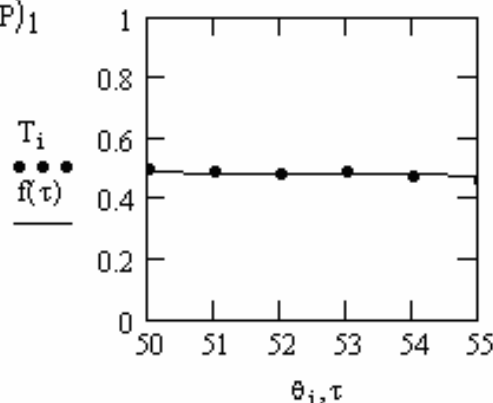
Экспериментальные данные кинетики процесса десорбции

$$\theta := \begin{pmatrix} 50 \\ 51 \\ 52 \\ 53 \\ 54 \\ 55 \end{pmatrix} \text{ - время процесса, с} \quad T := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.492 \\ 0.48 \\ 0.485 \\ 0.47 \\ 0.46 \end{pmatrix} \text{ - степень завершенности процесса}$$

$P := \text{genfit}(\theta, T, VS, F1)$

$P = 4.07 \times 10^{-11}$ - коэффициент диффузии, м²/с

$f(\tau) := F1(\tau, P)_1$



Кинетические данные процесса десорбции
 точки - экспериментальные данные
 линия - кривая наилучшего приближения

Рис. 1.2. Пример расчета коэффициента диффузии

Скорость протекания теплообменных процессов в неравновесных бинарных или многокомпонентных системах характеризуется коэффициентом теплопередачи K . Например, значение K для теплообмена между двумя средами, разделенными стенкой, рассчитывается по уравнению:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (1.3.11)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплоотдачи со стороны “горячего” и “холодного” теплоносителей; δ – толщина стенки; λ – коэффициент теплопроводности стенки.

Коэффициенты теплоотдачи находятся из критериальных соотношений вида:

$$Nu = f(Re, Pr, Gr, \Gamma), \quad (1.3.12)$$

где $Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$ – критерий Нуссельта; $Re = \frac{wl}{\nu}$ – критерий Рейнольдса; $Pr = \frac{\nu}{a}$ –

критерий Прандтля; $Gr = \frac{gl^3}{\nu^2} \beta \Delta t$ – критерий Грасгофа; Γ – симплекс

геометрического подобия; a – коэффициент температуропроводности; g – ускорение свободного падения; w – средняя скорость движения среды; β – коэффициент термического расширения.

В случае естественной циркуляции кинетика теплопередачи описывается уравнением:

$$Nu = f(Pr, Gr, \Gamma). \quad (1.3.13)$$

Для конкретных условий проведения процесса критериальные уравнения (1.3.12) и (1.3.13) в явном виде можно найти в литературе [4,5].

Одним из основных кинетических параметров массообменного процесса является коэффициент массопередачи. При его расчете учитывают перенос вещества от границы раздела фаз внутрь фазы и перенос вещества через поверхность раздела фаз. Например, в системе газ–жидкость коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе, рассчитывается по уравнению:

$$\frac{1}{K_{\Gamma}} = \frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{m}{\beta_{\text{ж}}}, \quad (1.3.14)$$

где β_{Γ} и $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазе, соответственно; m – константа фазового равновесия.

Коэффициент массоотдачи определяется обычно из критериальной зависимости, которая в общем виде может быть записана так:

$$\text{Nu} = f(\text{Pr}, \text{Re}, \text{Fr}, \Gamma), \quad (1.3.15)$$

где $\text{Nu} = \frac{\beta l}{D}$ – диффузионный критерий Нуссельта, $\text{Re} = \frac{wl}{D}$ – диффузионный критерий Пекле.

Если определение истинной поверхности контакта фаз затруднительно, то в расчетах используют объемные коэффициенты массопередачи

$$K_{\Gamma v} = K_{\Gamma} a, \quad K_{\text{ж} v} = K_{\text{ж}} a \quad (1.3.16)$$

и массоотдачи

$$\beta_{\Gamma v} = \beta_{\Gamma} a, \quad \beta_{\text{ж} v} = \beta_{\text{ж}} a, \quad (1.3.17)$$

где a – поверхность контакта фаз, приходящаяся на 1 м^3 объема газожидкостной системы.

Для расчета коэффициентов массоотдачи, как правило, используют критериальные уравнения, полученные методом теории подобия или на основе аналогии между процессами переноса массы и теплоты. Данные уравнения можно найти в литературе [4,5].

Опытные критериальные зависимости также обычно используются для нахождения коэффициентов продольного и поперечного перемешивания фаз в диффузионных моделях структуры потоков в аппарате.

Поскольку параметры процесса, используемые для расчетов, а в общем случае и само математическое описание лишь с определенной точностью отражают реальные закономерности химико–технологического процесса, то используемые математические модели необходимо проверять на адекватность путем сравнения теоретических и экспериментальных результатов с привлечением методов статистической проверки гипотез.

Оценку соответствия теоретических выводов экспериментальным данным проводят с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{воспр}^2}, \quad (1.3.18)$$

где $S_{ад}^2, S_{воспр}^2$ – соответственно дисперсия адекватности и дисперсия воспроизводимости, определяемые по формулам:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{n-p}, \quad (1.3.19)$$

$$S_{воспр}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (X_{i,j} - \bar{X}_{i\text{ ср}})^2}{n(m-p)}, \quad (1.3.20)$$

где n – объем выборки; m – количество параллельных опытов; X_i, \bar{X}_i – экспериментальные и расчетные данные, соответственно; $\bar{X}_{i\text{ ср}}$ – среднее значение из результатов параллельных опытов, $\bar{X}_{i\text{ ср}} = \sum_{j=1}^m X_{i,j} / m$; $(n - p)$ – число степеней свободы для дисперсии $S_{ад}^2$; $n(m - p)$ – число степеней свободы для дисперсии $S_{воспр}^2$; p – число значимых коэффициентов.

В случае проведения отдельной серии из m повторных экспериментов число степеней свободы дисперсии воспроизводимости равно $m-1$.

Отношение выборочных дисперсий $S_{ад}^2$ и $S_{воспр}^2$ (1.3.18) сравнивается с табличным значением критерия Фишера $F^{табл}$ для заданного уровня значимости. Если $F < F^{табл}$, то принимается, что рассматриваемая модель адекватно описывает реальный процесс. В противном случае модель отвергается.

На рис. 1.3 приведен пример установления адекватности расчетной кривой распределения средних размеров частиц экспериментальным данным по критерию Фишера. В табл. 1.1 приведены экспериментальные данные ситового анализа.

Гранулометрический состав сыпучего материала

Фракция	0-1	1-1,2	1,2-1,4	1,4-1,7	1,7-2	2-2,3	2,3-2,8	2,8-3,3	3,4-4	4-5
W, %	0,5	1	1,5	6	10	18	34	21	6	2

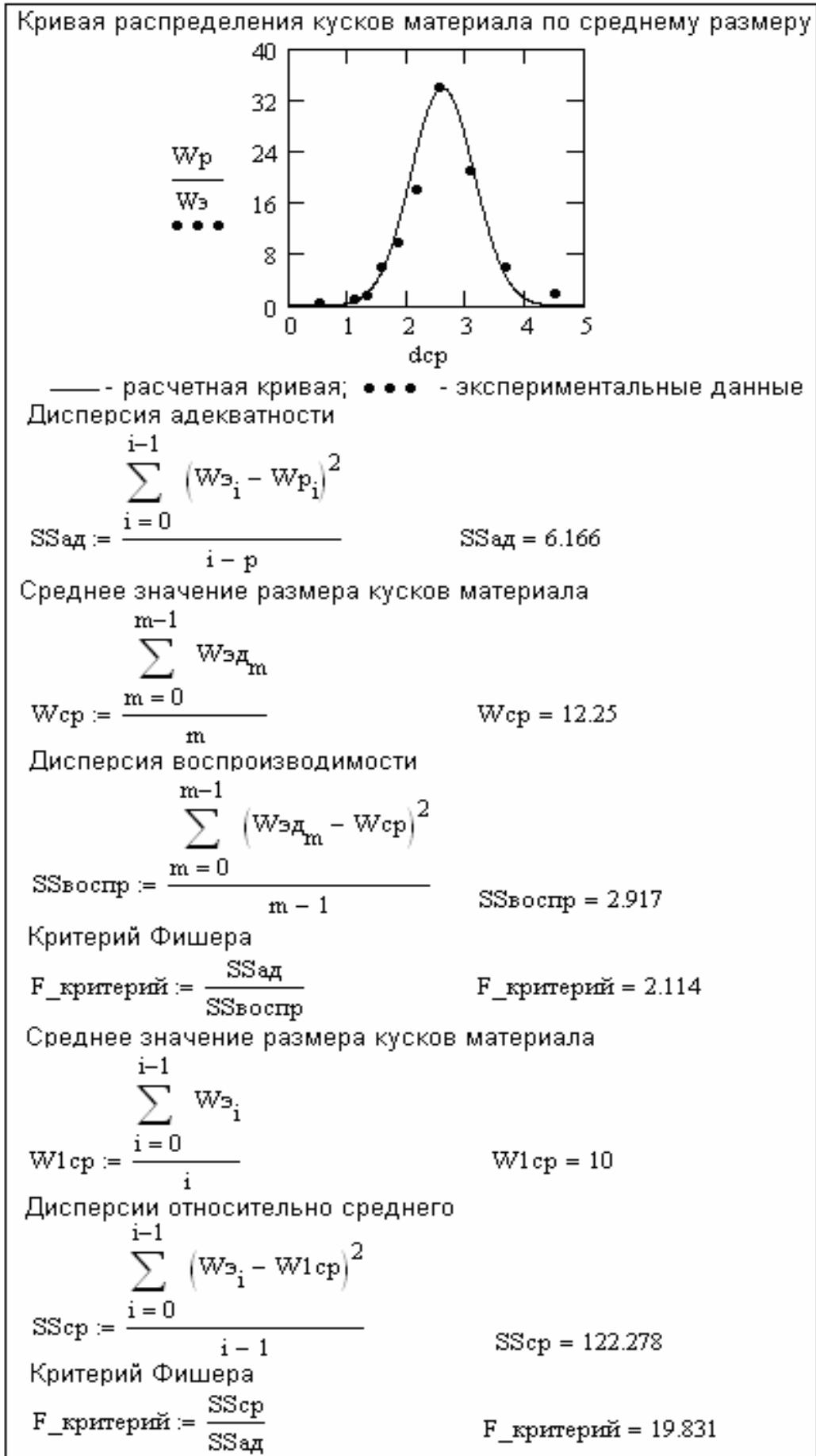
Для каждой фракции находили средний размер частиц материала по формуле:

$$d_{cp} = \frac{d_{max} + d_{min}}{2}. \quad (1.3.21)$$

Соответствующее табличное значение критерия Фишера для степеней свободы 9 и 3 и уровня значимости $\alpha=0,01$ составляет $F_{0,01}^{табл}(9,3) = 6,99$. Так как $F_p < F_{0,01}^{табл}(9,3)$, то расчетная кривая распределения адекватна эксперименту.

Объем выборки				$i := 10$			
Число значимых коэффициентов				$p := 1$			
Объем выборки дополнительного эксперимента				$m := 4$			
Экспериментальные $W_{э}$ и расчетные W_p данные, данные дополнительного эксперимента $W_{эд}$, %							
$d_{cp} :=$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 1.1 \\ 1.3 \\ 1.55 \\ 1.85 \\ 2.15 \\ 2.55 \\ 3.05 \\ 3.65 \\ 4.5 \end{pmatrix}$	$W_{э} :=$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 1 \\ 1.5 \\ 6 \\ 10 \\ 18 \\ 34 \\ 21 \\ 6 \\ 2 \end{pmatrix}$	$W_p :=$	$\begin{pmatrix} 0.02 \\ 0.7 \\ 1.9 \\ 5.1 \\ 13 \\ 24 \\ 34 \\ 23 \\ 4.8 \\ 0.06 \end{pmatrix}$	$W_{эд} :=$	$\begin{pmatrix} 10 \\ 14 \\ 13 \\ 12 \end{pmatrix}$

Рис. 1.3. Пример установления адекватности математической модели эксперименту по критерию Фишера



Глава 2. Составные части математической модели химико–технологического процесса

2.1. Химическое и фазовые равновесия

Химические реакции сопровождаются превращением одних веществ в другие, отличающиеся от исходных по химическому составу и свойствам. Они делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции протекают в пределах одной фазы. Химические реакции, протекающие с участием двух или более фаз, называются гетерогенными.

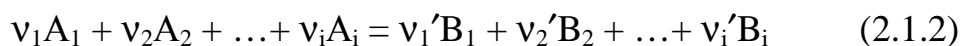
Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Химические реакции, как правило, обратимы: наряду с прямой реакцией протекает и реакция в обратном направлении. В момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, наступает состояние химического равновесия. Условием равновесия любой химической реакции при постоянных температуре и давлении является соблюдение равенств:

$$dG=0; \sum \mu_i dn_i=0, \quad (2.1.1)$$

где dG – изменение энергии Гиббса; μ_i – химические потенциалы участвующих в реакции веществ; dn_i – изменение молярных количеств участвующих в реакции веществ.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой равновесия.

В общем случае обратимой реакции



при условии термодинамического равновесия концентрации всех реагирующих веществ, согласно закону действующих масс, связаны соотношением:

$$K_c = \frac{C_{B_1}^{v'_1} C_{B_2}^{v'_2} \dots C_{B_i}^{v'_i}}{C_{A_1}^{v_1} C_{A_2}^{v_2} \dots C_{A_i}^{v_i}}, \quad (2.1.3)$$

где K_c – концентрационная константа равновесия; $C_{A_1} C_{A_2} \dots C_{A_i}$ и $C_{B_1} C_{B_2} \dots C_{B_i}$ – концентрация реагентов, v_1, v_2, \dots, v_i и v'_1, v'_2, \dots, v'_i – стехиометрические коэффициенты.

Константу равновесия можно выразить также через отношение мольных долей или через их количество.

При анализе реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия выражают через парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{v'_1} p_{B_2}^{v'_2} \dots p_{B_i}^{v'_i}}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots p_{A_i}^{v_i}}. \quad (2.1.4)$$

Для реальных систем закон действующих масс (2.1.3) выполняется строго, если концентрации заменяются термодинамическими активностями, а парциальные давления – летучестями соответствующих веществ:

$$K_a = \frac{a_{B_1}^{v'_1} a_{B_2}^{v'_2} \dots a_{B_i}^{v'_i}}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots a_{A_i}^{v_i}}, \quad (2.1.5)$$

$$K_f = \frac{f_{B_1}^{v'_1} f_{B_2}^{v'_2} \dots f_{B_i}^{v'_i}}{f_{A_1}^{v_1} f_{A_2}^{v_2} \dots f_{A_i}^{v_i}}. \quad (2.1.6)$$

Равновесие системы может смещаться при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (для газовых реакций). Качественно зависимость химического равновесия от внешних условий описывается принципом Ле Шателье-Брауна: если на систему, находящуюся в

термодинамическом равновесии, воздействовать извне, изменяя какой-либо из параметров, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет влияние произведенного воздействия. Например, повышение температуры системы нагреванием стимулирует тот из процессов (прямой или обратный), который протекает с поглощением теплоты. Повышение давления стимулирует тот из процессов, который приводит к уменьшению объема.

Химические реакции протекают самопроизвольно при постоянных давлении и температуре в направлении уменьшения энергии Гиббса. Вычислить изменение энергии Гиббса, а также предсказать направление протекания реакции при заданных условиях, если известны относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения и стандартная константа равновесия, можно по уравнению изотермы реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \left(\frac{p_{B_1}^{v'_1} p_{B_2}^{v'_2}}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2}} \right). \quad (2.1.7)$$

В стандартном состоянии при всех парциальных давлениях, равных 1 ата, уравнение (2.1.7) запишется в виде:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.1.8)$$

В случае отсутствия табличных значений ΔG^0 их рассчитывают, используя уравнение:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (2.1.9)$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции.

На рис. 2.1 приведен пример вычисления константы равновесия реакции:



В случае химической реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции.

<input type="checkbox"/> Исходные данные Стандартные энергии Гиббса образования веществ при 25 °С (298 К) (см. таблицу 1 приложения):	
ΔG^0_{298} NH ₃ , кДж/моль	$\Delta G1 := -16.7$
ΔG^0_{298} HCl, кДж/моль	$\Delta G2 := -94.8$
ΔG^0_{298} NH ₄ Cl, кДж/моль	$\Delta G3 := -203.2$
Универсальная газовая постоянная R, кДж/(моль К)	$R := 8.314 \cdot 10^{-3}$
Температура T, К	$T := 298$
<input type="checkbox"/> Исходные данные	
<input type="checkbox"/> Расчет Стандартное изменение энергии Гиббса, кДж/моль	
$\Delta G0_{298} := \Delta G3 - (\Delta G1 + \Delta G2)$	$\Delta G0_{298} = -91.7$
Константа равновесия	
$K_{298} := e^{\frac{-\Delta G0_{298}}{R \cdot T}}$	
	$K_{298} = 1.186 \times 10^{16}$
<input type="checkbox"/> Расчет	

Рис. 2.1. Вычисление константы равновесия реакции

На рис. 2.2 приведен пример вычисления теплового эффекта реакции, выполненный в системе Mathcad.

В отличие от химического равновесия при фазовом равновесии химического взаимодействия между веществами не происходит, а протекают лишь процессы перехода веществ из одной фазы в другую. Фазовые переходы бывают следующего типа: т₁ ↔ т₂, т ↔ ж, т ↔ г, ж₁ ↔ ж₂, ж ↔ г.

Условием фазового равновесия является соблюдение при постоянных температуре и давлении равенств:

$$dG=0; \sum \mu_i dn_i=0, \quad (2.1.11)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента системы; n_i – число молей i -го компонента.

Вычислить тепловой эффект реакции:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}.$$

Исходные данные

Стандартные изменения энтальпии образования
веществ при 25 °С (298 К):

$\Delta H_{298}^0 \text{ Fe}_2\text{O}_3, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H1 := -822.2$
$\Delta H_{298}^0 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H2 := -1676$

Расчет

Стандартное изменение энтальпии, кДж/моль

$\Delta H_{298} := \Delta H2 - \Delta H1$	$\Delta H_{298} = -853.8$
---	---------------------------

Тепловой эффект реакции, Дж/моль

$Q_{298} := -\Delta H_{298}$	$Q_{298} = 853.8$
------------------------------	-------------------

Рис. 2.2. Вычисление теплового эффекта реакции

В гетерогенной системе при $P=\text{const}$ и $T=\text{const}$ равновесие характеризуется равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^{\Phi}, \quad (2.1.12)$$

где μ_1^I, μ_1^II – химический потенциал i -го компонента в первой и второй фазах, Φ – число фаз.

На равновесие химико-технологической системы обычно оказывают влияние температура, давление и концентрация. Число независимых параметров, которое можно произвольно изменять без нарушения равновесия системы, может быть найдено по правилу фаз:

$$\Phi + S = K + 2, \quad (2.1.13)$$

где S – число степеней свободы; K – число компонентов системы.

Связь между давлением, объемом и температурой физически однородной системы в состоянии термодинамического равновесия определяется уравнением состояния:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (2.1.14)$$

Примером уравнения состояния идеального газа служит уравнение Клайперона:

$$PV = nRT, \quad (2.1.15)$$

где R – универсальная газовая постоянная; P и V – давление и объем газа; n – число молей идеального газа; T – абсолютная температура.

Одно из первых уравнений состояния реального газа – уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (2.1.16)$$

где a и b – постоянные, зависящие от природы газа, учитывающие влияние сил притяжения между молекулами и конечность их объема.

Для жидкостей из-за сложности учета всех особенностей взаимодействия молекул пока не удается теоретически получить общее уравнение состояния.

Для получения уравнения состояния твердых тел используют теорию колебаний кристаллической решетки. Однако до сих пор не существует универсального уравнения состояния твердых тел.

В соответствии с уравнением (2.1.14) экспериментальные данные давления, объема и температуры для равновесной системы должны быть представлены в виде пространственной координаты. Подобные диаграммы мало удобны для практического применения. Для характеристики состояния однокомпонентной системы чаще используют плоскую фазовую диаграмму, представляющую собой проекцию пространственной диаграммы состояния на плоскость P-T. На рис. 2.3. в качестве примера приведена плоская диаграмма состояния воды.

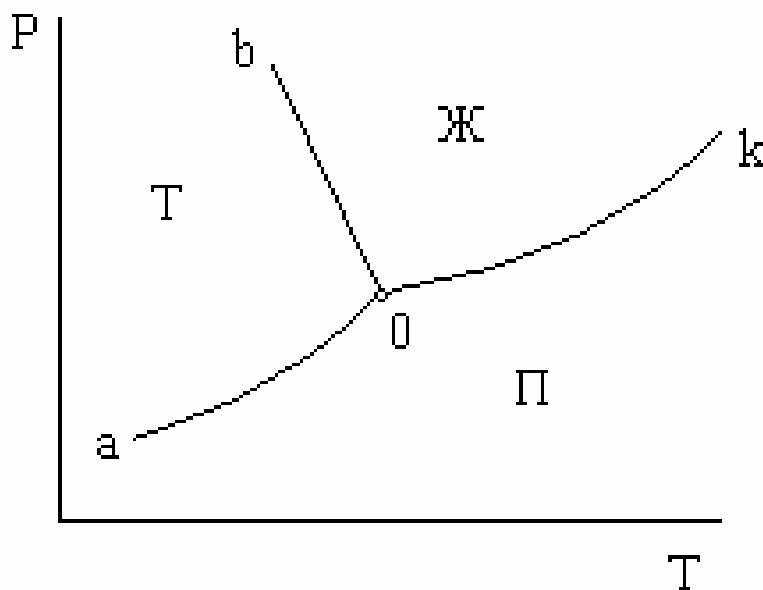


Рис. 2.3. Диаграмма состояния воды

На диаграмме (рис. 2.3) видно три поля однофазного состояния: жидкого (ж), парообразного (п) и твердого (т). Линии соответствуют двухфазному состоянию системы: 0а – линия возгонки, 0b – линия плавления, 0к – линия испарения. В точке 0 с координатами $P=610,48 \text{ Па}$ и $T=273,16 \text{ К}$ в равновесии находятся три фазы. В этой точке система безвариантна. Таким же свойством обладает и критическая точка к: $P=221,406 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T=647,35 \text{ К}$. Например, в

системе $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{п})$ в соответствии с уравнением (2.1.13) имеем: $\Phi = 1 - 2 + 2 = 1$. Следовательно, каждой температуре отвечает единственное значение давления насыщенного пара. Если изменить только один параметр, например P (при $T = \text{const}$) или T (при $P = \text{const}$), то равновесие нарушится, т.к. исчезнет одна из фаз. Это приведет к увеличению числа степеней свободы на единицу, т.е. создаст возможность менять одновременно давление и температуру независимо друг от друга.

Для двухкомпонентной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз выражается уравнением:

$$C = 4 - \Phi. \quad (2.1.17)$$

Уравнение состояния для двухкомпонентной системы должно содержать в отличие от уравнения (3.1.14) число молей компонентов n_1 и n_2 :

$$f(P, V, T, n_1, n_2) = 0. \quad (2.1.18)$$

Гомогенные области двухкомпонентных систем представляют собой растворы. Растворы по физическому состоянию могут быть газообразные, жидкие и твердые. В химической технологии наиболее часто встречаются следующие виды растворов: растворы газов в жидкостях; растворы газов в твердых телах; растворы, образованные двумя жидкостями и др.

Межфазное равновесие для идеальных растворов описывается законом Генри:

$$p^* = Ex, \quad (2.1.19)$$

где p^* – парциальное давление компонента в газовой фазе над равновесной с газом жидкостью; E – константа Генри; x – мольная доля компонента в жидкости.

Числовые значения E зависят от температуры и природы жидкости.

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля:

$$p^* = Px, \quad (2.1.20)$$

где p^* – парциальное давление компонента в парогазовой смеси над жидкостью в равновесных условиях; P – давление насыщенного пара чистого компонента, $P=f(T)$.

Влияние растворенных веществ на растворимость газа в системе газ–жидкость учитывается в эмпирическом уравнении Сеченова И.М.:

$$\ln x = \ln x_0 - kC, \quad (2.1.21)$$

где x , x_0 – растворимость газа в растворе и чистом растворителе; C – концентрация раствора; k – эмпирический коэффициент.

В системе газ–твердое тело количество адсорбированного вещества зависит от концентрации адсорбтива и температуры. В общем виде эта зависимость имеет вид:

$$a = f(C, T). \quad (2.1.22)$$

При постоянном значении температуры системы зависимость (3.1.22) упрощается:

$$a = f(C) \text{ при } T=\text{const}. \quad (2.1.23)$$

Концентрация поглощаемого вещества может быть заменена его парциальным давлением в парогазовой смеси. Тогда имеем:

$$a = f(p) \text{ при } T=\text{const}. \quad (2.1.24)$$

Приведем наиболее используемые для практических расчетов процесса адсорбции уравнения изотерм.

Мономолекулярная адсорбция на однородных поверхностях из газовой фазы описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m bp}{1 + bp}, \quad (2.1.25)$$

где a_m – предельное значение адсорбции; b – адсорбционный коэффициент.

Для описания адсорбции на неоднородных поверхностях используется эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$a = kp^n, \quad (2.1.26)$$

где k и n – константы.

Для полимолекулярной адсорбции паров на твердых поверхностях используется уравнение Бранауера-Эммета-Теллера (уравнение БЭТ):

$$a = \frac{a_m C p / p_0}{(1 - p / p_0)[1 + (C - 1)p / p_0]}, \quad (2.1.27)$$

где p_0 – давление насыщенного пара при температуре адсорбции; C – константа.

Дубининым М.М. разработана теория объемного заполнения микропор и получено следующее уравнение изотеры адсорбции:

$$a = \frac{W}{V_v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta_0^2} \lg \left(\frac{P}{p} \right)^2 \right], \quad (2.1.28)$$

где W – суммарный объем пор адсорбента; V_v – объем адсорбированного вещества в жидком состоянии; B – константа, β_0 – коэффициент аффинности; P и p – давления насыщенного пара и парциальное давление пара адсорбируемого вещества, соответственно.

Все вышеприведенные теоретические уравнения изотерм адсорбции при $p \rightarrow 0$ переходят в уравнение Генри:

$$a = Ep, \quad (2.1.29)$$

где E – константа Генри.

Процесс, обратный процессу адсорбции, называется десорбцией. Равновесие десорбции влаги из материала в процессе термической сушки обычно представляется зависимостью равновесного влагосодержания u_p материала от величины относительной влажности φ окружающей среды. Зависимость $u_p = f(\varphi)$ называется изотермой десорбции. В диапазоне $\varphi = 0 \div 0,1$ равновесную влагу в капиллярно-пористых материалах обычно связывают с процессом мономолекулярной адсорбции, интервале $\varphi = 0,1 \div 0,9$ – с полимолекулярной адсорбцией и при $\varphi > 0,9$ – с конденсацией влаги в капиллярах материала.

Наиболее надежные равновесные данные в двухкомпонентных системах получают при непосредственных экспериментальных измерениях, которые обычно приводят к характерному виду равновесных изотерм.

2.2. Материальный баланс

Материальный баланс ХТС составляют на основе закона сохранения массы, в соответствии с которым масса поступающих в систему веществ равна массе веществ, выходящих из системы.

Материальный баланс в общем виде выражается уравнением:

$$\sum G_{\text{ВХ}} = \sum G_{\text{ВЫХ}} + \sum G_{\text{ПОТ}}, \quad (2.2.1)$$

где $G_{\text{ВХ}}$ – масса веществ, поступающих в систему; $G_{\text{ВЫХ}}$ – масса веществ, выходящих из системы; $G_{\text{ПОТ}}$ – потери вещества.

Материальный баланс для отдельного компонента может быть записан в следующем виде:

$$\sum G_{\text{ВХ}} X_{i\text{ВХ}} = \sum G_{\text{ВЫХ}} X_{i\text{ВЫХ}} + \sum G_{\text{ПОТ}} X_{i\text{ПОТ}}, \quad (2.2.2)$$

где $X_{i\text{ВХ}}$, $X_{i\text{ВЫХ}}$, $X_{i\text{ПОТ}}$ – массовые доли i -го компонента в соответствующих массовых потоках.

Пользуясь уравнениями (2.2.1) и (2.2.2), легко рассчитать материальный баланс единичного аппарата.

Для химических процессов составление материального баланса целесообразно начинать с записи уравнения химической реакции. С учетом стехиометрических коэффициентов сумма молекулярных масс реагентов должна быть равна сумме молекулярных масс продуктов реакции. Затем составляют схему материальных потоков. В расчетах необходимо учитывать количество непрореагировавшего сырья, потери исходных реагентов и готового продукта. Результаты расчетов сводят в таблицу.

Не снимая общности рассуждений, запишем уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора:

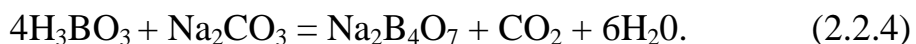
$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + v \text{grad} C_i = D \nabla^2 C_i - I_i, \quad (2.2.3)$$

где C_i – молярная концентрация i -го вещества; D – коэффициент диффузии; I_i – мощность стока (или источника) i -го вещества; v – скорость потока; τ – время.

В уравнении (2.2.3) слагаемое $\frac{\partial C_i}{\partial \tau}$ учитывает отклонение работы аппарата от стационарного режима, слагаемое $v \text{grad} C_i$ характеризует конвективный перенос вещества, слагаемое $D \nabla^2 C_i$ отражает диффузионный перенос вещества.

Уравнение (2.2.3) слишком сложно и не может быть решено в общем виде. Используя физически обоснованные допущения, уравнение (2.2.3) можно упростить. При этом математическая модель аппарата сводится к так называемой краевой задаче. Варьируя параметрами модели, начальными и граничными условиями различной степени сложности можно получить частные решения уравнения (2.2.3).

В качестве примера составим материальный баланс получения 1000 кг буры, путем взаимодействия борной кислоты с 20 % водным раствором кальцинированной соды. Уравнение реакции имеет вид:



Степень превращения борной кислоты составляет 80 %. Кальцинированная сода берется в 10 % избытке от стехиометрического количества.

Схема материальных потоков получения буры показана на рис. 2.4.

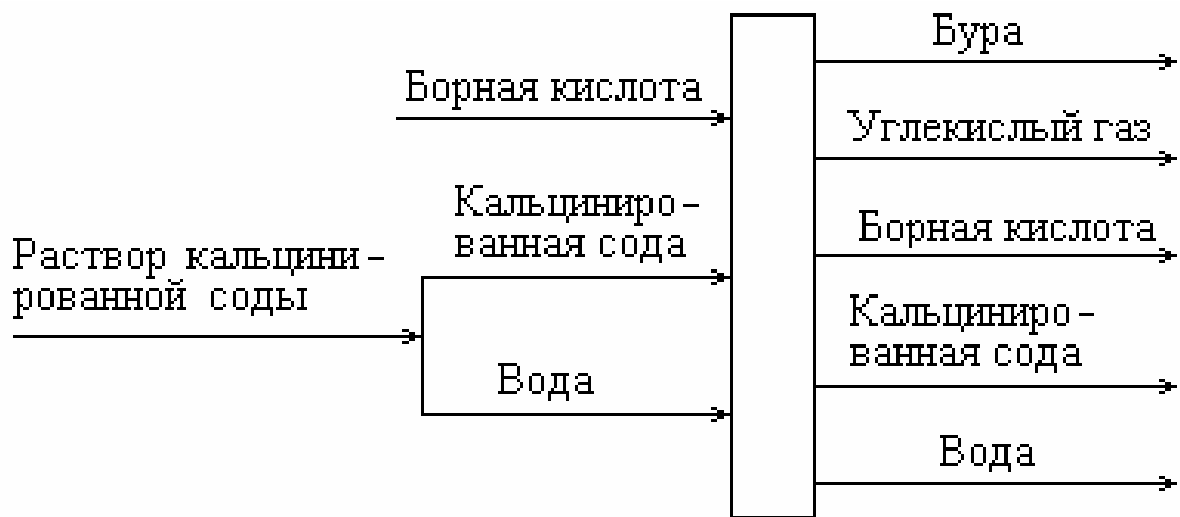


Рис. 2.4. Схема материальных потоков получения буры

Балансовые расчеты, выполненные с помощью пакета Mathcad, представлены на рис. 2.5.

Исходные данные	
Требуемое количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, кг	$m_3 := 1000$
Молярные массы исходных веществ и продуктов реакции, кг/кмоль	
H_3BO_3	$M_1 := 248$
Na_2CO_3	$M_2 := 106$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$M_3 := 202$
CO_2	$M_4 := 44$
H_2O	$M_5 := 108$
Степень превращения H_3BO_3 , %	$F_1 := 80$
Избыток Na_2CO_3 , %	$\Delta_2 := 10$
Массовая доля Na_2CO_3 , %	$w_2 := 20$

Рис. 2.5. Расчет материального баланса получения буры

Решение		
Стехиометрическое количество исходных и образующихся веществ		
а) H_3BO_3 , кг	$m_{1c} := \frac{M_1 \cdot m_3}{M_3}$	$m_{1c} = 1227.72$
б) Na_2CO_3 , кг	$m_{2c} := \frac{M_2 \cdot m_3}{M_3}$	$m_{2c} = 524.75$
в) CO_2 , кг	$m_{4c} := \frac{M_4 \cdot m_3}{M_3}$	$m_{4c} = 217.82$
г) H_2O , кг	$m_{5c} := \frac{M_5 \cdot m_3}{M_3}$	$m_{5c} = 534.65$
Исходное количество борной кислоты, кг		
	$m_1 := \frac{m_{1c} \cdot 100}{F_1}$	$m_1 = 1534.65$
Количество непрореагировавшей борной кислоты, кг		
	$m_{11} := m_1 - m_{1c}$	$m_{11} = 306.93$
Исходное количество соды, кг		
	$m_2 := \frac{m_{2c} \cdot (100 + \Delta_2)}{100}$	$m_2 = 577.23$
Количество непрореагировавшей соды, кг		
	$m_{21} := m_2 - m_{2c}$	$m_{21} = 52.48$
Количество воды, вносимое с содой, кг		
	$m_{51} := \frac{m_2 \cdot (100 - w_2)}{w_2}$	$m_{51} = 2308.91$
Общее количество воды, кг		
	$m_5 := m_{51} + m_{5c}$	$m_5 = 2843.56$
Сумма всех статей прихода, кг		
	$\text{sum1} := m_1 + m_2 + m_5$	$\text{sum1} = 4420.79$
Сумма всех статей расхода, кг		
	$\text{sum2} := m_3 + m_{4c} + m_5 + m_{11} + m_{21}$	$\text{sum2} = 4420.79$

Статьи прихода		Статьи расхода	
Борная кислота, %	$w_1 := \frac{m_1 \cdot 100}{\text{sum1}} \quad w_1 = 34.71$	Бура, %	$w_4 := \frac{m_3 \cdot 100}{\text{sum2}} \quad w_4 = 22.62$
Кальцинированная сода, %	$w_2 := \frac{m_2 \cdot 100}{\text{sum1}} \quad w_2 = 13.06$	Углекислый газ, %	$w_5 := \frac{m_{4c} \cdot 100}{\text{sum2}} \quad w_5 = 4.93$
Вода, %	$w_3 := \frac{m_{51} \cdot 100}{\text{sum1}} \quad w_3 = 52.23$	Борная кислота, %	$w_6 := \frac{m_{11} \cdot 100}{\text{sum2}} \quad w_6 = 6.94$
Сумма всех статей прихода, %	$s1 := w_1 + w_2 + w_3 \quad s1 = 100$	Кальцинированная сода, %	$w_7 := \frac{m_{21} \cdot 100}{\text{sum2}} \quad w_7 = 1.19$
		Вода, %	$w_8 := \frac{m_5 \cdot 100}{\text{sum2}} \quad w_8 = 64.32$
		Сумма всех статей расхода, %	$s2 := w_4 + w_5 + w_6 + w_7 + w_8 \quad s2 = 100$

Результаты расчетов сведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Материальный баланс получения буры

Приход			Расход		
Наименование статьи	м,кг	w,%	Наименование статьи	м,кг	w,%
Борная кислота	1534,65	43,71	Бура	1000	22,62
Кальцинированная сода	577,23	13,06	Углекислый газ	217,82	4,93
Вода	2308,91	52,23	Борная кислота	306,93	6,94
			Кальцинированная сода	52,48	1,19
			Вода	2843,56	64,32
Итого	4420,79	100	Итого	4420,79	100

2.3. Тепловой баланс

Тепловой баланс ХТС составляют на основе закона сохранения энергии. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом: количество теплоты, введенное в ХТС, равно количеству выделившейся теплоты.

Тепловой баланс в общем виде выражается уравнением

$$\sum Q_{\text{вх}} \pm \sum Q_{\text{эф}} = \sum Q_{\text{вых}} + \sum Q_{\text{пот}}, \quad (2.3.1)$$

где $Q_{\text{вх}}$ – теплота веществ, вводимых в ХТС, $Q_{\text{вых}}$ – теплота веществ, выводимых из ХТС, $Q_{\text{пот}}$ – потери теплоты, $Q_{\text{эф}}$ – тепловой эффект физических или химических превращений.

Знак теплового эффекта зависит от того, происходит ли выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции, фазовых превращений и др.

Теплоту, вносимую с веществами, обычно подсчитывают по уравнению:

$$Q = GcT, \quad (2.3.2)$$

где G – расход вещества; c – средняя удельная теплоемкость вещества; T – температура.

Тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях ($p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па и $T = 298,15$ К) можно определить по закону Гесса, в соответствии с которым тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от их промежуточных состояний. Из закона Гесса следует практически важный вывод: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta_r H^0(298) = \sum_{i=1}^k (v_i \Delta_f H^0)_{\text{К}} - \sum_{i=1}^m (v_i \Delta_f H^0)_{\text{И}}, \quad (2.3.3)$$

где $\Delta_r H^0(298)$ – стандартный тепловой эффект реакции; $\Delta_f H^0(298)$ – стандартная теплота образования (энтальпия образования) вещества; v_i –

стехиометрические коэффициенты; индексы: “к” и “н” - характеризуют продукты реакции и реагенты; f - означает, что речь идет о теплоте образования.

Тепловой эффект реакции определяется не только природой реагирующих веществ, но и их агрегатным состоянием. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в справочной литературе [6].

Количество теплоты, подводимое извне, рассчитывается по уравнениям: при обогреве аппарата горячей водой:

$$Q = G_{\text{в}} c_{\text{в}} (T_{\text{н}} - T_{\text{к}}); \quad (2.3.4)$$

при обогреве аппарата паром:

$$Q = G_{\text{п}} r, \quad (2.3.5)$$

где $G_{\text{в}}$ - масса воды; $G_{\text{п}}$ - масса пара; $c_{\text{в}}$ - теплоемкость воды, $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{к}}$ - начальная и конечная температура воды, соответственно; r - теплота конденсации.

Количество теплоты, подводимое (удаляемое) через греющую (охлаждающую) поверхность, рассчитывается по уравнению:

$$Q = kF(T_{\text{г}} - T_{\text{х}})\tau, \quad (2.3.6)$$

где F - площадь поверхности, k - коэффициент теплопередачи.

Составление теплового баланса, как и материального баланса, осуществляется с помощью схем и таблиц.

Рассмотрим тепловой баланс элементарного объема произвольного проточного аппарата

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho_i c_{\text{pi}} T_i) + v \operatorname{grad}(\rho_i c_{\text{pi}} T_i) = \lambda_i \nabla^2 T_i - J_i, \quad (2.3.7)$$

где ρ_i - плотность i -го вещества; λ_i - коэффициент теплопроводности; J_i - плотность внутреннего источника (или стока) теплоты; ∇^2 - оператор Лапласа.

В правой части уравнения (2.3.7) первое слагаемое представляет собой скорость изменения теплоты в среде, а второе слагаемое отражает конвективный перенос теплоты. Слагаемые в левой части уравнения (2.3.7)

соответствуют приращению количества теплоты за счет теплопроводности и протекания химической реакции.

Уравнения материального (2.2.3) и теплового (2.3.7) балансов, учитывающие соответственно явления переноса массы и теплоты в элементарном объеме реактора, составят полную модель химического реактора.

2.4. Гидродинамика структуры потоков

Характер движения потоков в аппаратах химической технологии может существенно влиять на химические процессы, тепло- и массообмен. Для описания структуры потоков в аппаратах обычно используют упрощенные модельные представления. Наиболее распространенными из них являются модель идеального смешения, модель идеального вытеснения, ячеечная и диффузионные модели.

Модель идеального смешения. В модели идеального смешения полагают, что вещество при поступлении в аппарат мгновенно и равномерно смешивается со всей находящейся в аппарате жидкостью.

Уравнение, описывающее процесс изменения концентрации вещества в объеме аппарата, имеет вид:

$$-VdC = CQd\tau, \quad (2.4.1)$$

где C – концентрация раствора в аппарате и на выходе из аппарата; V – объем аппарата; Q – объемный расход потока через аппарат; τ – время.

Начальное условие для уравнения (2.4.1) определяет значение концентрации вещества в аппарате при $\tau=0$:

$$C|_{\tau=0} = C_0. \quad (2.4.2)$$

Разделим переменные в уравнении (2.4.1):

$$\frac{dC}{C} = -\frac{1}{\tau_0} d\tau, \quad (2.4.3)$$

где $\tau_0 = \frac{V}{Q}$ – среднее время пребывания.

Интегрируя равенство (2.4.3), получаем:

$$\ln C = -\frac{1}{\tau_0} \tau + \ln A, \quad (2.4.4)$$

где A – произвольная постоянная.

Используя условие (2.4.2), получим для постоянной интегрирования $A=C_0$.

Следовательно, искомое решение уравнения (2.4.1) при условии (2.4.2) имеет вид:

$$C = C_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}. \quad (2.4.5)$$

К модели идеального смешения близки, например, потоки в аппарате с интенсивным механическим перемешиванием, через который с небольшим расходом движется маловязкая жидкость.

Модель идеального вытеснения. В модели идеального вытеснения предполагают отсутствие перемешивания вдоль потока при полном его поперечном перемешивании, время пребывания всех частиц одинаково.

Уравнение модели идеального вытеснения имеет вид:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} + w \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (2.4.6)$$

где w – скорость потока; x – координата, вдоль которой перемещается поток.

Для уравнения (2.4.6) необходимо задать граничное и одно начальное условие:

$$C(x, \tau)|_{x=0} = C_{\text{вх}}(\tau), \quad (2.4.7)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x). \quad (2.4.8)$$

Решение уравнения (2.4.6) с условиями (2.4.7) и (2.4.8) имеет вид:

$$C(x, \tau) = \begin{cases} C_0(x - \tau w) & \text{при } 0 \leq \tau \leq \frac{x}{w}; \\ C_{\text{вх}}\left(\tau - \frac{x}{w}\right) & \text{при } \tau \geq \frac{x}{w}. \end{cases} \quad (2.4.9)$$

В выходящем из аппарата потоке целевой компонент с концентрацией $C_{\text{вых}}$ появляется через время, равное среднему времени пребывания:

$$\tau_0 = L / w, \quad (2.4.10)$$

где L – длина или высота аппарата.

Модель идеального вытеснения может быть использована для описания потока, движущегося в турбулентном режиме в трубчатом аппарате.

Ячеечная модель. В данной модели представляется поток как ряд последовательно соединенных ячеек идеального смешения с одинаковым объемом. Число ячеек N подбирается так, чтобы отразить влияние продольного перемешивания. Уравнение материального баланса для каждой из N ячеек записывается в виде:

$$\begin{aligned} V \frac{dC_1}{d\tau} &= Q(C_0 - C_1), \\ V \frac{dC_2}{d\tau} &= Q(C_1 - C_2), \\ &\dots\dots\dots \\ V \frac{dC_N}{d\tau} &= Q(C_{N-1} - C_N), \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

где w – поток через ячейки; V – объем ячейки; Q – объемный расход потока через ячейки.

Начальные условия для системы уравнений (2.4.11) запишем для случая введения во входящий в первую ячейку поток мгновенного (импульсного) возмущения:

$$C_1|_{\tau=0} = C_0 \delta(0). \quad (2.4.12)$$

Функция распределения времени пребывания для ячейечной модели, включающей N ячеек, имеет вид:

$$C_N = C_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} e^{-N \frac{\tau}{\tau_0}}, \quad (2.4.13)$$

где τ_0 – среднее время пребывания.

Ячеечная модель удовлетворительно описывает потоки в каскаде ёмкостных аппаратов с мешалками и секционированных аппаратах.

На рис. 2.6 приведен пример решения уравнения (3.4.13), выполненный в системе Mathcad.

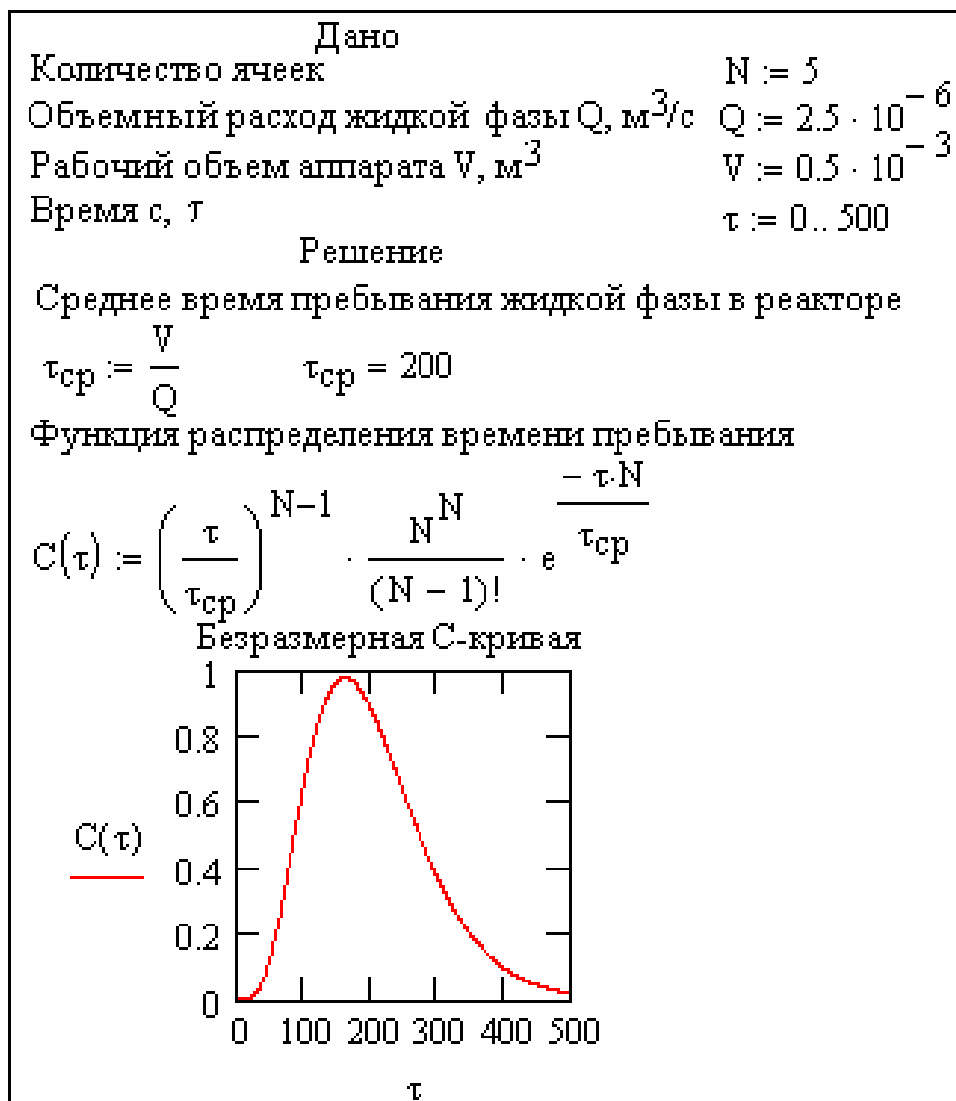


Рис. 2.6. Пример расчета ячейечной модели

Однопараметрическая диффузионная модель. Данная модель в отличие от модели идеального смешения учитывает продольное перемешивание потока, причем перенос формально описывается уравнением диффузии в движущейся гомогенной среде:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_x \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} - w \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x}, \quad (2.4.14)$$

где D_x – коэффициент продольного перемешивания.

В качестве начального условия примем:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = 0. \quad (2.4.15)$$

Граничные условия таковы (условия по Данквертсу):

$$wC_{\text{BX}}(\tau) = \left[wC(x, \tau) - D_x \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right]_{x=0}, \quad (2.4.16)$$

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=H} = 0, \quad (2.4.17)$$

где H – высота или длина аппарата.

Введем следующие безразмерные переменные:

$$N = \frac{C}{C_{\text{BX}}}; \quad z = \frac{x}{H}; \quad \Theta = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad \text{Pe} = \frac{wH}{D_x}. \quad (2.4.18)$$

Искомое решение задачи имеет вид:

$$N(\Theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \frac{k_i^2}{\Theta} e^{\frac{\text{Pe}}{2} - \frac{\text{Pe}}{4} \Theta - k_i^2 \frac{4\Theta}{\text{Pe}}}}{\left(1 + \frac{\text{Pe}}{2}\right) k_i \sin(2k_i) - \left(\frac{\text{Pe}}{4} + \frac{\text{Pe}^2}{16} - k_i^2\right) \cos(2k_i)}, \quad (2.4.19)$$

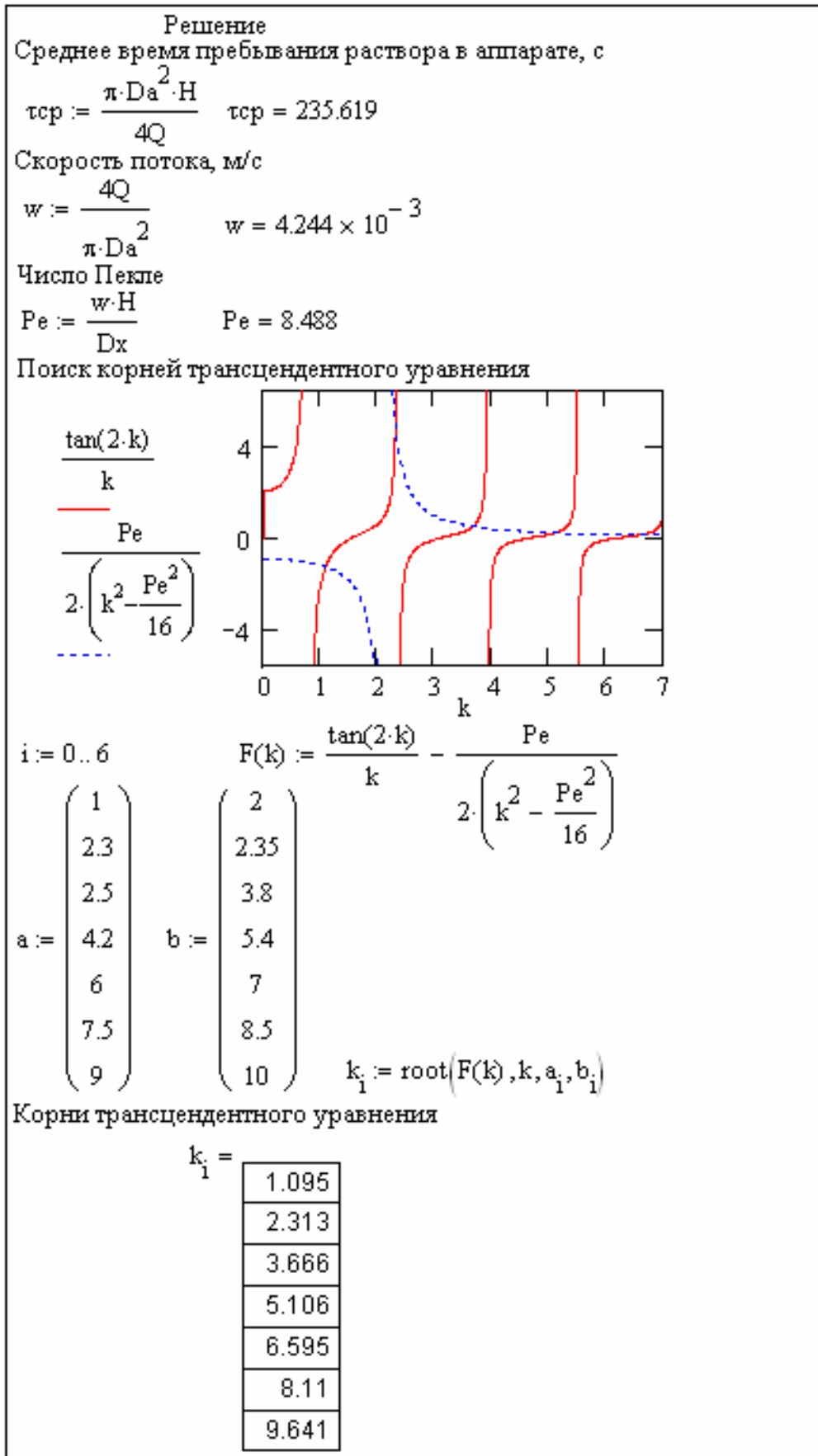
где k_i – корни трансцендентного уравнения:

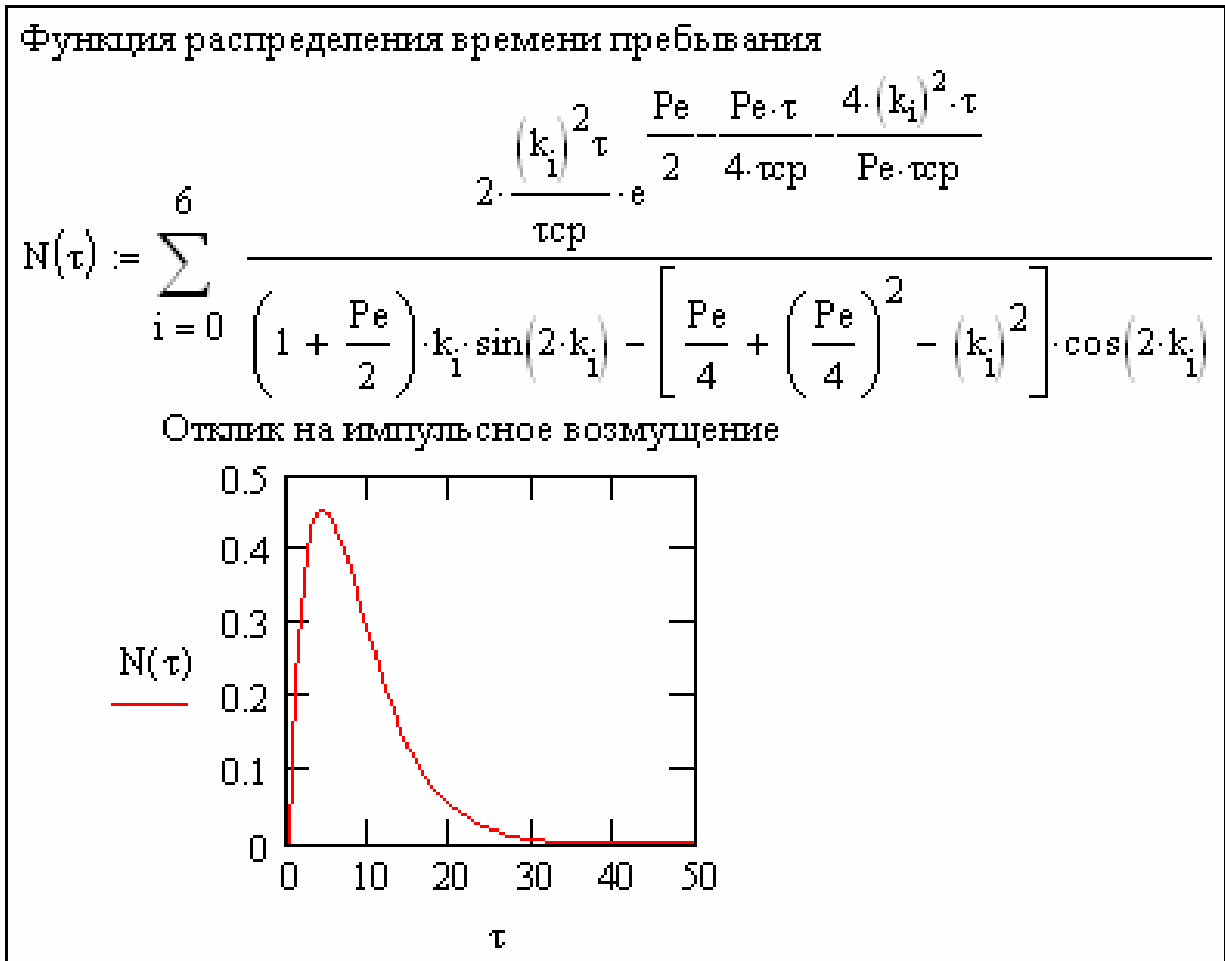
$$\text{tg} 2k = \frac{k \text{Pe}}{2(k^2 - \text{Pe}^2 / 16)}. \quad (2.4.20)$$

Уравнение (2.4.19) позволяет рассчитать функцию отклика на импульсное возмущение. Иллюстрация решения уравнения (2.4.19) представлена на рис. 2.7.

Дано	
Объемный расход раствора Q , м ³ /с	$Q := 3 \cdot 10^{-4}$
Высота аппарата H , м	$H := 1$
Диаметр аппарата D_a , м	$D_a := 0.3$
Коэффициент продольной диффузии D_x , м ² /с	$D_x := 5 \cdot 10^{-4}$
Время с, τ	$\tau := 0..250$

Рис. 2.7. Пример расчета диффузионной модели





Двухпараметрическая диффузионная модель. В основе данной модели лежит допущение о том, что на поток идеального вытеснения накладывается турбулентная диффузия в продольном и поперечном направлениях. Для колонного аппарата цилиндрической формы уравнение двухпараметрической диффузионной модели имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + w \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_R \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C}{\partial R} \right), \quad (2.4.21)$$

где D_R — коэффициент радиального перемешивания, R — радиальная координата.

Начальные и граничные условия зададим в виде:

$$C(x, R, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad (2.4.22)$$

$$wC(x, R, \tau)|_{x=0} - D_x \frac{\partial C(x, R, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (2.4.23)$$

$$\frac{\partial C(x, R, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=H} = 0, \quad (2.4.24)$$

$$C(x, R, \tau)|_{\substack{R=0 \\ x=0}} = C_{\text{ВХ}} \delta(0), \quad (2.4.25)$$

$$\frac{\partial C(x, R, \tau)}{\partial x} \Big|_{R=R_0} = 0, \quad (2.4.26)$$

где R_0 – радиус аппарата, H – высота аппарата.

Введем безразмерные переменные:

$$N = \frac{C}{C_{\text{ВХ}}}; \quad l = \frac{R}{R_0}; \quad z = \frac{x}{H}; \quad \tau_0 = \frac{H}{w}; \quad \Theta = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad E = \frac{D_x \tau_0}{H^2}. \quad (2.4.27)$$

Решение системы уравнений (2.4.21)–(2.4.26) с учетом (2.4.27) имеет вид:

$$N(z, l, \Theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\left(k_0 - \frac{1}{2E}\right) J_0(\chi_i l) e^{-\chi_i^2 \Theta}}{2k_0} \left[e^{\left(\frac{1}{2E} - k_0\right) z} + \frac{\left(k_0 + \frac{E}{2}\right) e^{\left(k_0 + \frac{1}{2E}\right) z}}{k_0 - \frac{E}{2}} \right], \quad (2.4.28)$$

где $J_0(\chi_i, l)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка; χ_i – ненулевые корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка; k_0 – корень уравнения:

$$e^k = \frac{\frac{1}{2E} + k}{\frac{1}{2E} - k}. \quad (2.4.29)$$

Уравнение (2.4.28) позволяет рассчитать функцию отклика на импульсное возмущение.

2.5. Кинетика химико–технологических процессов

2.5.1. Химическая кинетика

Важнейшими задачами химической кинетики является установление зависимости скорости химической реакции от различных факторов, например, концентрации реагентов, температуры, свойств среды и других факторов, а также выявление механизма химических превращений.

Важнейшей характеристикой химической кинетики является скорость химической реакции, которая определяется как изменение количества i -го реагента за единицу времени в единице объема реакционного пространства:

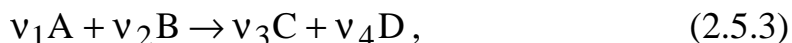
$$r_i = \pm \frac{dn_i}{Vd\tau}, \quad (2.5.1)$$

где dn_i – изменение количества i -го реагента (моль); V – объем реакционного пространства.

Если в закрытой системе протекание химической реакции не сопровождается изменением реакционного объема, то скорость определяют как изменение молярной концентрации в единицу времени:

$$r_i = \pm \frac{d(n_i/V)}{d\tau} = \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (2.5.2)$$

При взаимодействии нескольких веществ для расчета скорости реакции достаточно определить скорость реакции по одному из веществ, а изменение концентрации остальных веществ можно установить на основании стехиометрии реакции



для которой справедливо выражение:

$$r_i = -\frac{1}{v_1} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{v_2} \frac{dC_B}{d\tau} = -\frac{1}{v_3} \frac{dC_C}{d\tau} = -\frac{1}{v_4} \frac{dC_D}{d\tau}, \quad (2.5.4)$$

где $v_1...v_4$ – стехиометрические коэффициенты.

Число исходных частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов и др.), одновременно взаимодействующих друг с другом и подвергающихся химическому превращению в одном элементарном акте простой реакции, называют молекулярностью реакции.

Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3 (соответственно моно-, би-, тримолекулярные реакции).

Мономолекулярными называются реакции, в которых процесс протекает при столкновении одной молекулы:



Бимолекулярными называются реакции, в которых процесс протекает при столкновении двух частиц:



Тримолекулярными реакциями называются такие реакции, в которых процесс происходит в результате столкновения трех частиц в пространстве:



Элементарных химических актов с одновременным участием четырех и более молекул не бывает, т.к. вероятность одновременного столкновения четырех и более молекул ничтожно мала.

Скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам этих веществ в уравнении реакции. Это положение получило название закона действующих масс. Для реакции (2.5.3) выражение закона действующих масс имеет вид:

$$r = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (2.5.11)$$

где k – константа скорости реакции, C_A и C_B – концентрации реагентов А и В, n_A и n_B – порядки реакций по соответствующим реагентам А и В.

Уравнение (2.5.11) устанавливает зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов (продуктов) и называется кинетическим уравнением.

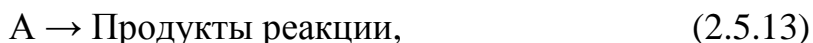
Сумма показателей

$$n = n_A + n_B \quad (2.5.12)$$

называется общим порядком реакции.

Для элементарных реакций порядок – целочисленная величина, совпадающая с молекулярностью; для сложных реакций, имеющих несколько стадий, порядок может быть дробным, а также отрицательным числом.

Рассмотрим простую мономолекулярную одностороннюю химическую реакцию вида:



протекающую в закрытой системе.

Уравнение скорости протекания химической реакции может быть записано в виде дифференциального уравнения первого порядка:

$$r_i = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A. \quad (2.5.14)$$

Чтобы упростить дальнейшие выкладки, опустим индекс «А» у величины C_A .

Разделим переменные в уравнении (2.5.14) и проинтегрируем полученное равенство. Получим

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^{\tau} d\tau, \quad (2.5.15)$$

отсюда

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k\tau, \quad (2.5.16)$$

где C_0 – начальная концентрация реагента А.

Потенцирование уравнения (2.5.16) позволяет получить уравнение, описывающее зависимость концентрации реагента А от времени в явном виде:

$$C = C_0 e^{-k\tau}. \quad (2.5.17)$$

Если ввести переменную $x = C_0 - C$, где x – концентрация вещества А, превратившаяся в продукты за время τ , то уравнение (2.5.14) запишется в форме:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(C_0 - x). \quad (2.5.18)$$

Интегрируя уравнение (2.5.18), можно найти зависимость x от τ :

$$\ln \frac{C_0 - x}{C_0} = -k\tau, \quad (2.5.19)$$

откуда

$$x = C_0 (1 - e^{-k\tau}). \quad (2.5.20)$$

Константу скорости химической реакции первого порядка можно выразить из уравнений (2.5.16) и (2.5.19). Получаем соответственно:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2.5.21)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}. \quad (2.5.22)$$

Механизм большинства технологических процессов включает в себя ряд простых реакций, протекающих с разными скоростями. Математическое описание сложных реакций можно найти в литературе [7].

В качестве примера на рис. 2.8 представлен расчет концентраций исходного вещества А, промежуточного В и конечного С продуктов последовательной мономолекулярной реакции:



Скорость указанной реакции описывается системой дифференциальных уравнений:

Исходные данные

Константы скорости реакции	$k_1 := 0.5$
	$k_2 := 0.3$
Концентрация исходного вещества А, моль/м ³	$C_{0A} := 1$
Время, с	$\tau := 0..10$

Решение

Концентрация исходного вещества А, моль/м³

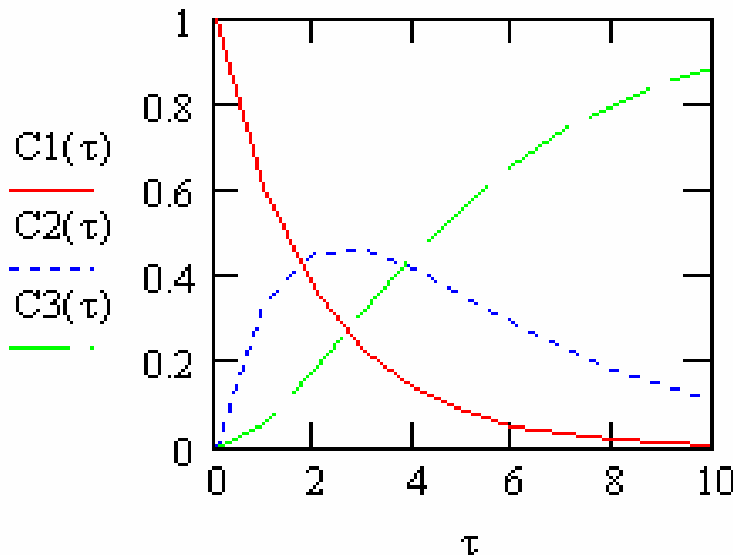
$$C1(\tau) := C_{0A} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau}$$

Концентрация промежуточного продукта В, моль/м³

$$C2(\tau) := \frac{C_{0A} \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau} \right)$$

Концентрация конечного продукта С, моль/м³

$$C3(\tau) := C_{0A} \cdot \left(1 - e^{-k_1 \cdot \tau} \right) - \frac{C_{0A} \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau} \right)$$



Зависимость изменения концентраций исходного А, промежуточного В и конечного С продуктов от времени

Рис. 2.8. Пример расчета последовательной реакции

$$\begin{cases} -\frac{dC_1}{d\tau} = k_1 C_1, \\ \frac{dC_2}{d\tau} = -k_1 C_1 - k_2 C_2, \\ \frac{dC_3}{d\tau} = k_2 C_2. \end{cases} \quad (2.5.24)$$

Начальные условия таковы:

$$C_1 = C_{0A}; \quad C_2 = C_3 = 0 \quad \text{при } \tau = 0. \quad (2.5.25)$$

Решение рассматриваемой задачи имеет вид:

$$C_1 = C_{0A} e^{-k_1 \tau}; \quad (2.5.26)$$

$$C_2 = \frac{k_1 C_{0A}}{k_1 - k_2} \left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right); \quad (2.5.27)$$

$$C_3 = C_{0A} \left(1 - e^{-k_1 \tau} \right) - \frac{k_1 C_{0A}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right). \quad (2.5.28)$$

2.5.2. Кинетика теплообменных процессов

Кинетика теплообменных процессов рассматривает вопросы о механизмах и скорости передачи энергии в форме теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Движущая сила процесса теплообмена – разность температур между двумя точками в пространстве. К теплообменным процессам относятся процессы нагревания, охлаждения, выпаривания, конденсации паров и др. Различают три механизма переноса теплоты: теплопроводность, конвекция и излучение.

Теплопроводность – процесс обмена тепловой энергией при непосредственном соприкосновении частиц тела вследствие упругих колебаний атомов, диффузии атомов, молекул, электронов.

Конвекция – перенос теплоты осуществляется вследствие перемещения макроскопических объемов газа и жидкости.

Вынужденная конвекция – перенос теплоты вследствие принудительного движения жидкости или газа.

Естественная конвекция (свободная) – перенос теплоты, обусловленный разностью плотностей в различных точках объема жидкости (газа), возникающей вследствие разности температур в этих точках.

Тепловое излучение – это процесс распространения энергии в виде электромагнитных волн.

При моделировании процесса теплообмена обычно рассматривают внутренний, внешний и сложный теплообмен.

Наиболее простая постановка задачи внутреннего теплообмена состоит в изучении пространственно–временного изменения температуры внутри твердого непрозрачного тела. Кинетика теплообмена, происходящего в сплошной среде в результате теплопроводности, описывается уравнением Фурье:

$$Q = -\lambda \frac{dt}{dn} F, \quad (2.5.29)$$

где Q – количество теплоты, передаваемое в единицу времени; λ – коэффициент теплопроводности; dt/dn – градиент температуры; F – площадь поперечного сечения тела, перпендикулярного направлению теплового потока.

При составлении теплового баланса для малого элемента объема изотропного неоднородного тела с учетом уравнения (2.4.29) может быть получено дифференциальное уравнение, описывающее нестационарное поле температуры внутри рассматриваемого тела:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} \rho c_p = \text{div}(\lambda \text{grad } t), \quad (2.5.30)$$

где ρ – плотность тела; c_p – теплоемкость тела.

В случае изотропного однородного тела, когда коэффициент теплопроводности может быть принят постоянным по всему объему, уравнение (2.5.30) примет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t, \quad (2.5.31)$$

где $a = \lambda / (\rho c_p)$ – коэффициент температуропроводности, ∇^2 – оператор Лапласа.

Уравнение (2.5.31) имеет множество решений. Для получения однозначного решения уравнения (2.5.31) необходимо выполнение следующих условий: геометрические условия – задаются форма и размеры твердого тела; физические условия – задаются физические свойства тела: коэффициент теплопроводности, теплоемкость, плотность и др.; начальные условия – устанавливают распределение температуры в теле в начальный момент времени при $\tau = 0$. Имеем

$$t(x, y, z, \tau) = t_0(x, y, z), \quad (2.5.32)$$

где x, y, z – координаты тела.

В простом случае принимают равномерное начальное распределение температуры в объеме частицы:

$$t|_{\tau=0} = t_0; \quad (2.5.33)$$

Граничные условия – отражают условия теплового взаимодействия на границе между рассматриваемым телом и окружающей его средой.

Граничные условия имеют четыре основных вида (рода).

Граничные условия первого рода характеризуют температуру на поверхности тела как функцию координат и времени:

$$t|_{\Gamma_p} = t(x, y, z, \tau), \quad (2.5.34)$$

где $t|_{\Gamma_p}$ – температура на внешней границе частицы.

Простейший случай граничных условий первого рода задает постоянство температуры на поверхности тела в любой момент времени (условие Дирихли):

$$t|_{\text{гр}} = t_0 = \text{const} . \quad (2.5.35)$$

Граничные условия второго рода задают на поверхности тела плотность теплового потока в виде функции координат и времени:

$$q_{\text{гр}} = q(x, y, z, \tau) \quad (2.5.36)$$

или

$$-\lambda \left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial n} \right|_{\text{гр}} = q_{\text{гр}} . \quad (2.5.37)$$

Частный случай условия Неймана – условие тепловой изоляции:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial n} \right)_{\text{гр}} = 0, \quad (2.5.38)$$

где n – внешняя нормаль к поверхности тела.

Граничные условия третьего рода характеризуются законом теплообмена между телом и рабочей средой (условие Ньютона):

$$-\lambda \left. \frac{\partial t}{\partial n} \right|_{\text{гр}} = \alpha (t_{\text{гр}} - t_c), \quad (2.5.39)$$

где t_c и $t_{\text{гр}}$ – температура среды и поверхности тела.

При $\alpha \rightarrow 0$ граничное условие третьего рода переходит в граничное условие второго рода.

При $\alpha \rightarrow 0$ и $\lambda \rightarrow 0$ получаем граничное условие первого рода, т.е.

$$t|_{\text{гр}} - t_c = \lim_{\frac{\alpha}{\lambda} \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\frac{\alpha}{\lambda}} \left(\frac{\partial t}{\partial n} \right)_{\text{гр}} \right] = 0. \quad (2.5.40)$$

Откуда

$$t_{\text{гр}} = t_c. \quad (2.5.41)$$

Граничные условия четвертого рода (условия сопряжения) задаются в месте контакта двух тел, предполагая равенство температур поверхностей двух тел и тепловых потоков:

$$t_1(R_1, \tau) = t_2(R_1, \tau), \quad (2.5.42)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1(R_1, \tau)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial t_2(R_1, \tau)}{\partial x}, \quad (2.5.43)$$

где $t_1(R_1, \tau)$ и $t_2(R_1, \tau)$ – температуры на поверхности первого и второго тела, соответственно.

Уравнение (2.5.31) может быть упрощено. Обычно рассматривают одномерное дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности для изотропных тел одной из трех классических форм:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{A}{x} \frac{\partial t}{\partial x} \right). \quad (2.5.44)$$

Для тел плоской формы $A=0$, для протяженных тел цилиндрической формы $A=1$ и для шара $A=2$.

В качестве примера приведем решение уравнения нестационарной теплопроводности, полученное методом разделения переменных при равномерном распределении температуры в теле, имеющем форму одномерной пластины толщиной $2R$:

$$\frac{t(x, \tau) - t_c}{t_0 - t_c} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a\tau}{R^2}\right), \quad (2.5.45)$$

где t_0 – начальная температура тела; t_c – температура стенки тела, $\mu_n = \pi(2n-1)/2$.

Среднее значение температуры в теле определяется почленным интегрированием распределения (2.5.45) по толщине пластины в диапазоне от $x=0$ до $x=R$:

$$\frac{\bar{t}(\tau) - t_c}{t_0 - t_c} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a\tau}{R^2}\right). \quad (2.5.46)$$

Иллюстрация решений (2.5.45) и (2.5.46) приведена на рис. 2.9.

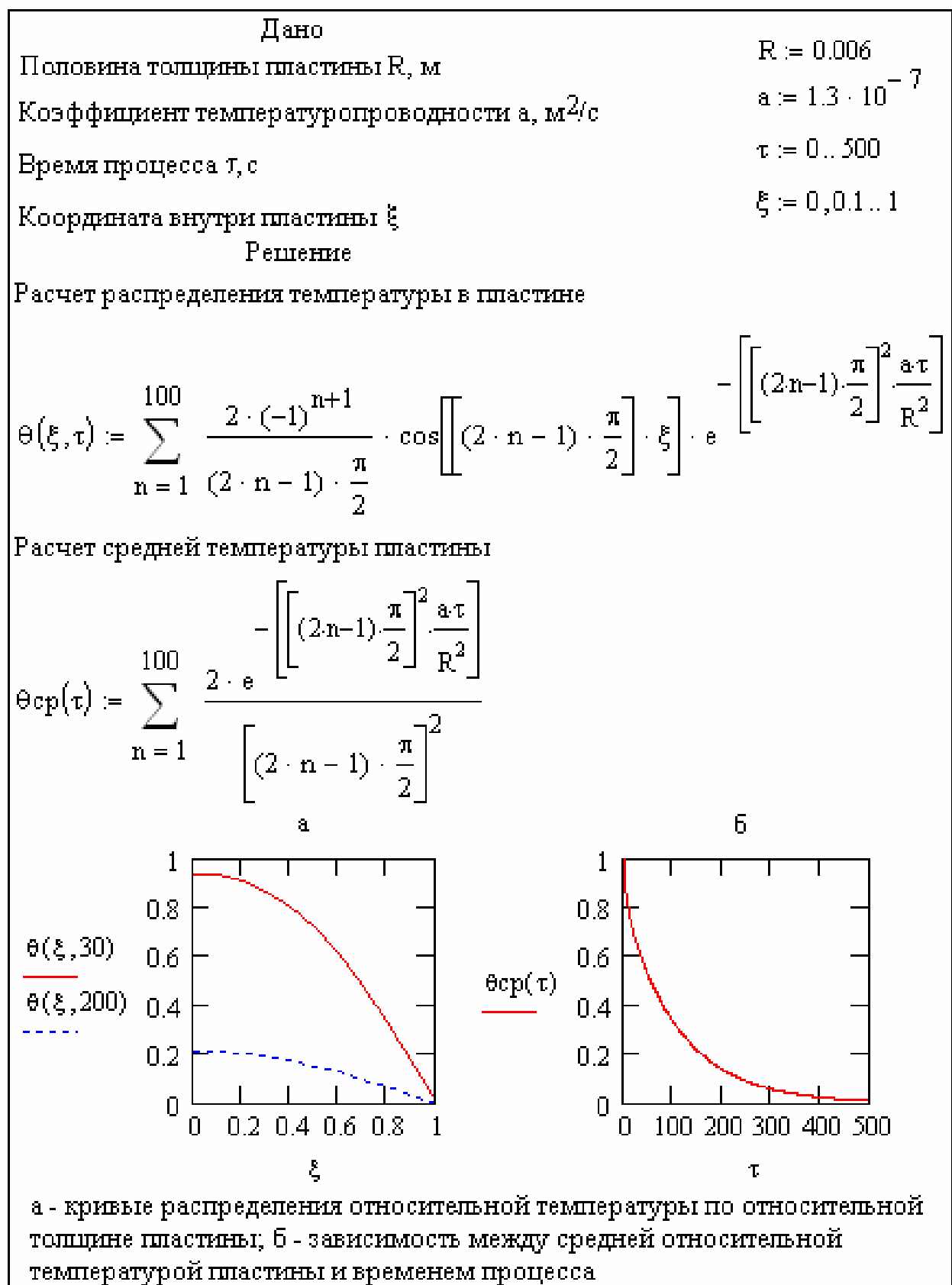


Рис. 2.9. Пример расчета процесса охлаждения пластины

При установившемся процессе передачи теплоты через плоскую стенку уравнение теплопроводности примет вид:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0. \quad (2.5.47)$$

Граничные условия к уравнению (3.5.47) запишем так:

$$t|_{x=0} = t_{ст1}, \quad (2.5.48)$$

$$t|_{x=\delta} = t_{ст2}. \quad (2.5.49)$$

Интегрирование уравнения (2.5.47) с условиями (2.5.48) и (2.5.49) приводит к функции:

$$t(x) = t_{ст1} - \frac{t_{ст1} - t_{ст2}}{\delta} x. \quad (2.5.50)$$

На рис. 2.10 приведен пример расчета стационарного процесса передачи теплоты через плоскую стенку в системе Mathcad с помощью блока given и функции odesolve.

К задачам внешнего теплообмена относятся задачи переноса теплоты излучением и конвекцией из внешней среды к поверхности тела или в обратном направлении.

Кинетика лучистого теплообмена определяется интенсивностью излучения и относительным расположением тел. Количество теплоты, передаваемое посредством излучения в единицу времени от более нагретого тела к менее нагретому телу, определяется уравнением:

$$Q_{л} = C_{1-2} F \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \phi_{1-2}, \quad (2.5.51)$$

где C_{1-2} – коэффициент взаимного излучения; $Q_{л}$ – количество теплоты, передаваемое лучеиспусканием в единицу времени; F – площадь поверхности излучения; T_1 – температура поверхности более нагретого тела; T_2 – температура поверхности менее нагретого тела; ϕ_{1-2} – средний угловой коэффициент.

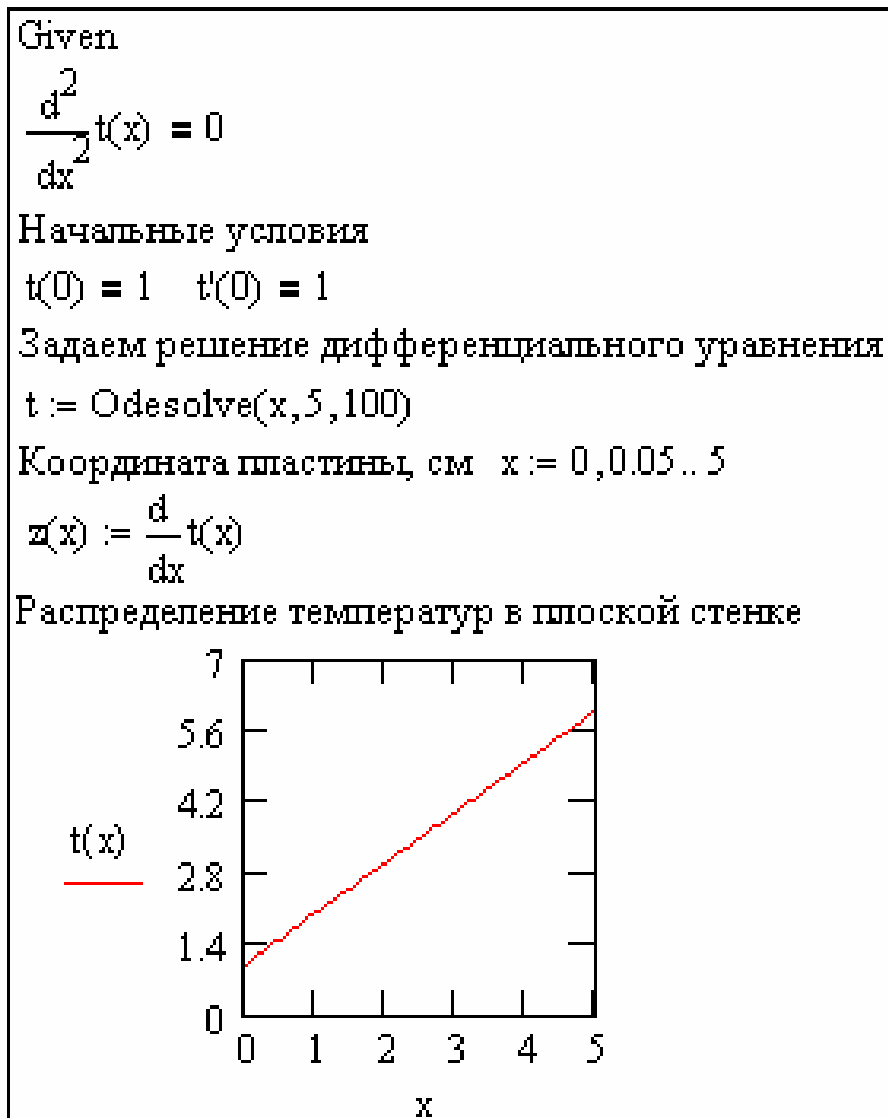


Рис. 2.10. Пример расчета процесса передачи теплоты через плоскую стенку

Кинетика конвективного теплообмена описывается законом охлаждения Ньютона:

$$Q = \alpha F \Delta t, \quad (2.5.52)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; Δt – разность температур жидкости в её объеме и на поверхности стенки.

Кинетика теплообмена между двумя теплоносителями, разделенными стенкой, описывается уравнением теплопередачи:

$$Q = KF \Delta t_{cp}, \quad (2.5.53)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Δt_{cp} – средняя разность температур между теплоносителями.

Сложный теплообмен – это процесс переноса теплоты, в котором принимают участие все виды теплообмена – теплопроводность, конвекция и излучение.

Плотность теплового потока при сложной теплоотдаче равна:

$$q = q_k + q_l = \alpha_k(T_{cp} - T_{ct}) + \alpha_l(T_{cp} - T_{ct}) = \alpha_{общ}(T_{cp} - T_{ct}), \quad (2.5.54)$$

где q_k и q_l – плотность тепловых потоков, переносимых путем конвекции и излучения; α_k – конвективная составляющая коэффициента теплоотдачи; q_l – лучистая составляющая коэффициента теплоотдачи; $q_{общ}$ – суммарный коэффициент теплоотдачи.

В движущейся среде перенос теплоты может осуществляться совместно конвекцией и теплопроводностью. С учетом этого при выводе уравнения теплового баланса для небольшого элемента движущейся среды может быть получено дифференциальное уравнение конвективного теплообмена (уравнение Фурье-Киргофа):

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} \rho c_p = \text{div}(\lambda \text{grad} t) - \text{div}(\mathbf{\dot{w}} \rho c_p t), \quad (2.5.55)$$

где $\mathbf{\dot{w}}$ – вектор скорости жидкости.

В такой общей постановке задача о распределении температуры в движущемся потоке вязкой среды аналитическими методами не решается. Теоретическое рассмотрение данной задачи возможно только в предельно упрощенных случаях.

2.5.3. Кинетика массообменных процессов

Кинетика массообмена изучает закономерности механизма и скорости переноса вещества из одной фазы в другую в бинарных или многокомпонентных системах. К массообменным относятся следующие

процессы: перегонка, ректификация, экстракция, абсорбция, адсорбция, сушка, кристаллизация, обжиг и др.

Разработку математического описания кинетики массообмена между фазами целесообразно осуществлять, основываясь на представлениях общей теории гетерогенных процессов. Особенность таких процессов состоит в том, что они являются многостадийными. Например, растворение твердого вещества в жидкости состоит из двух стадий: 1) разрушение кристаллической решетки на поверхности твердой фазы; 2) перенос растворенного вещества от поверхности кристалла в глубь раствора.

Процесс кристаллизации из раствора включает две стадии: 1) переход кристаллизующегося вещества из основного потока растворителя к наружной поверхности кристалла; 2) присоединение молекул вещества к кристаллической решетке.

В процессе экстрагирования вещества из пористой структуры твердого тела выделяют три стадии: 1) растворения извлекаемого компонента в растворителе; 2) диффузия целевого компонента в пористом твердом теле из внутренних зон к его наружной поверхности; 3) переноса извлекаемого компонента от наружной поверхности в основную массу жидкости.

Процесс термической сушки влажного материала состоит из трех стадий: 1) диффузии влаги из внутренних зон капиллярно–пористого материала к его наружной поверхности; 2) испарения влаги в поверхностном слое жидкости; 3) отвода образовавшихся паров от наружной поверхности материала в поток сушильного агента. Параллельно с транспортом жидкости и парообразной влаги при термической сушке происходит перенос теплоты.

В процессе адсорбции выделяют три стадии: 1) перенос сорбируемых молекул из потока газа через пограничный слой к поверхности частицы; 2) диффузия сорбируемых молекул внутри пористой структуры адсорбента от наружной поверхности к её внутренним зонам; 3) собственно адсорбция

молекул адсорбтива к активным центрам на поверхности внутренних пор поглотителя.

Наконец, гетерогенно–каталитический процесс включает пять стадий: 1) диффузия реагирующего вещества из основной массы к поверхности твердого катализатора; 2) адсорбция исходных веществ реакции; 3) химическое превращение на поверхности катализатора; 4) десорбция продуктов реакции; 5) диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора в основную массу.

Из приведенных примеров видно, что массообменные процессы в системе с твердой фазой обычно включают перенос вещества между поверхностью тела и окружающей средой (внешний массоперенос) и перенос вещества внутри твердой фазы (внутренний массоперенос). В некоторых технологических процессах массообмен сопровождается химическими превращениями и переносом теплоты.

При кинетическом исследовании на основании предполагаемого механизма составляют систему дифференциальных уравнений, включающую уравнения каждой из “элементарных” стадий. Полнота математического описания зависит от количества учитываемых факторов, степени изученности как отдельных стадий, так и всего процесса в целом.

Внутренний массоперенос в твердом теле происходит вследствие теплового движения атомов или молекул. Направление и интенсивность диффузии определяются градиентом химического потенциала. Диффузионный поток массы i -го вещества в изотропной среде описывается уравнением:

$$\dot{j}_i = -\bar{C}_i K_i \text{grad} \bar{\mu}_i, \quad (2.5.56)$$

где \bar{C}_i – концентрация целевого компонента в среде; μ_i – химический потенциал; K_i – кинетический коэффициент, характеризующий подвижность диффундирующего вещества в диффузионной среде; $\text{grad} \bar{\mu}_i$ – градиент химического потенциала.

Известно, что химический потенциал компонента в ионообменной смоле определяется формулой:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + \bar{p}_i \bar{V}_i, \quad (2.5.57)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал; \bar{p}_i – парциальное давление; \bar{V}_i – парциальный мольный объем; T – температура; a_i – активность вещества.

Активность вещества связана с концентрацией следующей формулой:

$$a_i = f_i \bar{C}_i, \quad (2.5.58)$$

где f_i – коэффициент активности иона.

Перепишем уравнение (2.5.56) с учетом соотношений (2.5.57) и (2.5.58):

$$\mathbf{j}_i = -\bar{D}_i^0 \left(\text{grad} \bar{C}_i + \bar{C}_i \text{grad} \ln f_i + \frac{\bar{C}_i \bar{V}_i}{RT} \text{grad} \bar{p} \right) \quad (2.5.59)$$

где \bar{D}_i^0 – коэффициент самодиффузии, определяемый из второго соотношения Эйнштейна:

$$\bar{D}_i^0 = K_i RT. \quad (2.5.60)$$

Кинетическое уравнение (2.5.61) решается совместно с уравнением материального баланса:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -\text{div} \mathbf{j}_i, \quad (2.5.61)$$

где $\text{div} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ – дивергенция.

Применение для расчетов системы уравнений (2.5.59) и (2.5.61) связано с необходимостью определения в твердой фазе коэффициента активности и парциального давления. В связи с отсутствием экспериментальных методов определения данных параметров, на практике о потоке обычно судят по градиенту концентраций:

$$\mathbf{j}_i = -\bar{D}_{\text{эф} i} \text{grad} \bar{C}_i, \quad (2.5.62)$$

где $\bar{D}_{\text{эф}}$ – коэффициент внутренней диффузии.

Уравнение (2.5.62) является записью первого закона Фика.

Баланс массы внутри твердого тела с использованием соотношения (2.5.62) приводит к следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \tau} + \text{div}(-\bar{D}_{\text{эф}} \text{grad} \bar{C}_i) = 0. \quad (2.5.63)$$

Для ряда простых случаев, когда $\bar{D}_{\text{эф}}$ можно считать неизменным, уравнение (2.5.63) становится линейным:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \tau} = \bar{D}_{\text{эф}} \nabla^2 \bar{C}_i. \quad (2.5.64)$$

Решение дифференциального уравнения (2.5.64) второго порядка возможно при наличии необходимого количества начальных и граничных условий по аналогии с дифференциальным уравнением теплопроводности (2.5.31).

При разработке математического описания внешнего массопереноса необходимо учитывать как диффузионный, так и конвективный перенос вещества. Выражение для общего потока i -го компонента имеет вид:

$$\dot{\mathbf{j}}_i = \dot{\mathbf{j}}_{\text{Mi}} + \dot{\mathbf{j}}_{\text{Ti}} = -D \text{grad} C_i + \mathbf{v}_\text{л} C_i, \quad (2.5.65)$$

где $\mathbf{v}_\text{л}$ – скорость потока жидкости в нормальном к поверхности частицы направлении.

Слагаемое $\dot{\mathbf{j}}_{\text{Mi}}$ правой части уравнения (2.5.65) характеризует перенос вещества через пограничный слой за счет молекулярной диффузии. Второе слагаемое $\dot{\mathbf{j}}_{\text{Ti}}$ определяет перенос массы за счет конвекции. В связи с трудностью определения локальной скорости $v_\text{л}$ часто второе слагаемое записывают в виде уравнения выбранной гидродинамической модели. В качестве примера приведем закон Фика для турбулентной диффузии:

$$\dot{j}_{Ti} = -D_{Ti} \text{grad} C_i, \quad (2.5.66)$$

где D_{Ti} – коэффициент турбулентной диффузии для i -го компонента.

Однако это не приводит к существенному упрощению задачи, т.к. в настоящее время не представляется возможным строго определить границу между диффузионной и конвективной составляющими и найти в отдельности коэффициенты D_{Mi}^0 и D_{Ti} .

В условиях малых скоростей движения жидкой фазы и низкой концентрации раствора слагаемое \dot{j}_{Ti} в уравнении (2.5.66) стремится к нулю, и постановка задачи сводится к известной задаче о массообмене между потоком жидкости и телом с неподвижной оболочкой. Важным параметром данной модели является толщина диффузионного пограничного слоя. Её значение может быть определено по формулам, представленным в работах [1,8,9].

В расчетах массообменных процессов обычно интенсивность внешнего массопереноса характеризуется коэффициентом массоотдачи β , который входит в уравнение массоотдачи:

$$j_{гр} = \beta(C - C_{гр}), \quad (2.5.67)$$

где $j_{гр}$ – поток поглощаемого иона, подводимый со стороны жидкости к поверхности твердой частицы; C – концентрация поглощаемого иона во внешнем потоке; $C_{гр}$ – концентрация поглощаемого иона в растворе на поверхности частицы.

С учетом того, что поток $j_{гр}$, поступающий к поверхности раздела фаз, отводится в глубь частицы путем молекулярной диффузии, имеет место равенство:

$$\bar{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial n} \Big|_{гр} = \beta(C - \bar{C}_{гр}), \quad (2.5.68)$$

где n – расстояние в направлении нормали к поверхности.

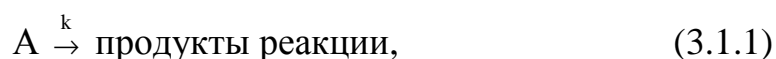
Уравнение (2.5.68) входит в качестве граничного условия при постановке смешанно–диффузионной краевой задачи.

Дальнейшее упрощение задачи может быть осуществлено в двух направлениях. Во-первых, для развитого турбулентного потока жидкости, когда коэффициент молекулярной диффузии в растворе D_1 во много раз больше соответствующего его значения в частице твердой фазы \bar{D}_1 , внешним массопереносом можно пренебречь, и процесс описывается уравнениями чисто внутридиффузионной кинетики (2.5.64). При использовании приближения о том, что лимитирующей скоростью массообмена между фазами является внешняя диффузия, формулировка математического описания принимает другой предельный случай.

Глава 3. Моделирование и расчет аппаратов химических производств

3.1. Емкостной реактор проточного типа

В проточном реакторе рабочим объемом V с механическим перемешивающим устройством (рис. 3.1) протекает односторонняя мономолекулярная химическая реакция первого порядка



где k – константа скорости реакции.

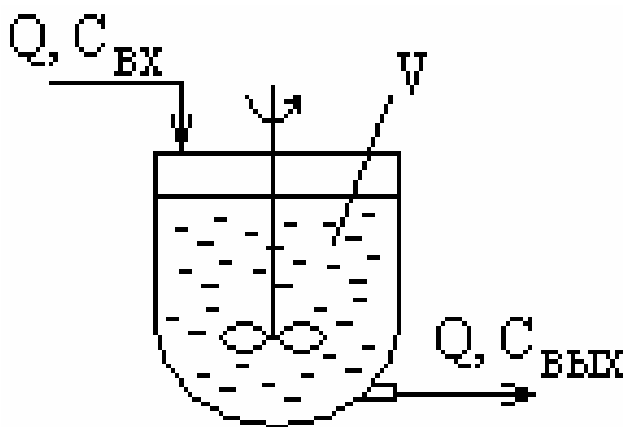


Рис. 3.1. Схема работы реактора

В реактор поступает вещество A с объемной скоростью Q и концентрацией $C_{вх}$. В начальный момент времени концентрация вещества A равна $C_{вх}$. Полагаем, что структура потока в реакторе соответствует режиму идеального смешения. Дифференциальная функция отклика, характеризующая гидродинамическую обстановку в реакторе, имеет вид:

$$f(\tau) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}, \quad (3.1.2)$$

где τ_0 – среднее время пребывания.

Скорость протекания химической реакции определяется уравнением:

$$\frac{dC}{d\tau} = -kC. \quad (3.1.3)$$

Начальное условие к уравнению (3.1.3) таково:

$$C|_{\tau=0} = C_{\text{ВХ}}. \quad (3.1.4)$$

Решение уравнения (3.1.3) с условием (3.1.4) имеет вид:

$$C(\tau) = C_{\text{ВХ}} e^{-k\tau}. \quad (3.1.5)$$

Для определения средней концентрации вещества А в выходящем из реактора потоке воспользуемся уравнением:

$$C_{\text{ВЫХ}} = \int_0^{\infty} f(\tau) C(\tau) d\tau, \quad (3.1.6)$$

где $f(\tau)$ – функция, характеризующая структуру потока; $C(\tau)$ – решение уравнения кинетики.

Подставим (3.1.2) и (3.1.5) в уравнение (3.1.6). Получаем:

$$\begin{aligned} C_{\text{ВЫХ}} &= \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} C_{\text{ВХ}} e^{-k\tau} d\tau = \frac{C_{\text{ВХ}}}{\tau_0} \int_0^{\infty} e^{-\tau \left(\frac{1}{\tau_0} + k \right)} d\tau = \\ &= \frac{C_{\text{ВХ}}}{\tau_0} \lim_{b \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k} e^{-\tau \left(\frac{1}{\tau_0} + k \right)} \right]_0^b = \frac{C_{\text{ВХ}}}{1 + k\tau_0}. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Уравнение (3.1.6) позволяет найти концентрацию компонента в выходящем из реактора потоке. Иллюстрация решения уравнения (3.1.6) в системе Mathcad приведена на рис. 3.2.

Дано

Константа скорости реакции $k := 0.02$
 Количество измерений $i := 16$

	$\left(\begin{array}{c} 10 \\ 50 \\ 90 \\ 130 \\ 170 \\ 210 \\ 250 \\ 290 \\ 330 \\ 370 \\ 410 \\ 450 \\ 490 \\ 530 \\ 570 \\ 600 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} 5.1 \\ 3.0 \\ 2.1 \\ 1.7 \\ 1.5 \\ 1.1 \\ 0.9 \\ 0.8 \\ 0.7 \\ 0.6 \\ 0.5 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ 0.1 \\ 0.05 \\ 0.01 \end{array} \right)$
Время процесса τ, c $\tau :=$	Изменение концентрации трассера на выходе из аппарата C , усл.ед	$C :=$

Решение

Среднее время пребывания $\tau_{ср}, c$

$$\tau_{ср} := \frac{\sum_{i=0}^{i-1} \tau_i \cdot C_i}{\sum_{i=0}^{i-1} C_i} \quad \tau_{ср} = 137.393$$

Расчет средней безразмерной концентрации вещества A
на выходе из реактора

$$N := \frac{1}{1 + k \cdot \tau_{ср}} \quad N = 0.267$$

Рис. 3.2. Пример расчета емкостного реактора проточного типа

3.2. Реактор колонного типа

В стационарно работающем реакторе колонного типа (рис. 3.3) высотой H протекает химическая реакция первого порядка. Полагаем также, что структура потока в реакторе описывается однопараметрической диффузионной моделью.

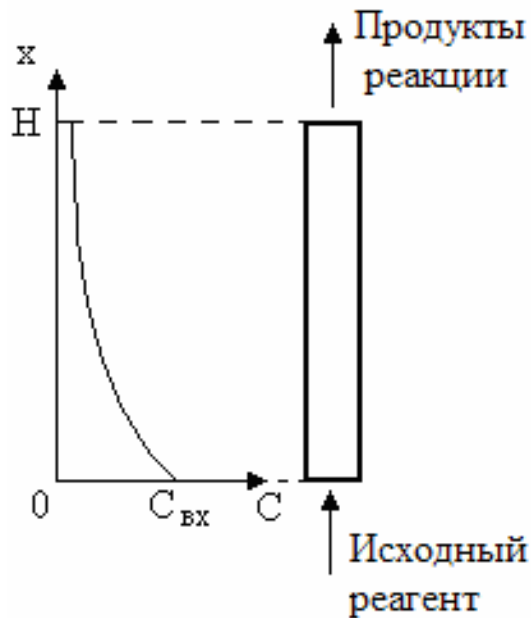


Рис. 3.3. Схема движения потока и профиль изменения концентрации реагента в реакторе колонного типа

Примем, что направление движения потока в реакторе совпадает с направлением продольной координаты $0x$, и запишем уравнение, описывающее процесс изменения концентрации реагента по высоте аппарата:

$$-w \frac{dC}{dx} + D_x \frac{d^2C}{dx^2} - kC = 0, \quad (3.2.1)$$

где w – скорость потока, D_x – коэффициент продольного перемешивания.

Для решения дифференциального уравнения (3.2.1) используем граничные условия:

$$C|_{x=0} = C_{\text{BX}}; \quad (3.2.2)$$

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=H} = 0. \quad (3.2.3)$$

Введем безразмерные переменные:

$$N = \frac{C}{C_{\text{BX}}}; \quad z = \frac{x}{H}; \quad E = \frac{kH\text{Pe}}{w}; \quad \text{Pe} = \frac{wH}{D_x}. \quad (3.2.4)$$

В новых переменных система уравнений (3.2.1)-(3.2.3) запишется так:

$$\frac{d^2 N}{dz^2} - \text{Pe} \frac{dN}{dz} - EN = 0; \quad (3.2.5)$$

$$N|_{z=0} = 1; \quad (3.2.6)$$

$$\left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=1} = 0. \quad (3.2.7)$$

Характеристическое уравнение для (3.2.5) имеет вид:

$$r^2 - \text{Pe} r - E = 0. \quad (3.2.8)$$

Его решение есть:

$$r_{1,2} = \frac{\text{Pe}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\text{Pe}}{2}\right)^2 + E}. \quad (3.2.10)$$

Общее решение уравнения (3.2.5) имеет вид:

$$N = A_1 e^{r_1 z} + A_2 e^{r_2 z}. \quad (3.2.8)$$

Константы A_1 и A_2 найдем, используя граничные условия.

Подстановка $z=0$ и $N=1$ в (3.2.8) дает;

$$1 = A_1 + A_2. \quad (3.2.11)$$

Дифференцируем уравнение (3.2.8):

$$\frac{dN}{dz} = r_1 A_1 e^{r_1 z} + r_2 A_2 e^{r_2 z}. \quad (3.2.12)$$

Так как $\frac{dN}{dz} = 0$ при $z=1$, то:

$$r_1 A_1 e^{r_1} + r_2 A_2 e^{r_2} = 0. \quad (3.2.13)$$

Из (3.2.11) и (3.2.13) находим:

$$A_1 = -\frac{r_2 e^{r_2}}{r_1 e^{r_1} - r_2 e^{r_2}}; \quad (3.2.14)$$

$$A_2 = \frac{r_1 e^{r_1}}{r_1 e^{r_1} - r_2 e^{r_2}}. \quad (3.2.15)$$

Подставляя значения A_1 и A_2 в уравнение (3.2.8), получаем искомое решение задачи, которое запишем в прежних переменных:

$$\frac{C(x)}{C_{\text{вх}}} = \frac{1}{r_1 e^{r_1} - r_2 e^{r_2}} \left(r_1 e^{r_1 + r_2 \frac{x}{H}} - r_2 e^{r_2 + r_1 \frac{x}{H}} \right). \quad (3.2.15)$$

На рис. 3.4 представлен пример расчета искомой кривой изменения безразмерной концентрации вещества по высоте аппарата, выполненный в системе Mathcad.

Дано	
Объемный расход компонента Q , $\text{м}^3/\text{с}$	$Q := 1 \cdot 10^{-4}$
Концентрация исходного вещества C , $\text{моль}/\text{м}^3$	$C := 1$
Высота аппарата H , м	$H := 1$
Диаметр аппарата D_a , м	$D_a := 0.3$
Коэффициент продольного перемешивания D_x , $\text{м}^2/\text{с}$	$D_x := 0.02$
Константы скорости реакции k , $1/\text{с}$	$k := 0.5$
Координата z , x	$x := 0, 0.1 \dots 1$

Рис. 3.4. Пример расчета реактора колонного типа

Решение

Скорость потока, м/с

$$w := \frac{4Q}{\pi \cdot Da^2} \quad w = 1.415 \times 10^{-3}$$

Число Пекле

$$Pe := \frac{w \cdot H}{Dx} \quad Pe = 0.071$$

Коэффициенты

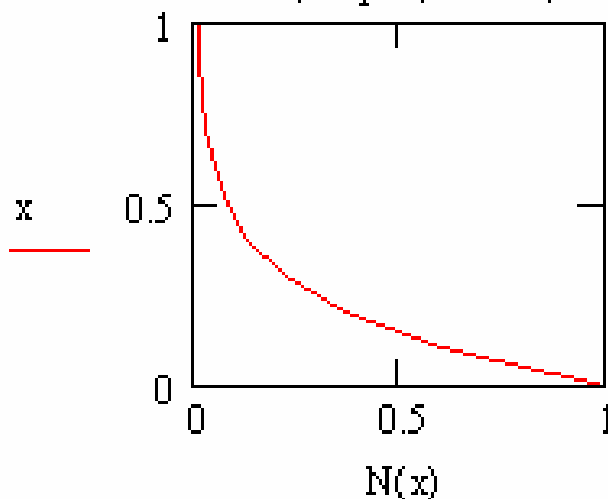
$$r1 := \frac{Pe}{2} + \sqrt{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 + \frac{k \cdot H \cdot Pe}{w}} \quad r2 := \frac{Pe}{2} - \sqrt{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 + \frac{k \cdot H \cdot Pe}{w}}$$

$$r1 = 5.035 \quad r2 = -4.965$$

Функция распределения концентрации вещества

$$N(x) := \frac{r1 \cdot e^{-\frac{r1+r2}{H} \cdot x} - r2 \cdot e^{-\frac{r2+r1}{H} \cdot x}}{r1 \cdot e^{-r1} - r2 \cdot e^{-r2}}$$

Кривая изменения концентрации вещества по высоте аппарата



3.3. Кожухотрубчатый подогреватель

В горизонтальный одноходовый кожухотрубчатый теплообменник (рис. 3.5) проходит непрерывный процесс нагревания органической жидкости водяным паром.

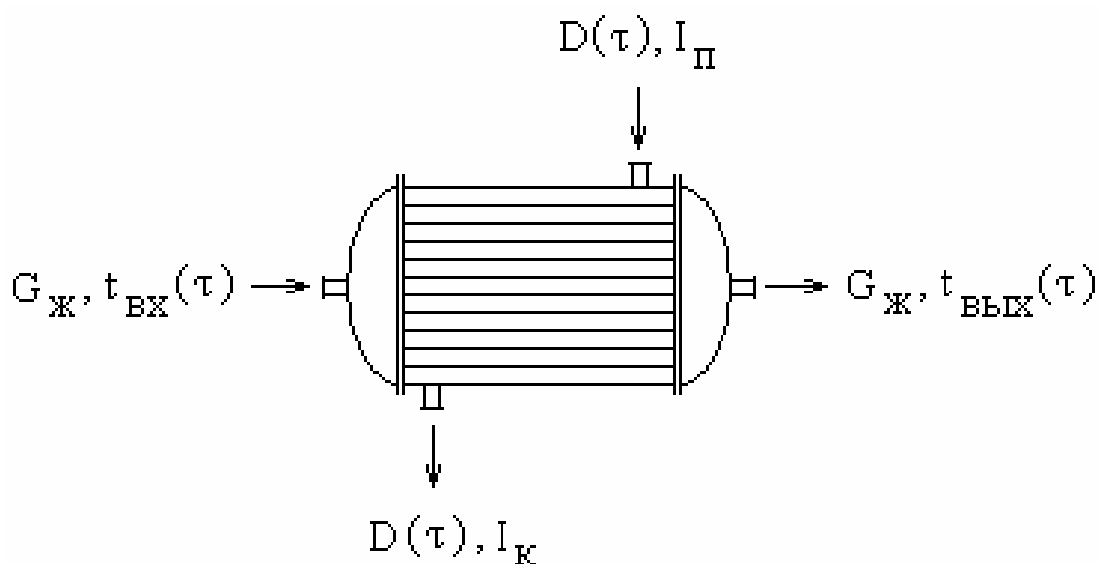


Рис. 3.5. Схема движения фаз в подогревателе

Обозначим через $D(\tau)$ – массовый расход водяного пара на входе в подогреватель, $G_{ж}$ – массовый расход жидкости в подогревателе, $c_{ж}$ – средняя удельная теплоемкость жидкости, $I_{п}$ и $I_{к}$ – энтальпии пара и конденсата, $t_{вх}(\tau)$ и $t_{вых}(\tau)$ – температуры жидкости на входе в подогреватель и на выходе из него.

При постановке математической модели процесса теплообмена в теплообменнике используем следующие допущения: жидкость в трубном пространстве движется в режиме идеального вытеснения; температура жидкости на входе в теплообменник изменяется во времени; высота уровня конденсата в теплообменнике является незначительной; давление пара изменяется незначительно, что позволяет считать температуру пара в любой точке аппарата одинаковой.

Уравнение теплового баланса подогревателя без учета потерь теплоты в окружающую среду имеет вид:

$$D(\tau)(I_{\Pi} - I_{\kappa}) = G_{\text{ж}}c_{\text{ж}}[t_{\text{вых}}(\tau) - t_{\text{вх}}(\tau)]. \quad (3.3.1)$$

Учитывая принятые допущения, можно из математической модели исключить уравнение для профиля температур водяного пара, т.к. его температура является величиной известной. Уравнение для профиля температур жидкости в трубах теплообменника имеет следующий вид:

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = -w \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} + R[t_{\Pi} - t(x, \tau)]. \quad (3.3.2)$$

К уравнению (3.3.2) необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$t(x, \tau)|_{\tau=0} = t_{\Pi}; \quad (3.3.3)$$

$$t(x, \tau)|_{x=0} = t_{\text{вх}}(\tau). \quad (3.3.4)$$

Здесь $R = \frac{K\Pi}{Sc_{\text{ж}}\rho_{\text{ж}}}$, t_{Π} – температура пара; w – скорость движения жидкости в трубе теплообменника; K – коэффициент теплопередачи; Π – периметр трубы теплообменника, вычисленный по среднему диаметру; S – площадь поперечного сечения трубы.

Введем новые переменные:

$$T = t_{\Pi} - t; \quad \Theta = \tau R; \quad z = \frac{xR}{w}. \quad (3.2.5)$$

В новых переменных система уравнений (3.3.2) – (3.3.4) примет вид:

$$\frac{\partial T(z, \Theta)}{\partial z} + \frac{\partial T(z, \Theta)}{\partial \Theta} + T(z, \Theta) = 0; \quad (3.3.6)$$

$$T(z, \Theta)|_{\Theta=0} = 0; \quad (3.3.7)$$

$$T(z, \theta)|_{z=0} = T_{\text{вх}}(\theta). \quad (3.3.8)$$

Применим к уравнению (3.3.6) преобразование Лапласа по θ , т.е. перейдем от $T(z, \theta)$ и $T_{\text{вх}}(\theta)$ к их изображениям $T_L(z, s)$ и $T_L \text{ вх}(s)$ [10]. Получаем:

$$\frac{dT_L(z, \theta)}{dz} + sT_L(z, s) + T_L(z, s) = 0. \quad (3.3.9)$$

Уравнение (3.3.9) не содержит произвольной постоянной по s и поэтому представляет собой простое дифференциальное уравнение с параметром s . Его общее решение имеет вид:

$$T_L(z, s) = C e^{-(s+1)z}, \quad (3.3.10)$$

где C – постоянная, определяемая из граничного условия.

Применим преобразование Лапласа к граничному условию (3.3.8):

$$T_L(z, s)|_{z=0} = T_{L \text{ вх}}(s). \quad (3.3.11)$$

Воспользуемся условием (3.3.11):

$$T_L(z, s)|_{z=0} = C e^{-(s+1)z}|_{z=0} = T_{L \text{ вх}}(s). \quad (3.3.12)$$

Получаем

$$C = T_{L \text{ вх}}(s). \quad (3.3.13)$$

Таким образом, решение уравнения (3.3.10) с граничным условием (3.3.11) имеет вид:

$$T_L(z, s) = T_{L \text{ вх}}(s) e^{-(s+1)z}. \quad (3.3.14)$$

Выполним обратное преобразование Лапласа и возвратимся к прежним переменным:

$$t(x, \tau) = t_{\Pi} - e^{-\frac{xK\Pi}{wSc_{ж}\rho_{ж}}} \left[t_{\Pi} - t_{\text{ВХ}} \left(\tau - \frac{x}{w} \right) \right]. \quad (3.3.15)$$

Из решения (3.3.15) следует, что значение искомой функции $t(x, \tau)$ находится путем сдвига входной функции по времени и её умножения на коэффициент $e^{-\frac{xK\Pi}{wSc_{ж}\rho_{ж}}}$.

Рассмотрим случай, когда температура нагреваемой жидкости на входе в аппарат не изменяется во времени. В этом случае уравнение для расчета профиля температур жидкости может быть получено в следующем виде:

$$\frac{t(x, \tau)}{t_{\text{ВХ}}} = e^{-\frac{xK\Pi}{wSc_{ж}\rho_{ж}}}. \quad (3.3.16)$$

На рис. 3.6 приведен пример расчета горизонтального кожухотрубчатого подогревателя для нагревания органической жидкости насыщенным водяным паром, выполненный в системе Mathcad.

Исходные данные	
Производительность теплообменника по органической жидкости V , кг/с	$V := 7$
Температура органической жидкости на выходе из аппарата $t_{\text{ВХ}}$, °C	$t_{\text{ВХ}} := 80$
Плотность органической жидкости ρ , кг/м ³	$\rho := 820$
Удельная теплоемкость органической жидкости c , Дж/(кг К)	$c := 1700$
Коэффициент теплопередачи K , Вт/(м ² К)	$K := 160$
Диаметр кожуха D_a , м	$D_a := 0.8$
Длина труб L , м	$L := 3$

Рис. 3.6. Пример расчета кожухотрубчатого подогревателя

Количество труб в трубной решетке n	$n := 465$
Наружный диаметр трубы d_H , м	$d_H := 0.025$
Толщина стенки трубы s , м	$s := 0.002$
Продольная координата теплообменника x , м	$x := 0, 0.5.. 3$

Расчет

Площадь поперечного сечения трубы $S_{\text{тр}}$, м²

$$S_{\text{тр}} := \frac{\pi \cdot (d_H - 2 \cdot s)^2}{4} \quad S_{\text{тр}} = 3.46 \times 10^{-4}$$

Скорость движения органической жидкости в трубе, м/с

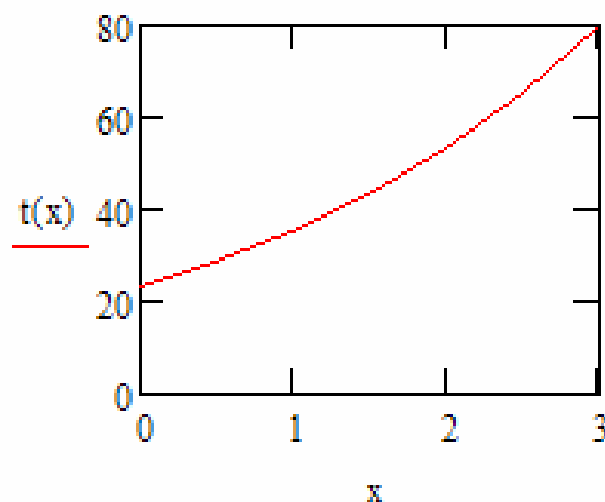
$$w := \frac{V}{\rho \cdot S_{\text{тр}} \cdot n} \quad w = 0.053$$

Распределение температуры органической жидкости по длине трубы

$$t(x) := e^{-\frac{(L-x) \cdot [\pi \cdot (d_H - 2 \cdot s)] \cdot K}{w \cdot S_{\text{тр}} \cdot c \cdot \rho}} \cdot t_{\text{ВЫХ}}$$

Распределение температуры органической жидкости по длине трубы

$$t(x) = \begin{pmatrix} 23.211 \\ 28.527 \\ 35.061 \\ 43.091 \\ 52.961 \\ 65.091 \\ 80 \end{pmatrix}$$



3.4. Насадочный абсорбер

В насадочной колонне (рис. 3.7) проходит непрерывный процесс абсорбции. Газ, содержащий целевой компонент, движется снизу вверх, а в противоположном ему направлении движется жидкость поглотитель.

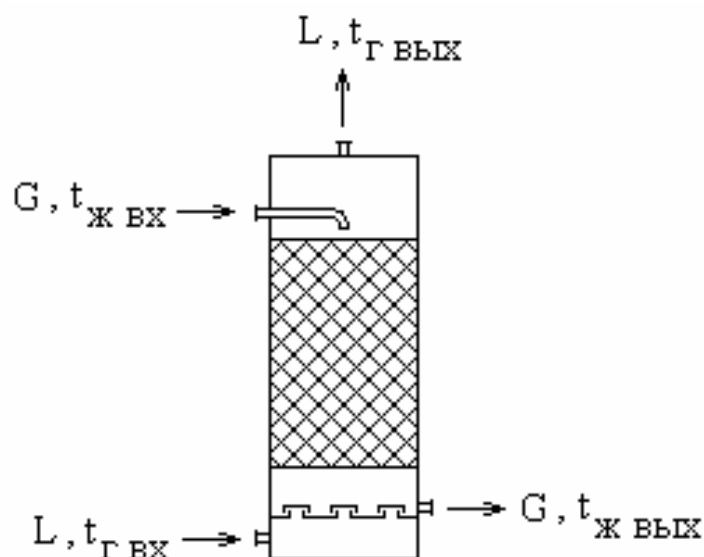


Рис. 3.7. Схема движения фаз в насадочном абсорбере

Полагаем, что аппарат работает в стационарном режиме. Равновесие процесса описывается линейным уравнением изотермы Генри. Структура потоков газовой и жидкой фаз описывается диффузионной моделью. Примем также, что движение жидкости совпадает с направлением аксиальной координаты $0x$. Тогда с учетом сделанных допущений математическое описание процесса может быть записано следующей системой уравнений.

Уравнение материального баланса по газовой фазе:

$$-v \frac{d\theta_G}{dx} - K_G (\theta_{G_{ВХ}} - \theta_{G_p}) + D_G \frac{d^2\theta_G}{dx^2} = 0. \quad (3.5.1)$$

Уравнение материального баланса по жидкой фазе:

$$-w \frac{d\theta_L}{dx} + K_G (\theta_{G_{ВХ}} - \theta_{G_p}) + D_L \frac{d^2\theta_L}{dx^2} = 0. \quad (3.5.2)$$

Уравнение равновесия:

$$\theta_G = \Gamma\theta_L. \quad (3.5.3)$$

Граничные условия (по Данквертсу):

$$v\theta_{G\text{ВХ}} = v\theta_G|_{x=H} + D_G \left. \frac{d\theta_G}{dx} \right|_{x=H}; \quad (3.5.4)$$

$$\left. \frac{d\theta_G}{dx} \right|_{x=0} = 0; \quad (3.5.5)$$

$$w\theta_{L\text{ВХ}} = w\theta_L|_{x=0} - D_L \left. \frac{d\theta_L}{dx} \right|_{x=0}; \quad (3.5.6)$$

$$\left. \frac{d\theta_L}{dx} \right|_{x=H} = 0. \quad (3.5.7)$$

Здесь θ_G и θ_L - концентрация целевого компонента в газе и жидкости, θ_{Gp} - равновесная концентрация целевого компонента в газе, v и w – скорость потока газа и жидкости, K_G – коэффициент массопередачи, Γ – постоянная Генри, x – продольная координата, H – высота насадки, индексы: вх – входящий, вых – выходящий.

Для нахождения функций $\theta_G(x)$ и $\theta_L(x)$ достаточно решить одно уравнение (3.5.2). Функцию $\theta_G(x)$, после того как найдена функция $\theta_L(x)$, можно найти из уравнения материального баланса:

$$G(\theta_{G\text{ВХ}} - \theta_G) = L(\theta_{L\text{ВЫХ}} - \theta_L), \quad (3.5.8)$$

где G и L – массовые расходы газа и жидкости.

Используем в уравнении материального баланса (3.5.2) уравнение равновесия (3.5.3) и введем следующие переменные:

$$N = \theta_{L\text{ВХ}} - \theta_L; \text{Pe} = \frac{wH}{D_L}; E = \frac{K_G H \Gamma}{D_L}; z = \frac{x}{H}. \quad (3.5.9)$$

Уравнение материального баланса по жидкой фазе и соответствующие граничные условия примут вид:

$$\frac{d^2 N}{dz^2} - \text{Pe} \frac{dN}{dz} - EN = 0; \quad (3.5.10)$$

$$N_{\text{вх}} = N \Big|_{z=0} - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{dN}{dz} \Big|_{z=0}; \quad (3.5.11)$$

$$\frac{dN}{dz} \Big|_{z=1} = 0. \quad (3.5.12)$$

Общее решение дифференциального уравнения (3.5.10) имеет вид:

$$N = A_1 e^{r_1 z} + A_2 e^{r_2 z}, \quad (3.5.13)$$

где r_1, r_2 – корни характеристического уравнения:

$$r^2 - \text{Pe} r - E = 0, \quad (3.5.14)$$

т.е.

$$r_{1,2} = \frac{\text{Pe}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\text{Pe}}{2}\right)^2 + E}. \quad (3.5.15)$$

Константы A_1 и A_2 найдем, используя граничные условия.

Подстановка $z=0$ и $N=1$ в (3.5.11) дает:

$$A_1 + A_2 - \frac{1}{\text{Pe}} (r_1 A_1 + r_2 A_2) = N_{\text{вх}}. \quad (3.5.16)$$

Удовлетворим решение (3.5.10) условию (3.5.12):

$$r_1 A_1 e^{r_1} + r_2 A_2 e^{r_2} = 0. \quad (3.5.17)$$

Решая совместно уравнения (3.5.16) и (3.5.17), находим:

$$A_1 = - \frac{N_{\text{вх}} r_2 e^{r_2}}{r_1 e^{r_1} \left(1 - \frac{r_2 e^{r_2}}{r_1 e^{r_1}} + \frac{1}{\text{Pe}} \frac{r_2 e^{r_2}}{e^{r_1}} - \frac{1}{\text{Pe}} r_2 \right)}; \quad (3.5.18)$$

$$A_2 = \frac{N_{\text{вх}}}{1 - \frac{r_2 e^{r_2}}{r_1 e^{r_1}} + \frac{1}{\text{Pe}} \frac{r_2 e^{r_2}}{e^{r_1}} - \frac{1}{\text{Pe}} r_2}. \quad (3.5.19)$$

Подставим значения A_1 и A_2 в уравнение (3.5.13) и запишем решение задачи в прежних переменных:

$$\frac{\theta_{L\max} - \theta_L}{\theta_{L\max} - \theta_{L\text{вх}}} = \frac{e^{\frac{r_2 x}{H}} - \frac{r_2}{r_1} e^{\frac{r_2 - r_1 + r_1 x}{H}}}{1 - \frac{r_2 e^{r_2}}{r_1 e^{r_1}} + \frac{1}{Pe} \frac{r_2 e^{r_2}}{e^{r_1}} - \frac{1}{Pe} r_2} \quad (3.5.20)$$

На рис. 3.8 представлен пример расчета кривых изменения концентрации целевого компонента в жидкой и газовой фазах по высоте насадочного абсорбера, выполненный в системе Mathcad.

Дано	
Объемный расход жидкости L, м ³ /с	L := 6 · 10 ⁻³
Объемный расход газа G, м ³ /с	G := 1.6
Высота насадки H, м	H := 3
Диаметр аппарата Da, м	Da := 0.7
Кoeffициент продольной диффузии жидкости Dx, м ² /с	Dx := 0.005
Кoeffициент массопередачи K, 1/с	K := 0.01
Постоянная Генри Г	Г := 2
Координата x, м	x := 0, 0.1 .. 3
Решение	
Скорость потока жидкости, м/с	
$w := \frac{4L}{\pi \cdot Da^2}$	w = 0.016
Число Пекле	
$Pe := \frac{w \cdot H}{Dx}$	Pe = 9.354
Расчет коэффицентов	
$r1 := \frac{Pe}{2} + \sqrt{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 + \frac{K \cdot H^2 \cdot \Gamma}{Dx}}$	r1 = 12.285
$r2 := \frac{Pe}{2} - \sqrt{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 + \frac{K \cdot H^2 \cdot \Gamma}{Dx}}$	r2 = -2.93

Рис. 3.8. Пример расчета насадочного абсорбера

Расчет профиля безразмерной концентрации вещества в жидкости по высоте абсорбера:

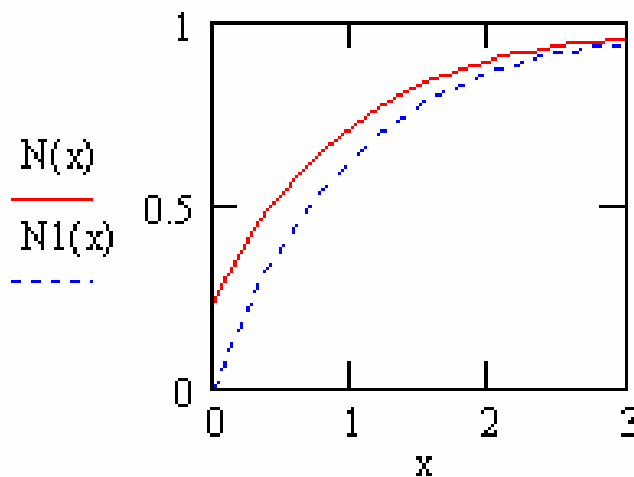
1) расчет для граничных условий по Данквертсу

$$N(x) := 1 - \frac{r_2 \cdot \frac{x}{H} - \frac{r_2}{r_1} \cdot e^{-r_2 - r_1 + r_1 \cdot \frac{x}{H}}}{1 - \frac{r_2}{r_1} \cdot e^{-r_2 - r_1} + \frac{1}{Pe} \cdot r_2 \cdot e^{-r_2 - r_1} - \frac{1}{Pe} \cdot r_2}$$

2) расчет для граничных условий, принимающих $Dx=0$

$$N1(x) := 1 - \frac{r_1 \cdot e^{-r_1 + r_2 \cdot \frac{x}{H}} - r_2 \cdot e^{-r_2 + r_1 \cdot \frac{x}{H}}}{r_1 \cdot e^{-r_1} - r_2 \cdot e^{-r_2}}$$

Кривые изменения безразмерной концентрации вещества в жидкости по высоте абсорбера



Сплошная линия - расчет 1; пунктирная линия - расчет 2

Из приведенных на рис. 3.8 кривых видно, что концентрация целевого компонента в жидкости на входе в абсорбер в случае расчета при граничных условиях по Данквертсу уменьшается скачкообразно по причине влияния продольного перемешивания.

3.5. Каскад адсорберов емкостного типа с мешалками

В каскаде емкостных аппаратов одинакового объема протекает непрерывный прямоточный процесс очистки раствора с помощью адсорбента (рис. 3.9). Общее количество аппаратов в каскаде равно m . В первый аппарат каскада поступают раствор с объемной скоростью Q и концентрацией $C_{вх}$, а также адсорбент с объемной скоростью \bar{Q} и с начальным содержанием целевого компонента $\bar{C}_{вх}$.

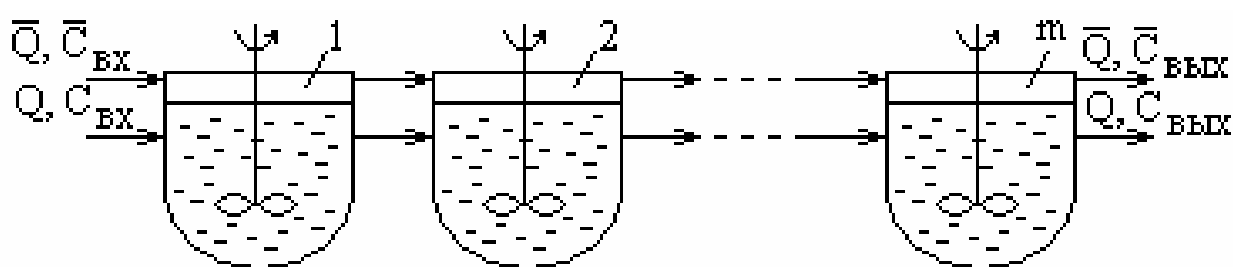


Рис. 3.9. Схема движения фаз в каскаде реакторов

При постановке математической модели сделаем следующие допущения: равновесие в системе адсорбент-раствор описывается уравнением линейной изотермы адсорбции, скорость процесса определяется смешенной диффузией, перемешивание жидкой и твердой фаз является идеальным, частицы адсорбента имеют сферическую форму со средним диаметром $2r_0$.

Введем в рассмотрение безразмерное время:

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_0} . \quad (3.6.1)$$

С учетом формулы (3.6.1) запишем уравнение для расчета средней концентрации целевого компонента в адсорбенте на выходе из i -го аппарата:

$$\bar{C}_{вых\ i} = \int_0^{\infty} f(\theta) \bar{C}_{сп\ i}(\theta) d\theta . \quad (3.6.2)$$

Для описания структуры потоков используем ячеечную модель. Функция распределения времени пребывания частиц адсорбента имеет вид:

$$f(\theta) = \frac{m^m}{(m-1)!} \theta^{m-1} \exp(-m\theta), \quad (3.6.3)$$

где m – число ячеек.

В качестве уравнения кинетики используем решение задачи о поглощении целевого компонента частицей сферической формы при граничных условиях первого рода [2], которое запишем с учетом введения безразмерного времени (3.6.1):

$$\frac{\bar{C}_{срi}(\theta) - \bar{C}_{вхi}}{a_0 - \bar{C}_{вхi}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\frac{\mu_n^2 \bar{D}_{эф} \tau_{0i}}{r_0^2} \theta\right), \quad (3.6.4)$$

где $A_n = \frac{6}{\mu_n^2}$, $\mu_n = n\pi$, a_0 – предельное значение адсорбции, $\bar{D}_{эф}$ – коэффициент диффузии в адсорбенте, r_0 – радиус частицы..

Подставляя (3.6.3) и (3.6.4) в уравнение (3.6.2) и применяя формулу

$$\int_0^{\infty} z^{k-1} e^{-pz} dz = \frac{(k-1)!}{p^k}, \quad (3.6.5)$$

получаем

$$\frac{\bar{C}_{выхi} - \bar{C}_{вхi}}{a_0 - \bar{C}_{вхi}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n m^m}{\left(\frac{\mu_n^2 \bar{D}_{эф} \tau_{срi}}{r_0^2} + m\right)^m}. \quad (3.6.6)$$

Уравнение (3.6.6) позволяет рассчитать степень отработки зерна адсорбента на выходе из i -го аппарата каскада.

Замыкает математическое описание процесса уравнение материального баланса:

$$Q(C_{вхi} - C_{выхi}) = \bar{Q}(\bar{C}_{выхi} - \bar{C}_{вхi}). \quad (3.6.7)$$

На рис. 3.10 приведен пример расчета каскада емкостных аппаратов, выполненный в системе Mathcad.

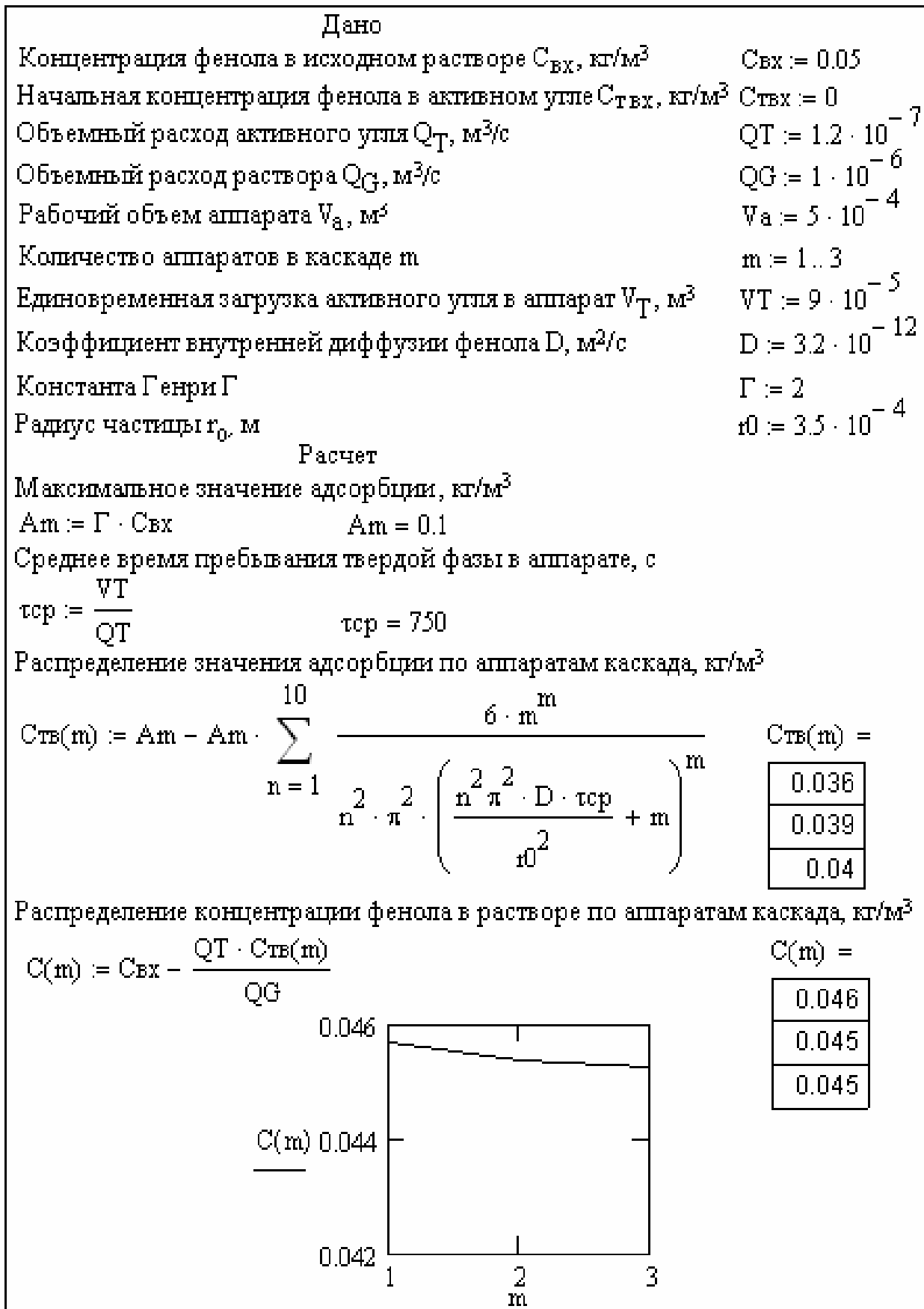


Рис. 3.10. Пример расчета каскада адсорберов

3.6. Адсорбер с неподвижным слоем адсорбента

Рассмотрим процесс адсорбции целевого компонента из парогазовой смеси в аппарате с неподвижным слоем адсорбента (рис. 3.11).

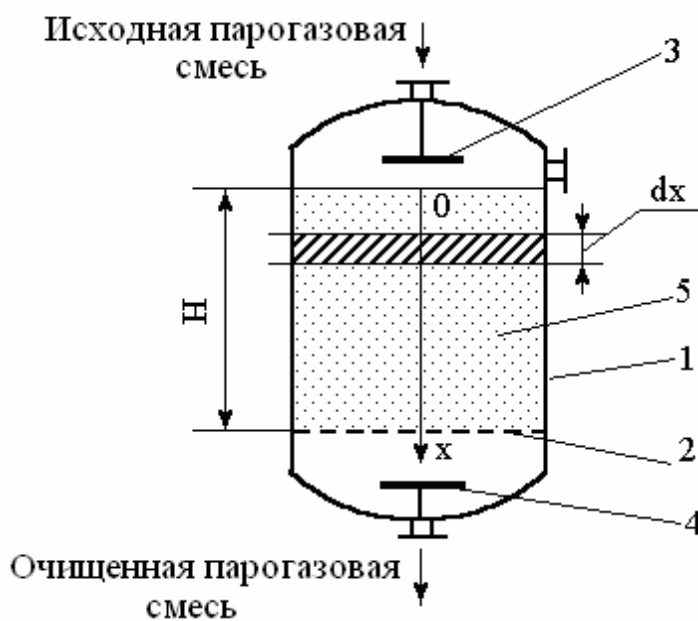


Рис. 3.11. Адсорбер с неподвижным слоем адсорбента:

1 – корпус, 2 – опорная решетка, 3 и 4 – верхнее и нижнее распределительные устройства, 5 - слой адсорбента

Предполагаем, что слой адсорбента высотой H является монодисперсным. Он состоит из зерен сферической формы с диаметром $2r_0$, имеющих однородную изотропную структуру. В момент времени, принятый за начальный, распределение концентрации целевого компонента в твердой (\bar{c}_0) и газовой (C_0) фазах по высоте аппарата является равномерным. Во время работы аппарата парогазовая смесь с объемной скоростью Q и исходной концентрацией $C_{вх}$ поступает через верхнее распределительное устройство, равномерно распределяется по поперечному сечению аппарата и проходит сквозь слой адсорбента. Допустим, что движение парогазовой смеси в

аппарате является одномерным и зависит от координаты x . Изменение концентрации целевого компонента в парогазовой смеси происходит за счет его движения с некоторой средней по сечению аппарата скоростью v , продольного перемешивания сплошной фазы и процесса адсорбции между адсорбентом и парогазовой смесью. Очищенная парогазовая смесь выводится из аппарата через нижнее распределительное устройство. Скорость процесса адсорбции лимитируется внутренней диффузией. Равновесие процесса описывается уравнением линейной изотермы Генри.

С учетом принятых допущений составим математическое описание процесса. Математическая модель включает следующие уравнения:

уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{C}_{cp}}{\partial \tau} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (3.6.1)$$

- уравнение кинетики диффузии в сферическую частицу:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \bar{D}_{эф} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right); \quad (3.6.2)$$

начальные и граничные условия:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0; \quad (3.6.3)$$

$$C(x, \tau)|_{x=0} = C_{вх} \quad (3.6.4)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=H} = 0; \quad (3.6.5)$$

$$\bar{C}(\tau, r)|_{\tau=0} = \bar{C}_0; \quad (3.6.6)$$

$$\bar{C}(\tau, r)|_{r=r_0} = \Gamma C; \quad (3.6.7)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(\tau, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (3.6.8)$$

- уравнение связи между локальной концентрацией вещества в частице $\bar{C}(\tau, r, x)$ и средним ее значением $\bar{C}_{\text{ср}}(\tau, x)$:

$$\bar{C}_{\text{ср}}(\tau, x) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \bar{C}(\tau, r, x) dr. \quad (3.6.9)$$

Здесь C – концентрация целевого компонента в парогазовой смеси; \bar{C} – концентрация целевого компонента в адсорбенте; D_x – коэффициент продольной диффузии, r – радиальная координата внутри зерна адсорбента; x – текущая координата по высоте слоя адсорбента; τ – время. Индексы: ср – средний; о – начальный.

Концентрации C и $\bar{C}_{\text{ср}}$ рассчитаны на единицу объема слоя и связаны с традиционными концентрациями, отмеченными штрихом, соотношениями: $C = \varepsilon C'$; $\bar{C}_{\text{ср}} = (1 - \varepsilon) \bar{C}'_{\text{ср}}$. Здесь ε – порозность слоя.

Второе слагаемое левой части уравнения (3.6.1) представляет собой сток вещества из парогазовой фазы в твердую фазу за счет физической адсорбции. Величина этого стока может быть найдена путем решения системы уравнений (3.6.2), (3.6.6) – (3.6.9) по аналогии с известной задачей о переносе теплоты в сферической частице [2]. Опуская громоздкий вывод, запишем решение искомой задачи в новых переменных:

$$\frac{a_0 - \bar{C}_{\text{ср}}}{a_0 - \bar{C}_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} B_n \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 \bar{D}_{\text{эф}} \tau}{r_0^2}\right). \quad (3.6.10)$$

Здесь a_0 – предельное значение адсорбции.

Заменим второе слагаемое в левой части уравнения (3.6.1) с учетом (3.6.10) следующим образом:

$$\frac{\partial \bar{C}_{\text{cp}}}{\partial \tau} = \frac{\bar{C}_{\text{cp}}(\tau + \tau_1) - \bar{C}_{\text{cp}}(\tau)}{\tau_1}. \quad (3.6.11)$$

Здесь τ_1 – время, за которое средняя концентрация раствора изменилась от $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau)$ до $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau + \tau_1)$. Значения от $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau)$ до $\bar{C}_{\text{cp}}(\tau + \tau_1)$ могут быть получены из уравнения (3.6.11).

Разобьем в аппарате неподвижный слой адсорбента по высоте на n слоев высотой $h = H/n$ и введем следующие безразмерные переменные:

$$N = \frac{C_{\text{вх}} - C}{C_{\text{вх}} - C_0}; \quad \bar{N} = \frac{a_0 - \bar{C}}{a_0 - \bar{C}_0}; \quad \bar{N}_{\text{cp}} = \frac{a_0 - \bar{C}_{\text{cp}}}{a_0 - \bar{C}_0}; \quad X = \frac{x}{h}. \quad (3.6.12)$$

В пределах i -го слоя примем $\frac{\bar{N}_{\text{cp}}(\tau + \tau_1) - \bar{N}_{\text{cp}}(\tau)}{\tau_1} = \bar{K}$. Будем

использовать \bar{K} для моделирования δ -функции и решать уравнение (3.6.1) для каждого слоя методом Фурье.

Представим функцию $N(X, \tau)$ в виде [10]:

$$N(X, \tau) = \varphi(X, \tau) \exp(a \tau + bX), \quad (3.6.13)$$

где $a = -\frac{v^2}{4D_x}$, $b = \frac{vh}{2D_x}$.

Для того чтобы в дальнейшем можно было использовать интеграл Дюамеля [10], введем функцию:

$$\omega_{\bar{K}}(X, \tau) = Y_{\omega}(X) T_{\omega}(\tau), \quad (3.6.14)$$

удовлетворяющую условиям

$$\omega_{\bar{K}}(0, \tau) = \omega_{\bar{K}}(X, 0) = 0, \quad (3.6.15)$$

где

$$Y_{\omega} = \begin{cases} \bar{K} \frac{X}{dX}, & 0 \leq X \leq \delta z, \\ \bar{K}, & X > \delta X, \end{cases} \quad (3.6.16)$$

$$T_{\omega} = \begin{cases} \frac{\tau}{\delta\tau}, & 0 \leq \tau \leq \delta\tau, \\ 1, & \tau > \delta\tau, \end{cases} \quad (3.6.17)$$

$$\delta X \rightarrow 0, \delta\tau \rightarrow 0. \quad (3.6.18)$$

С учетом (3.6.13) и (3.6.12) система уравнений (3.6.1), (3.6.3) - (3.6.5) в новых переменных примет вид:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial X^2} - \frac{h^2}{D_x} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = -\frac{h^2 \omega_K}{D_x} e^{-(a\tau + bX)}, \quad (3.6.19)$$

$$\varphi(X, \tau)|_{\tau=0} = e^{-bX}, \quad (3.6.20)$$

$$\varphi(X, \tau)|_{X=0} = 0, \quad (3.6.21)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi(X, \tau)}{\partial X} \right|_{X=1} + b \varphi(X, \tau)|_{X=1} = 0. \quad (3.6.22)$$

Представим искомую функцию в виде:

$$\varphi(X, \tau) = Y(X)T(\tau). \quad (3.6.23)$$

Найдем сначала общее решение однородной задачи с неоднородными краевыми условиями $\varphi^*(X, \tau)$, затем – частное решение неоднородной краевой задачи с однородными краевыми условиями $\varphi^{**}(X, \tau)$. Тогда решением неоднородной системы (3.6.19) – (3.6.23) является функция:

$$\varphi(X, \tau) = \varphi^*(X, \tau) + \varphi^{**}(X, \tau), \quad (3.6.24)$$

где

$$\varphi^*(X, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \sin(\lambda_k X) e^{-\lambda_k^2 D_x \tau / h^2}, \quad (3.6.25)$$

$$\varphi^{**}(X, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} \sin(\lambda_k X) \frac{P_k \left(e^{\frac{v^2 \tau}{4D_x}} - e^{-\frac{\lambda_k^2 D_x \tau}{h^2}} \right)}{\lambda_k \left(\lambda_k^2 \frac{D_x}{h^2} + \frac{v^2}{4D_x} \right)}. \quad (3.6.26)$$

Здесь $A_k = \frac{\lambda_k}{d_k (b^2 + \lambda_k^2)}$ – коэффициент Фурье; d_k – квадраты норм

собственных функций $Y_k = \sin \lambda_k X$; $P_k = \frac{\bar{K} \lambda_k h^2}{D_x d_k (b^2 + \lambda_k^2)}$ – величина, связанная

с коэффициентом $N_k(\tau)$ ряда Фурье соотношением:

$$N_k(\tau) = -P_k T_k(\tau) e^{-a\tau}; \quad (3.6.27)$$

λ_k – корни характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \lambda = -\frac{\lambda}{b}. \quad (3.6.28)$$

При решении неоднородной задачи согласно теореме Стеклова в качестве $Y_k(X)$ можно взять функцию $\sin \lambda_k X$ [10]. Функцию $T_k(\tau)$ найдем с помощью интеграла Дюамеля:

$$T_k(\tau) = \int_0^{\tau} e^{-\lambda_k^2 D_x (\tau-s)/h^2} \frac{P_k T_s}{\lambda_k^2} e^{-as} ds. \quad (3.6.29)$$

Вернемся к функции $N(x, \tau)$, выполнив несложные преобразования. Окончательно получим:

$$N(x, \tau) = e^{-\frac{vx}{2D_x}} \frac{D_x}{h^2} \left\{ \bar{K} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \left(\lambda_k \frac{x}{h} \right)}{d_k \lambda_k R_k^2} + \right.$$

$$+ e^{-\frac{v^2 \tau}{4D_x}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\lambda_k \frac{x}{h}\right) e^{-D_x \lambda_k^2 \tau / h^2} \left[\frac{\lambda_k^2 D_x}{h^2} - \bar{K} \right]}{d_k \lambda_k R_k^2} \Bigg\}, \quad (3.6.30)$$

где $R_k = \frac{\lambda_k^2 D_x}{h^2} + \frac{v^2}{4D_x}$.

Уравнение позволяет рассчитать распределение содержания целевого компонента в жидкой фазе в i -м слое адсорбента высотой h в любой момент времени. Общая картина поля концентрации целевого компонента в аппарате в целом может быть получена в результате последовательного решения n задач (3.6.1) – (3.6.9). Выполнение последнего шага итерационного процесса дает выходную кривую процесса адсорбции.

Для расчета коэффициента продольной диффузии D_x , входящего в уравнение (3.6.30), может быть использовано следующее уравнение [11]:

$$\frac{D_x}{D_\Gamma} = A + B \text{Re}_3 \text{Sc}, \quad (3.6.31)$$

где A, B – коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств сплошной фазы, формы и размера частиц, а также геометрических размеров аппарата; D_Γ – коэффициент молекулярной диффузии в сплошной фазе;

$$\text{Re}_3 = \frac{4\Phi}{6(1-\varepsilon)} \text{Re} \quad - \text{эквивалентный критерий Рейнольдса}; \quad \text{Re} = \frac{v d_3}{\nu} \quad -$$

критерий Рейнольдса для зерна; d_3 – диаметр зерна; $\text{Sc} = \frac{\nu}{D_\Gamma}$ – критерий

Шимдта; Φ – коэффициент формы частицы.

В случае движения газового потока при $\text{Re}_3 > 10$ значение D_x может быть определено по упрощенной зависимости:

$$\frac{1}{\text{Pe}} = 0,5, \quad (3.6.32)$$

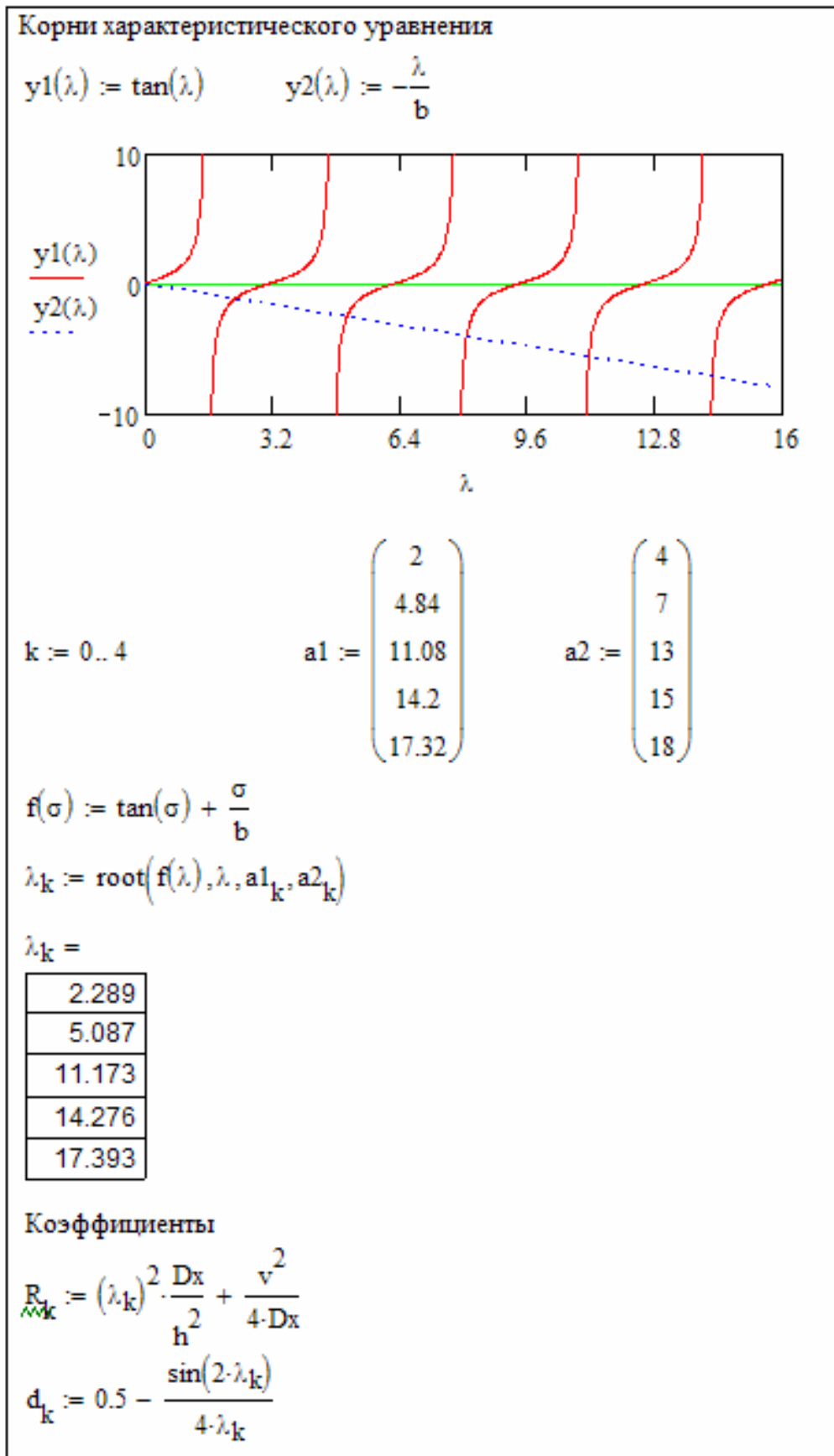
где $Pe = \frac{vd_3}{D_x}$ – критерий Пекле.

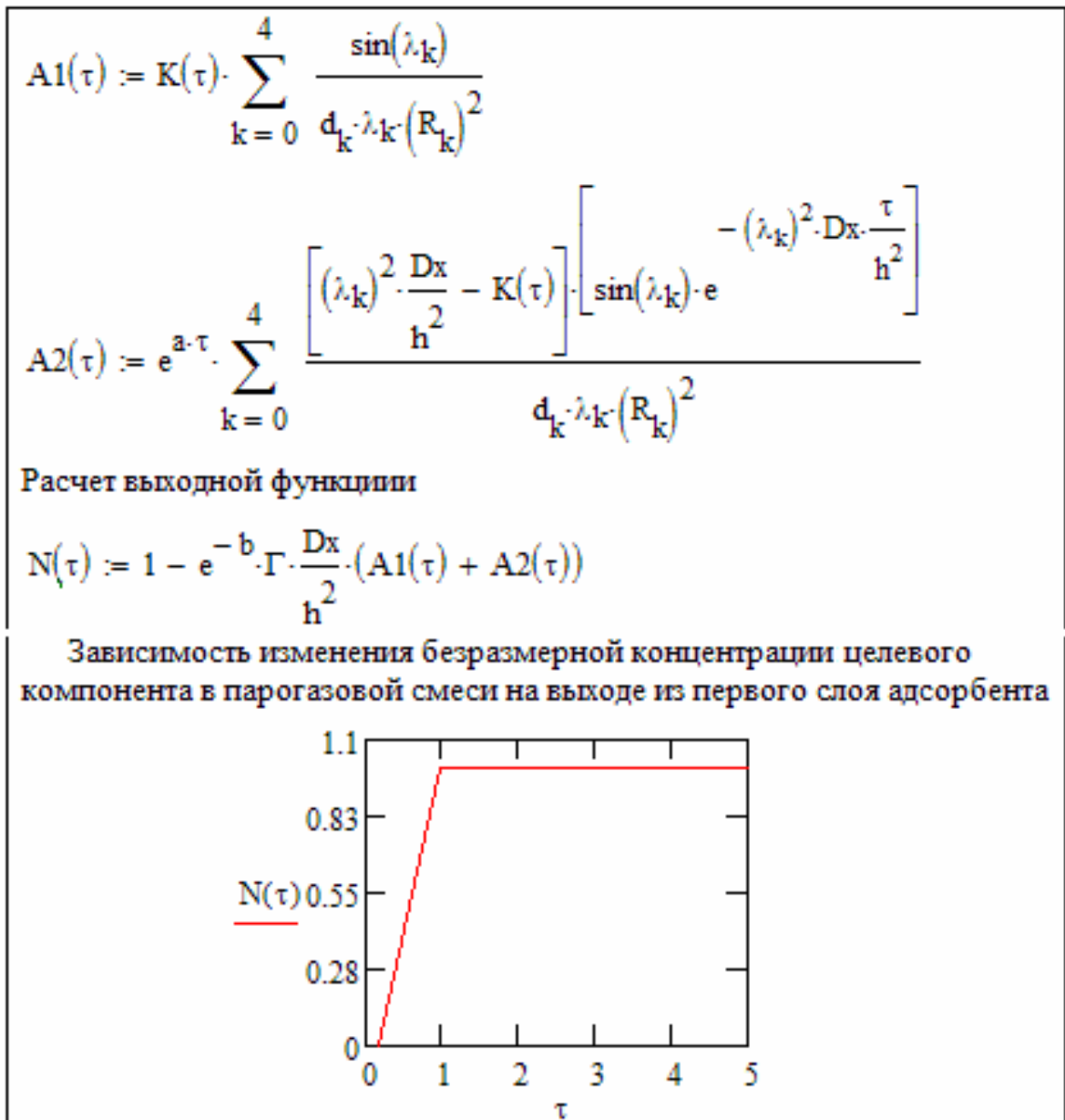
На рис. 3.12 приведен расчет процесса адсорбции целевого компонента из паровоздушной смеси в i -м слое адсорбента небольшой высоты, выполненный в системе Mathcad. Распределение концентрации целевого компонента в паровоздушной смеси по высоте аппарата в целом находится путем повторения нижеприведенного расчета N/h раз.

Дано	
Расход паровоздушной смеси QG , м ³ /с	$QG := 0.07$
Концентрация паровоздушной смеси на входе в аппарат $C_{вх}$, кг/м ³	$C_{вх} := 0.1$
Начальная концентрация паровоздушной смеси межзерновом пространстве C_0 , кг/м ³	$C_0 := 0.0$
Начальная концентрация сорбируемого вещества в адсорбенте CT_0 , кг/м ³	$CT_0 := 0.0$
Высота слоя адсорбента H , м	$H := 0.64$
Высота i -го слоя адсорбента h , м	$h := 0.008$
Диаметр аппарата Da , м	$Da := 1$
Средний диаметр частицы d , м	$d := 4 \cdot 10^{-3}$
Константа Генри Γ	$\Gamma := 400$
Кoeffициент внутренней диффузии D_r , м ² /с	$D_r := 3 \cdot 10^{-10}$
Кoeffициент диффузии в паровоздушной смеси D_g	$D_g := 8.5 \cdot 10^{-6}$
Плотность паровоздушной смеси ρ , кг/м ³	$\rho := 1.2$
Динамический коэффицент вязкости паровоздушной смеси μ , Па·с	$\mu := 1.8 \cdot 10^{-5}$
Время процесса	$\tau := 0.. 100$

Рис. 3.12. Пример расчета адсорбера с неподвижным слоем адсорбента

Расчет	
Максимальное значение адсорбции A_0 , кг/м ³	
$A_0 := \Gamma \cdot C_{вх}$	$A_0 = 40$
Радиус частицы адсорбента, м	
$r_0 := \frac{dz}{2}$	$r_0 = 2 \times 10^{-3}$
Степень завершенности процесса	
$F(\tau) := 1 - \sum_{n=1}^{100} \left[\frac{6}{n^2 \cdot \pi^2} \cdot e^{\frac{-(n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_T \cdot \tau)}{r_0^2}} \right]$	
Площадь поперечного сечения аппарата, м ²	
$SA := \frac{\pi \cdot Da^2}{4}$	$SA = 0.785$
Фиктивная скорость парогазовой смеси, м/с	
$v := \frac{QG}{SA}$	$v = 0.089$
Критерий Рейнольдса	
$Re := \frac{v \cdot r_0 \cdot \rho}{\mu}$	$Re = 11.8836$
Коэффициент продольной диффузии D_x , м ² /с	
$D_x := 0.5 \cdot v \cdot dz$	$D_x = 1.783 \times 10^{-4}$
Коэффициенты	
$K(\tau) := \frac{F(\tau)}{\tau + 1}$	
$a := \frac{-v^2}{4 \cdot D_x}$	$a = -11.141$
$b := \frac{v \cdot h}{2 \cdot D_x}$	$b = 2$





3.7. Ионообменная колонна с провальными тарелками

В колонном аппарате с секционированным взвешенным слоем ионита осуществляется непрерывный процесс ионообменной адсорбции ионов целевого компонента из раствора. Принцип работы аппарата наглядно виден из рис. 3.13, а.

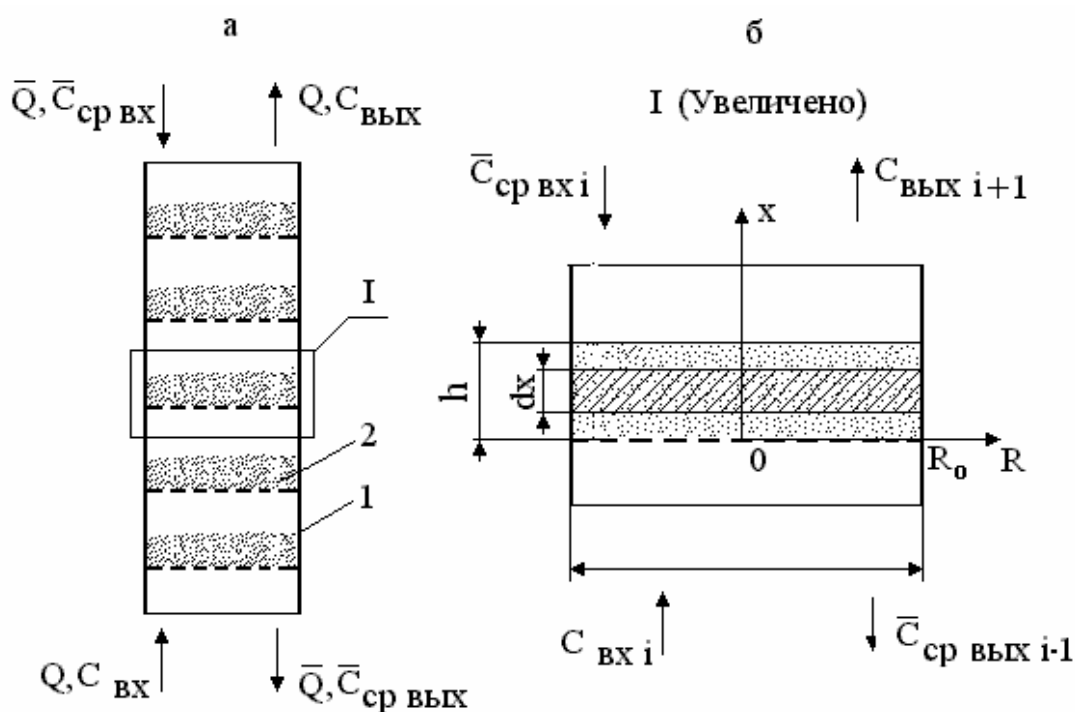


Рис. 3.13. Схема работы аппарата с провальными тарелками:
 а – общий вид; б – схема движения фаз на тарелке;
 1 – корпус; 2 – провальная тарелка

Примем следующие обозначения: a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³; C – концентрация сорбируемого иона в растворе, кг-экв/м³; \bar{C} – концентрация сорбируемого иона в ионите, кг-экв/м³; \bar{D} – коэффициент диффузии в ионите, м²/с; D_x – коэффициент продольного перемешивания жидкой фазы, м²/с; \bar{D}_x – коэффициент продольного перемешивания твердой фазы, м²/с; D_r – коэффициент радиального перемешивания жидкой фазы, м²/с; \bar{D}_r – коэффициент радиального перемешивания твердой фазы, м²/с; D_a – диаметр аппарата, м; d_3 – диаметр зерна ионита, м; h – высота слоя ионита на тарелке, м; N_T – число тарелок; Q – расход раствора, м³/с; \bar{Q} – расход ионита, м³/с; r – радиальная координата внутри частицы, м; r_0 – радиус частицы ионита, м; R – радиальная координата внутри аппарата, м; R_0 – радиус аппарата, м; v – действительная скорость раствора, м/с; v_0 – фиктивная скорость раствора, м/с; w – действительная скорость ионита, м/с;

w_0 – фиктивная скорость ионита, м/с; x – текущая координата по высоте слоя ионита, м; α и σ – константы изотермы Фрейндлиха; β – коэффициент массотдачи в жидкой фазе, м/с; ε – порозность; τ – время, с.

Для построения модели выделим в данном аппарате i -ю тарелку (рис. 3.13, б), для которой примем следующие допущения: ионит и раствор движутся в противоположных направлениях, движение потоков жидкой и твердой фаз описывается двухпараметрической диффузионной моделью, характеризующейся продольным и радиальным перемешиванием, скорость процесса лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией, для описания равновесия ионного обмена используем закон действующих масс.

Полагаем, что направление движения твердой фазы совпадает с направлением координаты Ox . Выделим в аппарате элемент высотой dx и составим для него уравнения материального баланса:

по жидкой фазе:

$$\varepsilon v \frac{\partial C(x, R)}{\partial x} - I_v - \varepsilon D_x \frac{\partial^2 C(x, R)}{\partial x^2} - \varepsilon D_r \left[\frac{\partial^2 C(x, R)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C(x, R)}{\partial R} \right] = 0; \quad (3.7.1)$$

по твердой фазе:

$$-(1-\varepsilon)w \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x} + I_w + (1-\varepsilon)\bar{D}_x \frac{\partial^2 \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x^2} + (1-\varepsilon)\bar{D}_r \left[\frac{\partial^2 \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial R} \right] = 0. \quad (3.7.2)$$

В уравнениях (3.7.1) и (3.7.2) мощности источника (стока) вещества в движущихся потоках жидкой и твердой фаз, обусловленные межфазным массопереносом, связаны равенством:

$$I_v = -I_w = (1-\varepsilon)w \frac{\partial \bar{C}_{cp}(x, R)}{\partial x}. \quad (3.7.3)$$

Уравнения (3.7.1) и (3.7.2) должны быть дополнены граничными условиями:

$$C(x, R)|_{x=0} = C_{вх}(R); \quad (3.7.4)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, R)}{\partial x} \right|_{x=h} = 0; \quad (3.7.5)$$

$$\bar{C}_{\text{cp}}(x, R) \Big|_{x=h} = \bar{C}_{\text{cp. ВХ}}(R); \quad (3.7.6)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_{\text{cp}}(x, R)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (3.7.7)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, R)}{\partial x} \right|_{\substack{x=0 \\ R=0}} = 0; \quad (3.7.8);$$

$$C(x, R) \Big|_{\substack{x=0 \\ R=R_0}} = C_{\text{ВХ}}^{**} = \text{const}; \quad (3.7.9)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_{\text{cp}}(x, R)}{\partial x} \right|_{\substack{x=0 \\ R=0}} = 0; \quad (3.7.10)$$

$$\bar{C}_{\text{cp}}(x, R) \Big|_{\substack{x=h \\ R=0}} = \bar{C}_{\text{cp.ВХ}}^* = \text{const}, \quad (3.7.11)$$

где $C_{\text{ВХ}}^*$ — $C_{\text{ВХ}}(R)$ — $C_{\text{ВХ}}^{**}$, $\bar{C}_{\text{cp.ВХ}}^*$ — $\bar{C}_{\text{cp.ВХ}}(R)$ — $\bar{C}_{\text{cp.ВХ}}^{**}$.

Для описания равновесия ионного обмена воспользуемся уравнением изотермы Фейндлиха:

$$\bar{C} = \sigma C^\alpha. \quad (3.7.12)$$

В качестве уравнения кинетики используем уравнения диффузии в зерне сферической формы:

$$\frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial \tau} = \bar{D}_{\text{эф}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (3.7.13)$$

Начальные и граничные условия к уравнению (3.7.13):

$$\bar{C}(r, \tau) \Big|_{\tau=0} = \tilde{C}_{\text{cp. ВХ}}; \quad (3.7.14)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (3.7.15)$$

$$\bar{D}_{\text{эф}} \left. \frac{\partial \bar{C}(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \beta [C_{\text{вх}} - C_p(\bar{C})], \quad (3.7.16)$$

где

$$\tilde{C}_{\text{ср.вх}} = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} R \bar{C}_{\text{ср.вх}}(h, R) dR. \quad (3.7.17)$$

Система уравнений (3.7.1) – (3.7.16) должна быть дополнена уравнением связи между средней концентрацией сорбируемого иона в частице $\bar{C}_{\text{ср}}(x, R)$ и локальным её значением $\bar{C}(x, R, r)$ на поверхности частицы:

$$w \frac{\partial \bar{C}_{\text{ср}}(x, R)}{\partial x} = 3 \frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{r_0} \left. \frac{\partial \bar{C}(x, R, r)}{\partial r} \right|_{r=r_0}. \quad (3.7.18)$$

Для решения системы уравнений (3.7.1) – (3.7.18) используем кусочно-итерационный метод [3]. Примем, что в пределах взвешенного слоя ионита высотой h на i -ой тарелке имеет место постоянство кинетических параметров процесса и линейность изотермы адсорбции. Уравнение нелинейной изотермы Фрейндлиха (3.7.12) заменяется уравнением касательной к равновесной кривой $\bar{C} = f(\bar{C})$ в точке с координатами $(C_{\text{вх}i}; \bar{C}_{\text{pi}})$:

$$\bar{C} - f(\bar{C}_{\text{вх}i}) = f'(\bar{C}_{\text{вх}i})(\bar{C} - \bar{C}_{\text{вх}i}). \quad (3.7.19)$$

В этом случае уравнение изотермы адсорбции примет вид:

$$\bar{C} = mC + u, \quad (3.7.20)$$

где m – угловой коэффициент, u – отрезок, отсекаемый прямой, на оси ординат.

Значения m и u в уравнении касательной (3.7.20) к нелинейной равновесной зависимости $\bar{C} = f(C)$ рассчитываются по формулам:

$$m = \alpha \sigma C_{\text{вх}i}^{\alpha-1}; \quad (3.7.21)$$

$$u = \sigma C_{\text{вх}i}^{\alpha} (1 - \alpha). \quad (3.7.22)$$

Решение системы уравнений (3.7.13) – (3.7.16), (3.7.20) может быть получено аналитическими методами по аналогии с решением известной задачи теплопроводности в сферической частице для граничных условий третьего рода [2]. Осуществляя замену переменной по формуле

$$\tau = \frac{x}{w}, \quad (3.7.23)$$

запишем решение системы уравнений (3.7.13) – (3.7.16), (3.7.20) в следующем виде:

$$\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_i(r, x)}{\bar{C}_p} = \frac{2}{r} \frac{(\bar{C}_p - \bar{C}_{вхi})}{\bar{C}_p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n} \sin \left(\mu_n \frac{r}{r_0} \right) e^{-\frac{\mu_n^2 \bar{D} x}{r_0^2 w}}, \quad (3.7.24)$$

где μ_n – корни трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{\operatorname{Bi}_m - 1}. \quad (3.7.25)$$

Для получения решения системы уравнений (3.7.1) – (3.7.11) относительно неизвестных функций $C(x, R)$ и $\bar{C}_{cp}(x, R)$ достаточно найти решение для одной функции $c(x, R)$, т.е. решить уравнение (3.7.1). Функция $\bar{C}_{cp}(x, R)$, после того как найдена функция $C(x, R)$, может быть легко получена из общего уравнения материального баланса. В дальнейшем вместо системы уравнений (3.7.1) и (3.7.2) будем рассматривать только уравнение материального баланса по жидкой фазе (3.7.1) с соответствующими граничными условиями.

Введем в рассмотрение новые переменные и безразмерные величины:

$$N_i = \frac{C_{вх}^* \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}} - C_i}{C_{вх}^* \Big|_{\substack{x=0 \\ R=0}}}; \quad \bar{N}_{срi} = \frac{\bar{C}_p - \bar{C}_{срi}}{\bar{C}_p}; \quad \bar{N}_{ср.вх} = \frac{\bar{C}_p - \bar{C}_{ср.вх}}{\bar{C}_p}; \quad \xi = \frac{r}{r_0};$$

$$\begin{aligned} \iota &= \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}; \zeta = \frac{\bar{C}_p}{C_{\text{BX}}|_{\substack{x=0 \\ R=0}}}; \gamma = \frac{D_r}{D_x}; \chi = \frac{h^2}{r_0^2}; X = \frac{x\sqrt{D_{\text{эф}}}}{h\sqrt{D_x}}; L = \frac{R\sqrt{D_{\text{эф}}}}{h\sqrt{D_r}}; \\ L_0 &= \frac{R_0\sqrt{D_{\text{эф}}}}{h\sqrt{D_r}}; E = \frac{\sqrt{D_{\text{эф}}D_x}h}{r_0^2w}; V = \frac{vh}{\sqrt{D_{\text{эф}}D_x}}; W = \frac{wh}{\sqrt{D_{\text{эф}}D_x}}. \end{aligned} \quad (3.7.26)$$

Подставим в уравнение материального баланса (3.7.1) уравнение (3.7.3), а затем запишем его и соответствующие ему граничные условия в новых переменных (3.7.26):

$$\begin{aligned} V \frac{\partial N_i(X,L)}{\partial X} - W \zeta \iota \frac{\partial \bar{N}_{i\text{cp}}(X,L)}{\partial X} - \frac{\partial^2 N_i(X,L)}{\partial X^2} - \\ - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X,L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X,L)}{\partial L} \right] = 0; \end{aligned} \quad (3.7.27)$$

$$N_i(X,L)|_{L=0} = N_{i\text{BX}}(L); \quad (3.7.28)$$

$$\frac{\partial N_i(X,L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{D_{\text{эф}}/D_x}} = 0; \quad (3.7.29)$$

$$N_i(X,L)|_{\substack{X=0 \\ L=0}} = N_{i\text{BX}}^*; \quad (3.7.30)$$

$$\frac{\partial N(X,L)}{\partial X} \Big|_{\substack{X=0 \\ L=0}} = 0; \quad (3.7.31)$$

$$W \frac{\partial \bar{N}_{i\text{cp}}(X,L)}{\partial X} = 3\chi \frac{\partial \bar{N}_i(X,L,\xi)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1}. \quad (3.7.32)$$

Преобразуем уравнение (3.7.27) для i -й тарелки. Полагаем, что в правой части решения (3.7.24) можно ограничиться первым слагаемым бесконечного ряда. С учетом этого подставим в правую часть уравнения (3.7.32) вместо $\bar{N}(X,L,\xi)$ соответствующее выражение из решения (3.7.24) и продифференцируем уравнение (3.7.32) по ξ . Затем полученное таким

образом новое уравнение подставим в уравнение материального баланса (3.7.27), которое для i -й тарелки может быть записано так:

$$V \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial X} + A_1 e^{-\mu_1^2 EX} - \frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial X^2} - \gamma \left[\frac{\partial^2 N_i(X, L)}{\partial L^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial N_i(X, L)}{\partial L} \right] = 0, \quad (3.7.33)$$

где $A_1 = \frac{6\zeta_i \chi_i \bar{N}_{\text{ВХ}i} (\sin \mu_1 - \mu_1 \cos \mu_1)^2}{\mu_1 (\mu_1 - \sin \mu_1 \cos \mu_1)}$.

Приведем уравнение (3.7.33) к более удобному виду. Для этого произведем замену функции $N_i(X, L)$ на новую сначала по формуле:

$$N_i(X, L) = \theta_i(X, L) e^{-\mu_1^2 EX}, \quad (3.7.34)$$

а затем с учетом обозначений $a = V + 2\mu_1^2 E$ и $b = V\mu_1^2 E + \mu_1^4 E^2$ по формуле:

$$T_i(X, L) = \theta_i(X, L) - \frac{B_1}{b}. \quad (3.7.35)$$

В этом случае уравнение материального баланса (3.7.33) и соответствующие ему граничные условия (3.7.28) – (3.7.31) примут вид:

$$\gamma \left[\frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial L^2} + \frac{1}{L} \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial L} \right] = - \frac{\partial^2 T_i(X, L)}{\partial X^2} + a \frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} - b T_i(X, L); \quad (3.7.36)$$

$$T_i(X, L) \Big|_{X=0} = T_{\text{ВХ}i}(L); \quad (3.7.37)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{X=\sqrt{D_{\text{эф}}/D_x}} = 0; \quad (3.7.38)$$

$$\frac{\partial T_i(X, L)}{\partial X} \Big|_{\substack{X=0 \\ L=0}} = 0; \quad (3.7.39)$$

$$T_i(X, L) \Big|_{\substack{X=0 \\ L=L_0}} = T_{\text{ВХ}i}^{**}. \quad (3.7.40)$$

Решение системы уравнений (3.7.36) – (3.7.40) будем искать в виде:

$$T_i(X, L) = \psi_i(X) \Phi_i(L). \quad (3.7.41)$$

С учетом (3.7.41) в уравнении (3.7.36) разделим переменные и приравняем каждую часть равенства к постоянной $-\gamma k^2$. Получаем

$$\gamma \left[\frac{\Phi_i''(L)}{\Phi_i(L)} + \frac{1}{L} \frac{\Phi_i'(L)}{\Phi_i(L)} \right] = -\frac{\Psi_i''(X)}{\Psi_i(X)} + a \frac{\Psi_i'(X)}{\Psi_i(X)} - b = -\gamma k^2. \quad (3.7.42)$$

В результате получим два дифференциальных уравнения:

$$\Phi_i''(L) + \frac{1}{L} \Phi_i'(L) + k^2 \Phi_i(L) = 0; \quad (3.7.43)$$

$$\Psi_i''(X) - a \Psi_i'(X) + (b - \gamma k^2) \Psi_i(X) = 0. \quad (3.7.44)$$

Решения уравнений (2.7.43) и (2.7.44) имеют соответственно вид:

$$\Phi_i(L) = C_1 J_0(kL) + C_2 Y_0(kL); \quad (3.7.45)$$

$$\Psi_i(X) = C_3 e^{-p_1 X} + C_4 e^{-p_2 X}, \quad (3.7.46)$$

где $p_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b + \gamma k^2}$; C_1, C_2, C_3, C_4 – произвольные постоянные.

Таким образом, частное решение дифференциального уравнения материального баланса (3.7.36) примет вид:

$$T_i(X, L) = [C_1 J_0(kL) + C_2 Y_0(kL)] (C_3 e^{-p_1 X} + C_4 e^{-p_2 X}). \quad (3.7.47)$$

Постоянные C_1, C_2, C_3, C_4 находим из граничных условий (3.7.38) – (3.7.41).

Учитывая условие (3.7.40) находим, что $C_2=0$, т.к. концентрация на оси цилиндрического аппарата должна быть конечной и не может содержать бесселеву функцию второго рода, которая стремится к бесконечности при $L \rightarrow 0$. Следовательно, из физических условий задачи постоянная C_2 должна быть равна нулю. Получаем

$$T_i(X, L) = J_0(kL) (C_5 e^{-p_1 X} + C_6 e^{-p_2 X}), \quad (3.7.48)$$

где $C_5 = C_1 C_3$, $C_6 = C_1 C_4$.

Найдем постоянную k из граничного условия (3.7.40). Для упрощения расчетов положим $T_{i \text{ вх}}^{**} = 0$. Тогда будем иметь:

$$T_{iВХ}^* = J_0(kL_0) (C_5 + C_6) = 0. \quad (3.7.49)$$

Отсюда следует, что в процессе ионообменной сорбции должно иметь место равенство

$$J_0(kL_0)=0. \quad (3.7.50)$$

Данная функция имеет бесчисленное множество корней:

$$k_n L_0 = \sigma_n; \quad k_n = \frac{\sigma_n}{L_0}. \quad (3.7.51)$$

Таким образом, общее решение будет суммой всех частных решений

$$T_i(X, L) = \sum_{n=1}^{\infty} J_0(k_n L) (C_{5n} e^{-p_1 X} + C_{6n} e^{-p_2 X}). \quad (3.7.52)$$

Постоянные C_{5n} и C_{6n} находим из условий (3.7.37) и (3.7.38).

В соответствии с условием (3.7.37) получаем:

$$T_{ВХi}(L) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} J_0(k_n L), \quad (3.7.53)$$

где $C_{7n}=C_{5n}+C_{6n}$.

Умножим обе части равенства (3.7.53) на $LJ_0(k_m L)$ и проинтегрируем в пределах от 0 до L_0 :

$$\begin{aligned} \int_0^{L_0} L T_{ВХi}(L) J_0(k_m L) dL &= \int_0^{L_0} \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} L J_0(k_n L) J_0(k_m L) dL = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} C_{7n} \int_0^{L_0} L J_0(k_n L) J_0(k_m L) dL. \end{aligned} \quad (3.7.54)$$

Все интегралы в правой части равенства (3.7.54) равны нулю за исключением одного, когда $m=n$. Получаем

$$\int_0^{L_0} L J_0^2(k_n L) dL = \frac{L_0^2}{2} J_1^2(k_n L_0). \quad (3.7.55)$$

Таким образом,

$$C_{7n} = \frac{\frac{2}{L_0^2} \int_0^{L_0} L T_{\text{Bxi}}(L) J_0(k_n L) dL}{J_1^2(k_n L_0)}. \quad (3.7.56)$$

Воспользуемся условием (3.7.38). Находим:

$$\frac{\partial T}{\partial X} \Big|_{X=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = - \sum_{n=1}^{\infty} J_0(k_n L) (p_{1n} C_{5n} e^{-p_{1n} X} + p_{2n} C_{6n} e^{-p_{2n} X}) \Big|_{X=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = 0. \quad (3.7.57)$$

Поскольку $J_0(k_n L) \neq 0$, то получаем

$$\sum_{n=1}^{\infty} (p_{1n} C_{5n} e^{-p_{1n} X} + p_{2n} C_{6n} e^{-p_{2n} X}) \Big|_{X=\frac{\sqrt{D_{\text{эф}}}}{\sqrt{D_x}}} = 0. \quad (2.7.58)$$

Далее, подставляя $C_{5n} = C_{7n} - C_{6n}$ в уравнение (3.7.58) с учетом найденной постоянной C_{7n} , находим значение C_{6n} . Затем, зная C_{6n} и C_{7n} , нетрудно найти C_{5n} . Опуская несложные, но громоздкие вычисления, запишем окончательное решение искомой задачи в прежних переменных:

$$\frac{C_i(x, R)}{C_{\text{Bxi}} \Big|_{x=0} \Big|_{R=0}} = 1 - e^{-\frac{\mu_1^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{r_0^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \right.$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{D_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{D_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]}{R_0^2 J_1^2(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-p_{1n} \sqrt{\frac{D_{\text{эф}}}{D_x}}} - p_{2n} e^{-p_{2n} \sqrt{\frac{D_{\text{эф}}}{D_x}}} \right]} \int_0^{R_0} \frac{C_{\text{Bxi}} \Big|_{x=0} - C_{\text{Bxi}}(R)}{C_{\text{Bxi}} \Big|_{x=0} \Big|_{R=0}} dR -$$

$$\left. - \frac{A_1}{b} \right] J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) dR \Big\}. \quad (3.7.59)$$

Уравнение (3.7.59) позволяет рассчитать распределение концентрации сорбируемого иона в жидкой фазе в радиальном и продольном направлениях на i -й тарелке. Общая картина поля концентрации сорбируемого иона в растворе для аппарата в целом может быть получена в результате последовательного решения всех задач (3.7.1) – (3.7.11), (3.7.19) и (3.7.24), составленных для всех тарелок аппарата.

Для определения средней концентрации раствора по высоте аппарата воспользуемся следующей формулой:

$$\tilde{C}_i(x) = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} R C_i(x, R) dR. \quad (3.7.60)$$

Подставляя решение (3.7.59) в формулу (3.7.60) и произведя интегрирование в пределах от 0 до R_0 , получим:

$$\frac{\tilde{C}_i(x)}{C_{\text{ВХ}i}|_{x=0}} = 1 - e^{-\frac{\mu_1^2 \bar{D}_{\text{эф}} x}{r_0^2 w}} \left\{ \frac{A_1}{b} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]}{R_0^2 \sigma_n J_1(\sigma_n) \left[p_{1n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{1n} - p_{2n} \frac{x}{h} \right)} - p_{2n} e^{-\sqrt{\frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{D_x}} \left(p_{2n} - p_{1n} \frac{x}{h} \right)} \right]} \int_0^{R_0} R \left[\frac{C_{\text{ВХ}i}|_{x=0} - C_{\text{ВХ}i}(R)}{C_{\text{ВХ}i}|_{x=0}} - \frac{A_1}{b} \right] J_0 \left(\sigma_n \frac{R}{R_0} \right) dR \right\}. \quad (3.7.61)$$

Уравнение (3.7.61) позволяет рассчитать распределение концентрации целевого компонента в растворе по высоте кипящего слоя ионита, расположенного на тарелке.

Найдем параметры, входящие в уравнения (3.7.25), (3.7.59) и (3.7.61).

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе может быть найден по уравнению Гретца - Нуссельта [12]:

$$\text{Sh} = \frac{\beta d_r}{D} = -\frac{1}{2x_{\div}} \ln \left[8 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{G_n}{\lambda_n^2} \right) \exp(-x_{\div} \lambda_n^2) \right]. \quad (3.7.62)$$

Здесь $x_{\div} = \frac{2h}{d_r \text{Re}' \text{Sc}}$ - безразмерная продольная координата;

$\text{Re}' = \frac{v_{\text{от}} d_r}{\nu}$ - число Рейнольдса; $d_r = \frac{0,423 \varepsilon^{1,25}}{1-\varepsilon} d_3$ - гидравлический

диаметр самого узкого сечения каналов слоя, м; G_n, λ_n - постоянные и собственные значения ряда, определяемые по формулам:

$$\lambda_n = 4n + \frac{8}{3}; \quad G_n = 1,01276 \lambda_n^{-1/3}, \quad n=0,1,2,\dots \quad (3.7.63)$$

В качестве определяющей скорости в Re' используется скорость относительного движения жидкой и твердой фаз $v_{\text{от}}$. Поскольку в аппарате имеет место противоточное движение фаз, то вектор относительной скорости находится сложением векторов $\mathbf{v}_{\text{ж}}$ и $\mathbf{v}_{\text{т}}$. Модуль вектора относительной скорости равен:

$$v_{\text{от}} = v_{\text{ж}} + v_{\text{т}}, \quad (3.7.64)$$

где $v_{\text{ж}} = \frac{v_0}{f}$ - скорость движения жидкой фазы в самом узком сечении

каналов слоя, м/с; $v_{\text{т}} = \frac{w_0}{1-f}$ - скорость движения ионита, м/с; $f = 0,95 \varepsilon^{1,75}$ -

коэффициент минимального живого сечения каналов.

Порозность псевдооживленного слоя ионита определяется по уравнению [13]:

$$\varepsilon = 1,54 \text{Re}_3^{0,264} \text{Ar}^{-0,184}. \quad (3.7.65)$$

Коэффициент продольной диффузии жидкой фазы в аппарате со сплошным кипящим слоем ионита находили из следующего выражения [14]:

$$\frac{\varepsilon B_0}{\alpha} = 0,2 + 0,011 \text{Re}_3^{0,48}, \quad (3.7.66)$$

где $\alpha = \frac{Re_{кр}}{Re_3}$; $Re_{кр}$ – критическое значение числа Рейнольдса, определяемое

из уравнения [4]:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}}. \quad (3.7.67)$$

Коэффициент радиальной диффузии в жидкой фазе находили из уравнения [11]:

$$D_r = \frac{3}{16} \frac{v_0}{\varepsilon} d_3. \quad (3.7.68)$$

Разработанная модель была применена для расчета ионообменного процесса очистки воды от ионов цинка на ионообменном сорбенте в пульсационной колонне с провальными тарелками. На рис. 3.14 приведен пример расчета нижней тарелки ионообменной колонны, выполненный в системе Mathcad. Полученное в результате расчета радиальное распределение концентрации сорбируемого вещества на выходе из нижней тарелки является исходным для расчета вышележащей тарелки.

Дано	
Производительность аппарата по раствору $Q_{ж}$, м ³ /с	$QG := 5.0 \cdot 10^{-5}$
Производительность аппарата по катиониту Q_T , м ³ /с	$QT := 3.5 \cdot 10^{-7}$
Исходная концентрация раствора $C_{вх}$, кг-экв/м ³	$C_{вх} := 0.01$
Диаметр аппарата D_a , м	$DA := 0.1$
Высота слоя катионита на тарелке h , м	$h := 0.03$
Начальная концентрация ионов цинка в катионите $C_{T вх}$, кг-экв/м ³	$CT_{вх} := 0.0$
Степень использования обменной емкости катионита	$\eta T := 0.9$
Радиус частицы катионита r_0 , м	$r0 := 4 \cdot 10^{-4}$
Порозности кипящего слоя катионита	$\varepsilon := 0.6$

Рис. 3.14. Пример расчета ионообменной колонны с провальными тарелками

Коэффициент диффузии ионов цинка в катионите D_T , м ² /с	$D_T := 2 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент диффузии ионов цинка в растворе D , м ² /с	$D := 1.5 \cdot 10^{-9}$
Константы изотермы Фрейндлиха	$\alpha := 0.1$ $\sigma := 2.2$
Радиальная координата внутри аппарата R	$R := 0,001 \cdot \frac{DA}{2}$
Продольная координата по высоте слоя ионита x , м	$x := 0,0005 \cdot h$
Плотность ионита ρ_T , кг/м ³	$\rho_T := 1300$
Плотность раствора $\rho_{ж}$, кг/м ³	$\rho_{ж} := 1000$
Кинематический коэффициент вязкости ν , м ² /с	$\nu := 1 \cdot 10^{-6}$
Расчет	
Радиус аппарата, м	
$R0 := \frac{DA}{2}$	$R0 = 0.05$
Площадь поперечного сечения аппарата, м ²	
$SA := \frac{\pi \cdot DA^2}{4}$	$SA = 7.854 \times 10^{-3}$
Фиктивная скорость раствора v_{ϕ} , м	
$v_{\phi} := \frac{QG}{SA}$	$v_{\phi} = 6.366 \times 10^{-3}$
Фиктивная скорость ионита w_{ϕ} , м	
$w_{\phi} := \frac{QT}{SA}$	$w_{\phi} = 4.456 \times 10^{-5}$
Диаметр зерна ионита, м	
$dz := 2 \cdot r0$	$dz = 8 \times 10^{-4}$
Действительная скорость раствора, м/с	
$v := \frac{QG}{SA \cdot \varepsilon}$	$v = 0.011$
Действительная скорость ионита, м/с	
$w := \frac{QT}{SA \cdot (1 - \varepsilon)}$	$w = 1.114 \times 10^{-4}$

Число Архимеда	$Ar := \frac{dz^3 \cdot (\rho_t - \rho_g) \cdot 9.81}{v^2 \cdot \rho_g}$	$Ar = 1.507 \times 10^3$
Число Рейнольдса для зерна	$Rez := \frac{v_\phi \cdot dz}{v}$	$Rez = 5.093$
Порозность слоя	$\varepsilon := 1.54 \cdot Rez^{0.264} \cdot Ar^{-0.184}$	$\varepsilon = 0.6157$
Число Рейнольдса для зерна	$Re := \frac{v_\phi \cdot DA}{v}$	$Re = 636.62$
Число Рейнольдса критическое	$Re_{kp} := \frac{Ar}{1400 + 5.22 \cdot \sqrt{Ar}}$	$Re_{kp} = 0.94$
Кэффициент	$\alpha_1 := \frac{Re_{kp}}{Rez}$	$\alpha_1 = 0.185$
Кэффициент продольной диффузии жидкой фазы D_x , м ² /с	$D_x := \frac{v_\phi \cdot dz \cdot \varepsilon}{\alpha_1 \cdot (0.2 + 0.011 \cdot Rez^{0.48})}$	$D_x = 7.582 \times 10^{-5}$
Кэффициент радиальной диффузии жидкой фазы D_r , м ² /с	$D_r := \frac{3}{16} \cdot \frac{v \cdot dz}{\varepsilon}$	$D_r = 2.585 \times 10^{-6}$
Кэффициент минимального живого сечения каналов	$f := 0.95 \cdot \varepsilon^{1.75}$	$f = 0.407$
Скорость движения жидкой фазы в самом узком сечении каналов слоя, м/с	$v_g := \frac{v_\phi}{f}$	$v_g = 0.016$

Скорость движения ионита, м/с

$$v_t := \frac{w\phi}{1-f} \quad v_t = 7.51 \times 10^{-5}$$

Модуль вектора относительной скорости, м/с

$$v_{ot} := v_g + v_t \quad v_{ot} = 0.016$$

Гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов слоя, м

$$d_r := \frac{0.423 \cdot \varepsilon^{1.25} \cdot dz}{1-\varepsilon} \quad d_r = 4.803 \times 10^{-4}$$

Число Рейнольдса

$$Re_{ot} := \frac{v_{ot} \cdot d_r}{\nu} \quad Re_{ot} = 7.557$$

Число Шмидта

$$Sc := \frac{\nu}{D} \quad Sc = 666.6667$$

Безразмерная продольная координата

$$x_x := \frac{2 \cdot h}{d_r \cdot Re_{ot} \cdot Sc} \quad x_x = 0.025$$

Количество слагаемых в уравнении Гретца-Нуссельта

$$nk := 0..20$$

Число Шервуда

$$Sh := \left(\frac{-1}{2x_x} \right) \cdot \ln \left[8 \cdot \sum_{nk=0}^{20} \left[\frac{1.01276 \cdot \left(4 \cdot nk + \frac{8}{3} \right)^{\frac{-1}{3}}}{\left(4 \cdot nk + \frac{8}{3} \right)^2} \cdot e^{-x_x \cdot \left(4 \cdot nk + \frac{8}{3} \right)^2} \right] \right]$$

$$Sh = 6.541$$

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе β , м/с

$$\beta := \frac{Sh \cdot D}{d_r} \quad \beta = 2.043 \times 10^{-5}$$

Равновесное значение адсорбции, кг-экв/м³

$$СТР := \sigma \cdot C_{вх}^{\alpha} \quad СТР = 1.388$$

Концентрация цинка в катионите на выходе из аппарата, кг-экв/м³

$$СТ_{вых} := \eta \Gamma \cdot СТР \quad СТ_{вых} = 1.249$$

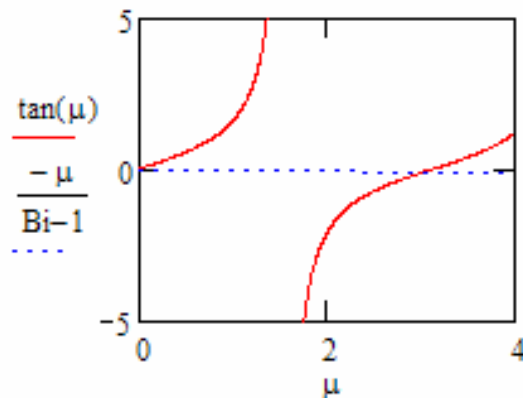
Коэффициент m в уравнении линейной изотермы сорбции

$$m := \sigma \cdot \alpha \cdot C_{вх}^{\alpha-1} \quad m = 13.881$$

Число Био

$$Bi := \frac{\beta \cdot r_0}{DT \cdot m} \quad Bi = 29.431$$

Первый ненулевой корень характеристического уравнения



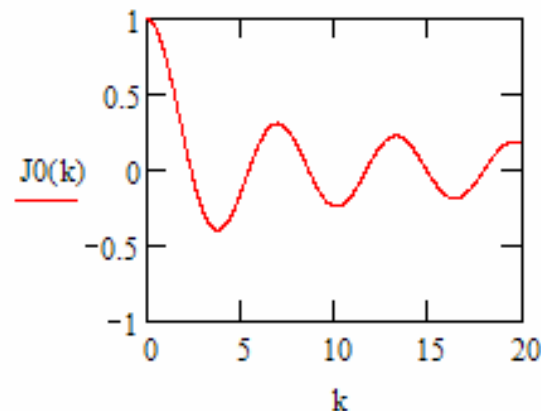
$$F(\mu) := \tan(\mu) + \left(\frac{\mu}{Bi - 1} \right)$$

$$a2 := 3.14 \quad a1 := 2$$

$$\mu := \text{root}(F(\mu), \mu, a1, a2)$$

$$\mu = 3.035$$

Корни характеристического уравнения $J_0(k)=0$



$$\begin{array}{l}
 i := 0..4 \\
 \left. \begin{array}{l} 2 \\ 5 \\ 8 \\ 11 \\ 17 \end{array} \right\} k := \\
 \text{Given} \\
 J_0(k) = 0 \\
 k := \text{Find}(k) \\
 k_i = \\
 \begin{array}{|c|} \hline 2.405 \\ \hline 5.52 \\ \hline 8.654 \\ \hline 11.792 \\ \hline 18.071 \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

Коэффициенты и слагаемые

$$\zeta := \frac{CTP}{C_{\text{вх}}} \quad \chi := \frac{h^2}{r_0^2} \quad V := \frac{v \cdot h}{\sqrt{DT} \cdot \sqrt{Dx}} \quad E := \frac{\sqrt{DT} \cdot \sqrt{Dx} \cdot h}{r_0^2 \cdot w} \quad \gamma := \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$$

$$b := V \cdot \mu^2 \cdot E + \mu^4 \cdot E^2 \quad a := V + 2\mu^2 \cdot E$$

$$p1(i) := \frac{a}{2} + \sqrt{\left(\frac{a^2}{4}\right) - b + \left(\frac{Dx}{Dr} \cdot k_i\right)^2} \quad p2(i) := \frac{a}{2} - \sqrt{\left(\frac{a^2}{4}\right) - b + \left(\frac{Dx}{Dr} \cdot k_i\right)^2}$$

$$P1(i, x) := p1(i) \cdot e^{-\sqrt{\frac{DT}{Dx}} \cdot \left(p1(i) - p2(i) \cdot \frac{x}{h}\right)} - p2(i) \cdot e^{-\sqrt{\frac{DT}{Dx}} \cdot \left(p2(i) - p1(i) \cdot \frac{x}{h}\right)}$$

$$P2(i) := p1(i) \cdot e^{-p1(i) \cdot \sqrt{\frac{DT}{Dx}}} - p2(i) \cdot e^{-p2(i) \cdot \sqrt{\frac{DT}{Dx}}}$$

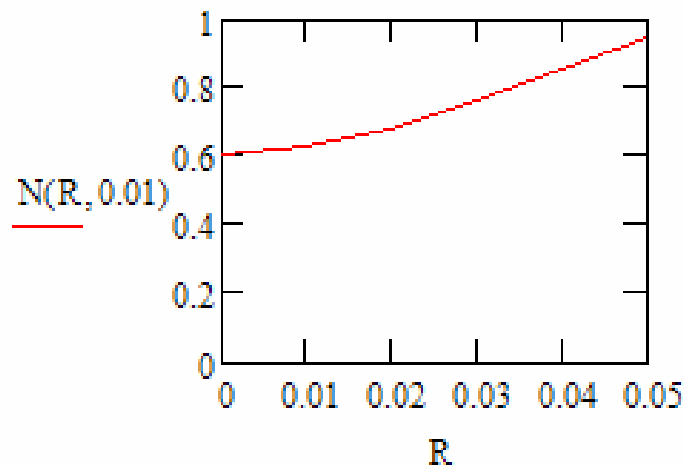
$$NT_{\text{ввх}} := \frac{CTP - CT_{\text{ввх}}}{CTP} \quad A1 := \frac{6 \cdot \zeta \cdot \chi \cdot \gamma \cdot NT_{\text{ввх}} \cdot (\sin(\mu) - \mu \cdot \cos(\mu))^2}{\mu \cdot (\mu - \sin(\mu) \cdot \cos(\mu))}$$

$$I(i) := \int_0^{R0} R \cdot \left(NT_{\text{ввх}} - \frac{A1}{b}\right) \cdot J_0\left(k_i \cdot \frac{R}{R0}\right) dR$$

Расчет радиального поля концентрации раствора

$$N(R, x) := 1 - e^{-\frac{\mu^2 \cdot DT \cdot x}{r0^2 \cdot w}} \cdot \left[\frac{A1}{b} + \sum_{i=0}^4 \left(\frac{2 \cdot J0\left(k_i \cdot \frac{R}{R0}\right) \cdot P1(i, x)}{R0^2 \cdot J1(k_i)^2 \cdot P2(i)} \cdot I(i) \right) \right]$$

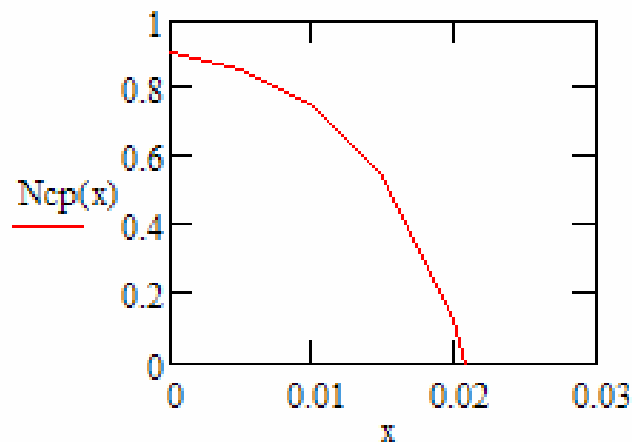
Распределение безразмерной концентрации раствора по радиусу аппарата на нижней тарелке



Расчет продольного поля концентрации раствора

$$N_{cp}(x) := 1 - e^{-\frac{\mu^2 \cdot DT \cdot x}{r0^2 \cdot w}} \cdot \left[\frac{A1}{b} + \sum_{i=0}^4 \left(\frac{4 \cdot P1(i, x)}{R0^2 \cdot J1(k_i) \cdot P2(i) \cdot k_i} \cdot I(i) \right) \right]$$

Распределение безразмерной концентрации раствора по высоте слоя ионита на нижней тарелке



3.8. Сушилка с кипящим слоем

В однокамерной сушилке с кипящим слоем происходит процесс непрерывной сушки дисперсного материала (рис. 3.15). В сушилку подается G_1 кг/с влажного материала, имеющего температуру \bar{t}_1 °С и влажный воздух, содержащий L кг/с абсолютно сухого воздуха. Перед калорифером воздух имеет энтальпию I_0 дж/кг сухого воздуха. После нагрева в калорифере, т.е. на входе в сушилку энтальпия воздуха повышается до I_1 дж/кг сухого воздуха. В сушилке из материала испаряется W кг/с влаги и из сушилки удаляется G_2 кг/с высушенного материала с температурой \bar{t}_2 °С.

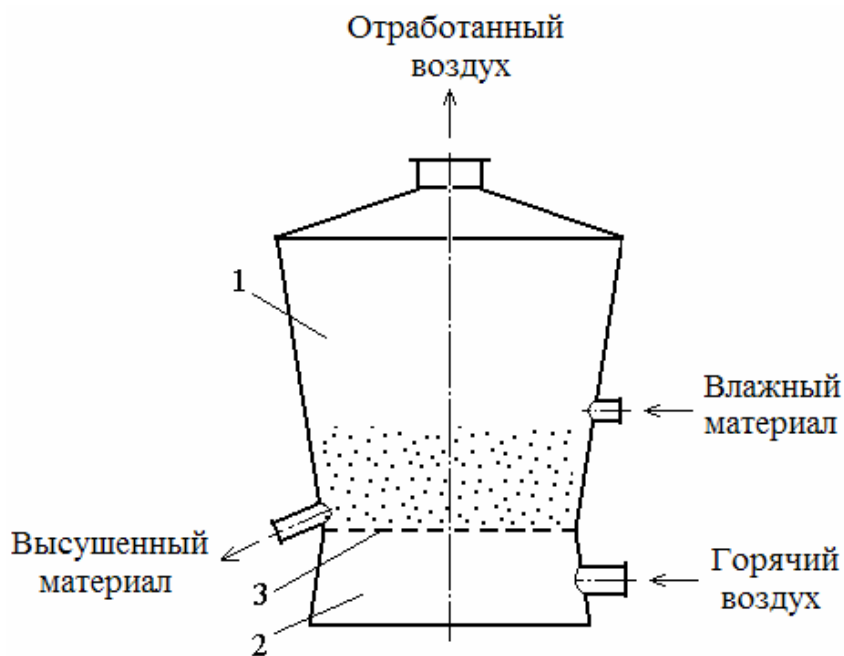


Рис. 3.15. Однокамерная сушилка с кипящим слоем:

- 1 – сушильная камера; 2 – газовая камера;
- 3 – газораспределительная решетка

Составим уравнение материального баланса для всего материала:

$$G_1 - G_2 = W, \quad (3.8.1)$$

для абсолютно сухого вещества:

$$G_1 \frac{100 - w_1}{100} = G_2 \frac{100 - w_2}{100}, \quad (3.8.2)$$

для влаги, испаряющейся из материала:

$$Lx_0 + W = Lx_2, \quad (3.8.3)$$

где w_1, w_2 – начальная и конечная влажность материала, x_0, x_2 – влагосодержание воздуха до калорифера и после сушилки.

Из уравнения (3.8.1) можно найти количество влаги, удаляемой при сушке:

$$W = G_1 - G_2. \quad (3.8.4)$$

Используя соотношения (3.8.2) и (3.8.4), находим:

$$W = G_1 \frac{w_1 - w_2}{100 - w_2} = G_2 \frac{w_1 - w_2}{100 - w_1}. \quad (3.8.5)$$

Из балансового уравнения (3.8.3) определяем расход абсолютно сухого воздуха на сушку:

$$L = \frac{W}{x_2 - x_0}. \quad (3.8.6)$$

Удельный расход воздуха на испарение из материала 1 кг влаги равен:

$$l = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_0}. \quad (3.8.7)$$

Составим уравнение теплового баланса сушилки:

$$LI_0 + G_{2cm} \bar{t}_1 + Wc_v \bar{t}_1 + Q_k = LI_2 + G_2 c_m \bar{t}_2 + Q_{п}, \quad (3.8.8)$$

где c_m, c_v – удельная теплоемкость высушенного материала и теплоемкость влаги, $Q_{п}$ – потери теплоты в окружающую среду.

Из этого уравнения можно определить общий расход теплоты на сушку:

$$Q_k = L(I_2 + I_0) + G_2 c_m (\bar{t}_2 - \bar{t}_1) - Wc_v \bar{t}_1 + Q_{п}. \quad (3.8.9)$$

Разделив обе части последнего уравнения на W , получим выражение для расчета удельного расхода теплоты на 1 кг испаренной влаги:

$$q_k = l(I_0 + I_2) + q_m - c_v \bar{t}_1 + q_{п}, \quad (3.8.10)$$

где $l = \frac{L}{W}$, $q_m = \frac{G_2 c_m (\bar{t}_2 - \bar{t}_1)}{W}$ - удельный расход теплоты на нагрев высушиваемого материала, $q_{п} = \frac{Q_{п}}{W}$ - удельные потери теплоты в окружающую среду.

Сформулируем основные допущения модели.

Процесс сушки характеризуется тремя периодами: периодом прогрева материала, периодом постоянной скорости сушки (I период) и периодом падающей скорости сушки (II период). На рис. 3.16 показаны соответственно зависимости изменения влажности (а) и температуры (б) материала от времени процесса. В связи с тем, что расход теплоты в период прогрева материала (по кривой АВ) и его продолжительность в сравнении с расходами теплоты в I и II периоды и их продолжительностью являются незначительными, то расчет периода прогрева материала выполнять не будем. В период постоянной скорости сушки все тепло, подводимое к материалу, затрачивается на поверхностное испарение влаги (прямая ВС). При этом температура материала остается постоянной и равной температуре мокрого термометра t_m . Скорость сушки в этот период лимитируется скоростью поверхностного испарения. В период падающей скорости сушки испарение влаги с поверхности материала замедляется, и его температура начинает повышаться (по кривой CD). В этот период перенос влаги в частице материала лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией, а перенос теплоты определяется как внешним, так и внутренним теплообменом. Будем считать, что высушиваемый материал является монодисперсным. Частицы имеют сферическую форму. Структура потоков материала и сушильного агента описывается моделью идеального смешения.

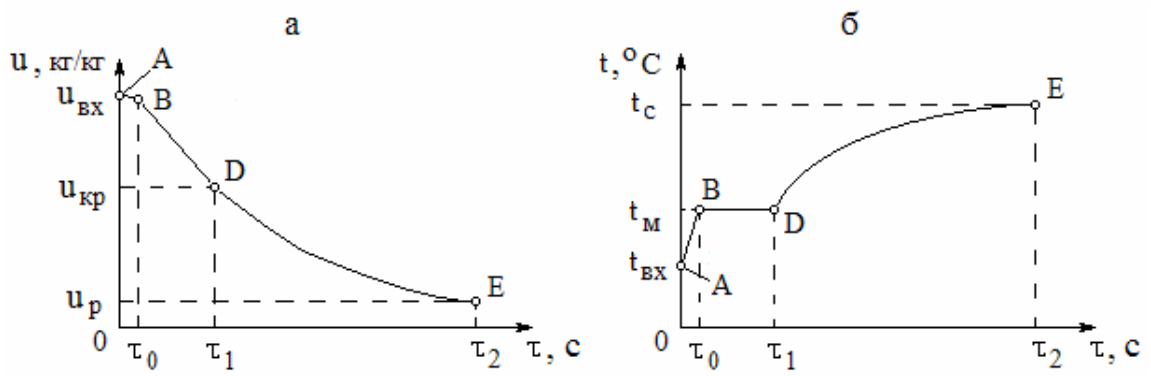


Рис. 3.16. Кривая сушки процесса (а) и температурная кривая материала (б)

Уравнение кривой скорости сушки для первого периода сушки может быть представлено в виде:

$$-\frac{du_{cp}}{d\tau} = N. \quad (3.8.11)$$

Начальное условие к уравнению (2.8.11):

$$u_{cp}|_{\tau=0} = u_{BX}, \quad (3.8.12)$$

где u_{cp} – влагосодержание частицы, u_{BX} – среднее влагосодержание дисперсного материала на входе в сушилку, N – константа скорости сушки.

Решение уравнения (3.8.11) с условием (3.8.13) имеет вид:

$$u_{cp}(\tau) = u_{BX} - N\tau. \quad (3.8.12)$$

В период падающей скорости сушки диффузия влаги из пор к поверхности материала описывается уравнением:

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (3.8.13)$$

Начальные и граничные условия к уравнению (3.8.13):

$$u(r, \tau)|_{\tau=0} = u_{KP}; \quad (3.8.14)$$

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad (3.8.15)$$

$$k \frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \beta (u_p - u(r, \tau) \Big|_{r=r_0}). \quad (3.8.16)$$

Уравнение для определения среднего влагосодержания в частице:

$$u_{\text{ср}}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 u(r, \tau) dr. \quad (3.8.17)$$

Здесь k – коэффициент теплопроводности, $u_{\text{кр}}$ и u_p – критическое и равновесное влагосодержание, r – радиальная координата внутри частицы, r_0 – радиус частицы, β – коэффициент массоотдачи в газовой фазе.

Решение системы уравнений (3.8.13) – (3.8.17) имеет вид:

$$u_{\text{ср}}(\tau) = u_{\text{кр}} + (u_p - u_{\text{кр}}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)^2}{\mu_n^2 (\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n)} e^{-\frac{\mu_n^2 k_{\text{эф}} \tau}{r_0^2}}, \quad (3.8.18)$$

где μ_n – корни трансцендентного уравнения:

$$\text{tg} \mu = -\frac{\mu}{\text{Bi}_m - 1}. \quad (3.8.19)$$

Функция распределения частиц на выходе из сушилки по времени пребывания, характеризующая гидродинамику процесса в режиме идеального смешения, имеет вид:

$$f(\tau) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}, \quad (3.8.20)$$

где τ_0 – среднее время пребывания.

Среднее влагосодержание частицы на выходе из сушилки может быть найдено по уравнению:

$$u_{\text{вых}} = \int_0^{\tau_{\text{кр}}} u_{\text{ср}}(\tau) f(\tau) d\tau + \int_{\tau_{\text{кр}}}^{\infty} u_{\text{ср}}(\tau) f(\tau) d\tau. \quad (3.8.21)$$

При достаточно большом времени пребывания дисперсного материала в сушилке в правой части решений (3.8.12) и (3.8.18) можно ограничиться только первыми слагаемыми бесконечного ряда. С учетом этого подставим

(3.8.20), а также (3.8.12) и (3.8.18) соответственно в первое и второе слагаемые уравнения (3.8.21). Получаем

$$\begin{aligned}
 u_{\text{ВЫХ}} &= \int_0^{\tau_{\text{кр}}} (u_{\text{ВХ}} - N\tau) \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau + \\
 &+ u_p + \int_{\tau_{\text{кр}}}^{\infty} \left[(u_{\text{кр}} - u_p) A_1 e^{-\frac{\mu_1^2 k \tau}{r_0^2}} \right] \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = \\
 &= u_{\text{ВХ}} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_0}} \right) + N \left[e^{-\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_0}} (\tau_{\text{кр}} + \tau_0) - \tau_0 \right] + u_p + \\
 &+ \frac{(u_{\text{кр}} - u_p) A_1}{\frac{\mu_1^2 k \tau_0}{r_0^2} + 1} e^{-\left(\frac{\mu_1^2 k}{r_0^2} + \frac{1}{\tau_0} \right) \tau_{\text{кр}}}, \quad (3.8.22)
 \end{aligned}$$

где $A_1 = \frac{6(\sin \mu_1 - \mu_1 \cos \mu_1)^2}{\mu_1^2 (\mu_1 - \sin \mu_1 \cos \mu_1)}$.

Уравнение (3.8.22) позволяет рассчитать среднее влагосодержание дисперсного материала на выходе из сушилки.

Рассмотрим теперь процесс теплообмена в сушилке. В период прогрева материала его температура возрастает от начальной температуры $t_{\text{вх}}$ до температуры мокрого термометра $t_{\text{м}}$ и остается постоянной до периода падающей скорости сушки. В связи с тем, что при разработке математического описания была принята модель идеального смешения материала в псевдооживленном слое, то можно считать, что начальная температура материала во втором периоде сушки равна температуре мокрого термометра, т.е. $\bar{t}_1 = t_{\text{м}}$.

Изменение температуры частицы материала во втором периоде сушки описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial \bar{t}(r, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \bar{t}(r, \tau)}{\partial r} \right]. \quad (3.8.23)$$

$$\bar{t}(r, \tau) \Big|_{\tau=0} = \bar{t}_1; \quad (3.8.24)$$

$$\frac{\partial \bar{t}(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad (3.8.25)$$

$$\lambda \frac{\partial \bar{t}(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \alpha \left[t_c - \bar{t}(r, \tau) \Big|_{r=r_0} \right]. \quad (3.8.26)$$

$$\bar{t}_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \bar{t}(r, \tau) dr, \quad (3.8.27)$$

где a – коэффициент температуропроводности, \bar{t} – температура частицы, \bar{t}_1 – начальная температура частицы, t_c температура среды, α – коэффициент теплоотдачи в газовой фазе, λ – коэффициент теплопроводности.

Решение системы уравнений (3.8.23) – (3.8.27) имеет вид:

$$\bar{t}_{cp}(\tau) = \bar{t}_1 + (t_c - \bar{t}_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(\sin \sigma_n - \sigma_n \cos \sigma_n)^2}{\sigma_n^2 (\sigma_n - \sin \sigma_n \cos \sigma_n)} e^{-\frac{\sigma_n^2 a \tau}{r_0^2}}, \quad (3.8.28)$$

где σ_n – корни трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{tg} \sigma = -\frac{\sigma}{Bi - 1}. \quad (3.8.29)$$

Для определения температуры материала на выходе из сушилки может быть использовано уравнение:

$$\bar{t}_2 = \int_{\tau_{кр}}^{\infty} f(\tau) \bar{t}_{cp}(\tau) d\tau. \quad (3.8.30)$$

При достаточно большом времени пребывания дисперсного материала в сушилке в правой части решения (3.8.28) можно ограничиться только

первыми слагаемыми бесконечного ряда. С учетом этого подставим (3.8.20) и (3.8.28) в уравнение (3.8.30). Получаем:

$$\bar{t}_2 = \int_{\tau_{кр}}^{\infty} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \left[\bar{t}_1 + (t_c - \bar{t}_1) B_1 e^{-\frac{\sigma_1^2 a \tau}{r_0^2}} \right] d\tau = \bar{t}_1 + \frac{(t_c - \bar{t}_1) B_1}{\frac{\sigma_1^2 a \tau_0}{r_0^2} + 1} e^{-\left(\frac{\sigma_1^2 a}{r_0^2} + \frac{1}{\tau_0} \right) \tau_{кр}}, \quad (3.8.31)$$

где $B_1 = \frac{6(\sin \sigma_1 - \sigma_1 \cos \sigma_1)^2}{\sigma_1^2 (\sigma_1 - \sin \sigma_1 \cos \sigma_1)}$.

Уравнение (3.8.31) позволяет рассчитать среднюю температуру дисперсного материала на выходе из сушилки.

На рис. 3.17 приведен пример расчета процесса сушки дисперсного материала в однокамерной сушилке с кипящим слоем с помощью разработанной математической модели. Расчет выполнен в системе Mathcad.

Исходные данные	
Производительность сушилки по сухому материалу G_2 , кг/с	$G_2 := 0.1$
Диаметр аппарата D_a , м	$D_a := 1$
Высота кипящего слоя H , м	$H := 0.3$
Влагосодержание материала, поступающего на сушку $u_{вх}$, кг/кг	$u_{вх} := 0.35$
Температура воздуха, поступающего в сушилку t_c , °C	$t_c := 200$
Температура материала, поступающего на сушку θ_1 , °C	$\theta_1 := 10$
Средний диаметр частиц материала d_3 , м	$d_3 := 1 \cdot 10^{-3}$
Рабочая скорость воздуха w , м/с	$w := 1.8$

Рис. 3.17. Пример расчета сушилки с кипящим слоем

Плотность материала ρ_M , кг/м ³	$\rho_M := 1500$
Плотность сушильного агента, кг/м ³	$\rho_T := 1$
Динамический коэффициент вязкости сушильного агента μ , Па·с	$\mu_T := 2 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент скорости сушки N , 1/с	$N := 0.001$
Коэффициент массопроводности материала k , м ² /с	$k := 1 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент массоотдачи β , м/с	$\beta := 0.14$
Равновесное влагосодержание u_p , кг/кг	$u_p := 0.002$
Критическое влагосодержание $u_{кр}$, кг/кг	$u_{кр} := 0.15$
Расчет	
Радиус частицы	
$r_0 := \frac{d_3}{2}$	$r_0 = 5 \times 10^{-4}$
Критерий Рейнольдса	
$Re := \frac{w \cdot d_3 \cdot \rho_T}{\mu_T}$	$Re = 90$
Критерий Архимеда	
$Ar := \frac{d_3^3 \cdot \rho_T \cdot 9.81 \cdot \rho_M}{\mu_T^2}$	$Ar = 3.679 \times 10^4$
Порозность слоя	
$\varepsilon := \left(\frac{18 \cdot Re + 0.36 \cdot Re^2}{Ar} \right)^{0.21}$	$\varepsilon = 0.644$

Площадь газораспределительной решетки, м²

$$S_p := \frac{\pi \cdot D_a^2}{4} \quad S_p = 0.785$$

Среднее время пребывания, с

$$\tau_0 := \frac{S_p \cdot H \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_M}{G_2} \quad \tau_0 = 1.257 \times 10^3$$

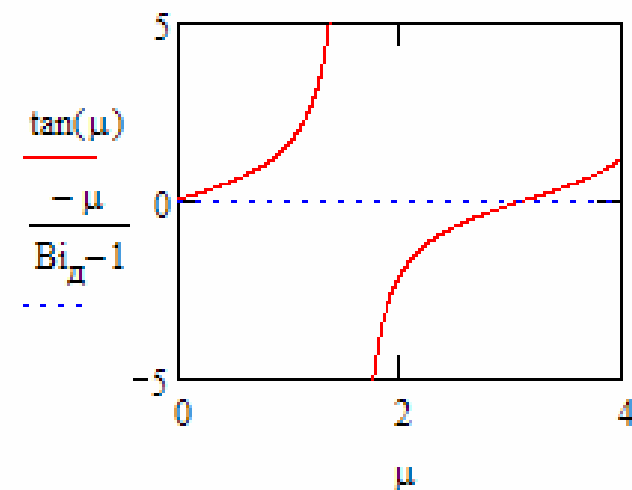
Продолжительность периода постоянной скорости сушки, с

$$\tau_{кр} := \frac{u_{вх} - u_{кр}}{N} \quad \tau_{кр} = 200$$

Диффузионный критерий Био

$$Bi_D := \frac{\beta \cdot \tau_0}{k} \quad Bi_D = 7 \times 10^4$$

Найдем первый ненулевой корень характеристического уравнения



$$F(\mu) := \tan(\mu) + \left(\frac{\mu}{Bi_D - 1} \right)$$

$$\mu := \text{root}(F(\mu), \mu, 2, 3.142)$$

Корень характеристического уравнения

$$\mu = 3.141$$

Коэффициенты

$$A_1 := \frac{6 \cdot (\sin(\mu) - \mu \cdot \cos(\mu))^2}{\mu^2 \cdot (\mu - \sin(\mu) \cdot \cos(\mu))}$$

$$I_1 := u_{\text{ВХ}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_0}} \right) + N \cdot \left(\tau_{\text{кр}} \cdot e^{-\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_0}} + \tau_0 \cdot e^{-\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_0}} - \tau_0 \right)$$

$$I_2 := u_p + \frac{(u_{\text{кр}} - u_p) \cdot A_1 \cdot e^{-\left(\frac{\mu^2 \cdot k}{\tau_0^2} + \frac{1}{\tau_0} \right) \cdot \tau_{\text{кр}}}}{\tau_0 \cdot \left(\frac{\mu^2 \cdot k}{\tau_0^2} + \frac{1}{\tau_0} \right)}$$

Влагосодержание материала на выходе из аппарата, кг/кг

$$u_{\text{ВЫХ}} := I_1 + I_2$$

$$u_{\text{ВЫХ}} = 0.039$$

3.9. Кристаллизатор с псевдооживленным слоем

В вакуум–кристаллизаторной установке с псевдооживленным слоем (рис. 3.18) протекает изогидрический процесс кристаллизации соли из водного раствора.

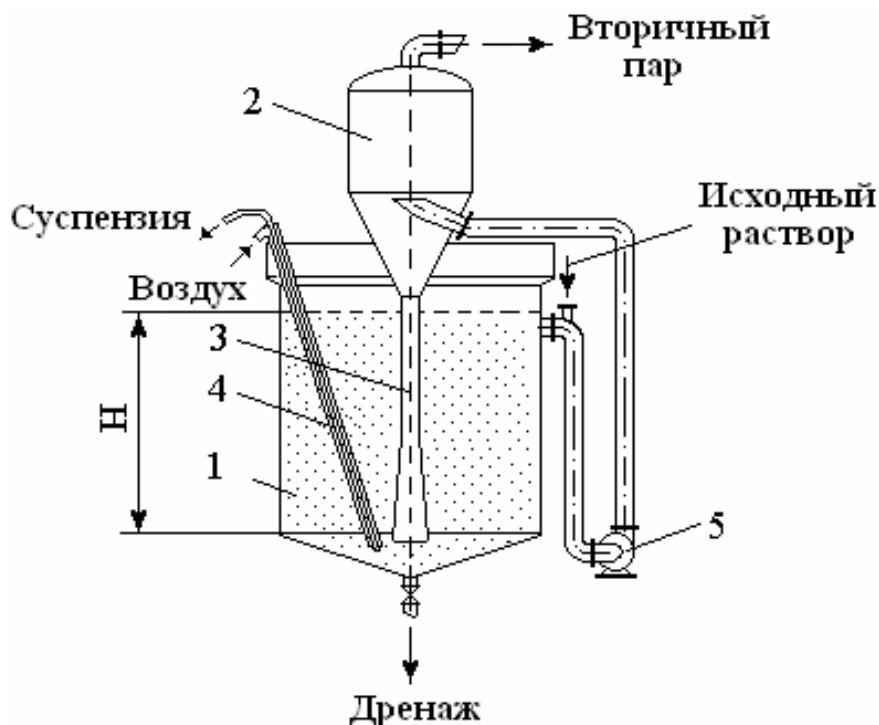


Рис. 3.18. Вакуум–кристаллизационная установка:

- 1 – кристаллораститель, 2 – испаритель,
3 – барометрическая труба; 4 – эрлифт; 5 – насос

Исходный раствор поступает во всасывающую линию циркуляционного насоса 5, где смешивается с циркулирующим раствором. Затем раствор насосом 5 направляется в испаритель 2, находящийся под вакуумом. Здесь часть растворителя испаряется, температура раствора понижается до точки кипения, соответствующей остаточному давлению в испарителе. Вторичный пар удаляется в верхней части испарителя 2. Перенасыщенный в результате охлаждения раствор поступает по барометрической трубе 3 в

кристаллораститель 1, где происходит образование и рост кристаллов. Интенсивное перемешивание в условиях псевдооживленного слоя способствует увеличению скорости процесса и получению кристаллов однородной правильной формы. Крупные кристаллы оседают на дно и выводятся из аппарата с помощью эрлифта 4. Пройдя псевдооживленный слой высотой H , раствор возвращается в циркуляционный контур. Цикл повторяется.

Уравнение материального баланса процесса кристаллизации имеет вид:

$$G_H = G_{кр} + G_K + W, \quad (3.9.1)$$

где G_H – расход исходного маточного раствора, кг/с; G_K – расход маточного раствора, удаляемого из аппарата, кг/с; $G_{кр}$ – расход кристаллогидрата, кг/с; W – расход удаляемого раствора, кг/с.

Для циркуляционного контура можно записать:

$$G_c = G_H + G_K, \quad (3.9.2)$$

где G_c – расход маточного раствора после смешения, кг/с.

Баланс по абсолютно сухому веществу запишется так:

$$G_H Y_H = G_{кр}^* + G_K Y_K, \quad (3.9.3)$$

где $G_{кр}^*$ – расход безводной кристаллической фазы в пересчете на чистое растворенное вещество, кг/с; Y_H и Y_K – концентрации начального и конечного маточного раствора, мас. доли.

Расход безводной кристаллической фазы равен:

$$G_{кр}^* = G_{кр} \frac{M}{M_{кр}}, \quad (3.9.4)$$

где M , $M_{кр}$ – молекулярная масса соответственно кристаллов (без растворителя) и кристаллогидрата.

Уравнение теплового баланса в общем виде для случая изогидрической кристаллизации в вакуум-кристаллизатор имеет вид:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \pm Q_6. \quad (3.9.5)$$

Принятые в уравнении (3.9.5) обозначения: $Q_1=G_n c_p t_n$ – приход теплоты с исходным маточным раствором, $Q_2=G_{кр}q$ – теплота кристаллизации; $Q_3=G_{кр}c_{р\ кр} t_k$ – расход теплоты с кристаллогидратами, $Q_4=G_k c_{р\ к} t_k$ – расход теплоты с удаляемым маточным раствором, исходным маточным раствором, $Q_5=Wi$ – расход теплоты с парами растворителя; Q_6 – потери теплоты в окружающую среду.

Полагаем, что в кристаллорастителе протекает стационарный процесс кристаллизации. При движении раствора через псевдооживленный слой происходит процесс роста кристаллов и снижение пересыщения раствора. Выделяющаяся при образовании кристаллов скрытая теплота кристаллизации увеличивает температуру раствора. Это приводит к изменению равновесной концентрации раствора. Считаем, что температура раствора и кристаллов в кристаллорастителе меняется незначительно. Поэтому можно принять, что равновесная концентрация раствора описывается линейной функцией температуры. Для псевдооживленного слоя также можно принять, что структура потока твердой фазы описывается моделью идеального перемешивания, а потока раствора – моделью идеального вытеснения. При этом направление движения раствора совпадает с направлением аксиальной координаты Ox .

При сделанных допущениях математическая постановка задачи может быть сформулирована в виде следующей системы уравнений [15].

Уравнение материального баланса по раствору:

$$v \frac{dC}{dx} + K(C - C_p), \quad (3.9.6)$$

где C – концентрация раствора, $кг/м^3$; C_p – равновесная концентрация раствора, $кг/м^3$; K – коэффициент массопередачи, $м/с$; v – скорость потока раствора.

Уравнение теплового баланса по раствору:

$$v \frac{dt}{dx} + \frac{\alpha_v}{\rho_{\text{сл}} c_{p\text{сл}}} (t_{\text{п}} - t) = 0, \quad (3.9.7)$$

где t - температура раствора, $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{п}}$ - температура на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, $^{\circ}\text{C}$; $\rho_{\text{сл}}$ - плотность псевдоожигенного слоя, $\text{кг}/\text{м}^3$; $c_{p\text{сл}}$ - теплоемкость псевдоожигенного слоя, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; α_v - объемный коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^3\text{К})$.

Граничные условия заданы в виде:

$$C|_{x=0} = C_{\text{н}}; \quad (3.9.8)$$

$$t|_{x=0} = t_{\text{н}}, \quad (3.9.9)$$

где $C_{\text{н}}$ и $t_{\text{н}}$ - концентрация и температура раствора на входе в псевдоожигенный слой.

Зависимость между равновесной концентрацией раствора и его температурой:

$$C_p = at + b, \quad (3.9.10)$$

где a и b - константы.

Дифференциальное уравнение, выражающее тепловой эффект процесса кристаллизации в зависимости от изменения концентрации раствора:

$$v \frac{dC}{dx} + \frac{\alpha_v}{q} (t_{\text{п}} - t) = 0, \quad (3.9.11)$$

где q - скрытая теплота кристаллизации, $\text{Дж}/\text{кг}$.

Преобразуем уравнения материального (3.9.6) и теплового (3.9.7) балансов, используя соответственно уравнения (3.9.10) и (3.9.11). Получаем

$$v \frac{dC}{dx} + K(C - at - b), \quad (3.9.12)$$

$$\frac{dt}{dx} = - \frac{q}{\rho_{\text{сл}} c_{p\text{сл}}} \frac{dC}{dx} = 0. \quad (3.9.13)$$

Введем новые переменные

$$N = C - C_{\text{н}}; \theta = t - t_{\text{н}}. \quad (3.9.14)$$

Математическое описание процесса запишется так:

$$\frac{dN}{dx} + \frac{K}{v}(N - a\theta + B); \quad (3.9.15)$$

$$\frac{d\theta}{dx} = -A \frac{dN}{dx}; \quad (3.9.16)$$

$$N|_{x=0} = 0; \quad (3.9.17)$$

$$\theta|_{x=0} = 0, \quad (3.9.18)$$

где $A = \frac{q}{\rho_{сл} c_{рсл}}$; $B = C_H - at_H - b$.

Применим к уравнениям (3.9.15) и (3.9.16) прямое преобразование Лапласа:

$$sN_L(s) - N_H + \frac{K}{v}N_L(s) + \frac{Ka}{v}\theta_L(s) + \frac{KB}{sv} = 0; \quad (3.9.19)$$

$$s\theta_L(s) - \theta_H = -A[sN_L(s) - N_H], \quad (3.9.20)$$

где $N_H = \theta_H = 0$.

Из уравнения (3.9.20) выразим функцию $N_L(s)$ и подставим её значение в уравнение (3.9.19):

$$\frac{s}{A}\theta_L(s) + \frac{K}{vA}\theta_L(s) + \frac{aK}{v}\theta_L(s) + \frac{KB}{sv} = 0. \quad (3.9.21)$$

Отсюда

$$\theta_L(s) = \frac{KBA}{sv\left(s + \frac{K}{v} + \frac{aKA}{v}\right)}. \quad (3.9.22)$$

Применим следующую формулу обратного преобразования Лапласа [10]:

$$\frac{1}{s(s + \beta)} \rightarrow \frac{1}{\beta}(1 - e^{-\beta t}). \quad (3.9.23)$$

Запишем окончательное решение уравнения теплового баланса (3.9.16) в прежних переменных [15]:

$$t(x) = t_H + A \frac{[C_H - (at_H + b)]}{1 + aA} \left[1 - e^{-\frac{K}{v}(1+aA)x} \right]. \quad (3.9.24)$$

Уравнение (3.9.24) позволяет рассчитать распределение температуры раствора по высоте псевдооживленного слоя.

Найденную функцию $\theta_L(s)$ из выражения (3.9.22) подставим в уравнение (3.9.20) и получим:

$$N_L(s) = -\frac{KB}{sv \left(s + \frac{K}{v} + \frac{aKA}{v} \right)}. \quad (3.9.25)$$

Воспользовавшись формулой (3.9.23), найдем оригинал по изображению и запишем окончательное решение уравнения материального баланса (3.9.15) в прежних переменных [15]:

$$C(x) = C_H - \frac{[C_H - (at_H + b)]}{1 + aA} \left[1 - e^{-\frac{K}{v}(1+aA)x} \right]. \quad (3.9.26)$$

Уравнение (2.9.26) позволяет рассчитать распределение концентрации раствора по высоте псевдооживленного слоя.

Для того чтобы воспользоваться решениями (3.9.24) и (3.9.26), необходимо иметь значения параметров, входящих в эти решения.

Скорость раствора в кристаллорастителе с псевдооживленным слоем можно определить следующим образом:

$$v = 2,33 \left(\frac{\varepsilon}{1,05} \right)^3 \sqrt{r \frac{\rho_{кр} - \rho_{ж}}{\rho_{ж}}}, \quad (3.9.27)$$

где r – средний размер кристаллов, м; $\rho_{ж}$ – плотность раствора, кг/м³; $\rho_{кр}$ – плотность кристаллической фазы, кг/м³; ε – порозность слоя.

Значение коэффициента массопередачи может быть найдено по уравнению:

$$K = 0,105 \cdot 10^{-3} f_{уд} v \left(\frac{v_{ж}}{D} \right)^{0,07}, \quad (3.9.28)$$

где K – коэффициент массопередачи, $1/с$; D – коэффициент диффузии в растворе, $м^2/с$; $f_{уд}$ – удельная поверхность кристаллов, $м^2/м^3$; $v_{ж}$ – кинематический коэффициент вязкости раствора, $м^2/с$.

Удельная поверхность кристаллов в псевдооживленном слое равна:

$$f_{уд} = 0,447 \sqrt{\frac{(\rho_{кр} - \rho_{ж})(1 - \varepsilon)\varepsilon^3 g}{v\mu_{ж}}}, \quad (3.9.29)$$

где $\mu_{ж}$ – динамический коэффициент вязкости раствора, $Па \cdot с$.

Плотность псевдооживленного слоя можно определить по формуле:

$$\rho_{сл} = \rho_{ж}\varepsilon + \rho_{кр}(1 - \varepsilon). \quad (3.9.30)$$

Теплоемкость псевдооживленного слоя равна:

$$c_{рсл} = \frac{c_{ж}\rho_{ж}\varepsilon + c_{ркр}\rho_{кр}(1 - \varepsilon)}{\rho_{ж}\varepsilon + \rho_{кр}(1 - \varepsilon)}, \quad (3.9.31)$$

где $c_{ж}$ – теплоемкость раствора, $Дж/(кг \cdot К)$; $c_{ркр}$ – теплоемкость кристаллической фазы, $Дж/(кг \cdot К)$.

Для проверки правильности выполненных расчетов обычно сравнивают принятое значение среднего размера кристаллов с расчетным значением. Для этого сначала определяют массу кристаллов в слое по формуле:

$$G_{крсл} = 0,785 D_a^2 H (1 - \varepsilon) \rho_{кр}, \quad (3.9.32)$$

где $G_{крсл}$ – масса кристаллов, $кг$; D_a – диаметр кристаллорастителя, $м$; H – высота псевдооживленного слоя, $м$.

Находим коэффициент скорости роста кристаллов:

$$k = \frac{K r}{1 - \varepsilon}, \quad (3.9.33)$$

Расчетное значение среднего размера кристаллов:

$$r_p = \frac{kvG_{\text{крсл}}(C_H - C_K)}{\rho_{\text{кр}}KNG_{\text{кр}}}, \quad (3.9.34)$$

где $G_{\text{кр}}$ – расход кристаллогидрата, кг/с.

Значение расхода кристаллогидрата найдем из совместного решения уравнений (3.9.1) – (3.9.2)

$$G_{\text{кр}} = \frac{G_H(Y_K - Y_H) - WY_K}{Y_K - M/M_{\text{кр}}}. \quad (3.9.35)$$

Расхождение значений r_p и r не должно превышать принятой погрешности.

На рис. 3.19 приведен расчет кристаллорастителя для кристаллизации MgSO_4 из водного раствора, выполненный в системе Mathcad.

Дано	
Производительность установки по соли $G_{\text{кр}}$, кг/с	$G_{\text{кр}} := 0.16$
Объемный расход циркулирующего раствора в кристаллорастителе Q_p , м ³ /с	$Q_p := 0.065$
Концентрация соли в исходном растворе C_H кг/м ³	$C_H := 340$
Расход удаляемого растворителя W , м ³ /с	$W := 0.03$
Температура исходного раствора t_H °C	$t_H := 15$
Рабочая высота псевдоожиженного слоя H , м	$H := 5$
Кoeffициенты в уравнении зависимости равновесной концентрации раствора от температуры	$a := 5$
	$b := 260$
	$q := 6.5 \cdot 10^4$
Теплота кристаллизации q , Дж/кг	$c_{\text{кр}} := 950$
Теплоемкость кристаллов $c_{\text{кр}}$, Дж/(кг К)	

Рис. 3.19. Пример расчета кристаллизатора с псевдоожиженным слоем

Теплоемкость маточного раствора $c_{\text{мр}}$, Дж/(кг К)	$c_{\text{мр}} := 3360$
Средний размер кристаллов r , м	$r := 2 \cdot 10^{-3}$
Порозность	$\varepsilon := 0.75$
Плотность кристаллической фазы $\rho_{\text{кр}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{кр}} := 1680$
Плотность раствора $\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{ж}} := 1300$
Кoeffициент диффузии соли в воде D , м ² /с	$D := 3.4 \cdot 10^{-10}$
Кинематический коэффициент вязкости маточного раствора ν , м ² /с	$\nu := 5.4 \cdot 10^{-6}$
Продольная координата по высоте псевдооживленного слоя x , м	$x := 0, 0.5 \dots H$
Расчет	
Скорость раствора в кристаллорастителе, м/с	
$v = 2.33 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{1.05} \right)^3 \cdot \sqrt{r \cdot \frac{\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}}$	$v = 0.021$
Удельная поверхность кристаллов, м ² /м ³	
$f_{\text{уд}} := 0.447 \cdot \sqrt{\frac{(\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{ж}}) \cdot (1 - \varepsilon) \varepsilon^3 \cdot 9.81}{\nu \cdot \nu \cdot \rho_{\text{ж}}}}$	$f_{\text{уд}} = 738.284$
Кoeffициент массопередачи, 1/с	
$K := 0.105 \cdot 10^{-3} \cdot f_{\text{уд}} \cdot \nu \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.07}$	$K = 3.132 \times 10^{-3}$

Площадь поперечного сечения кристаллорастителя, м^2

$$F_a := \frac{Q_p}{v} \quad F_a = 3.166$$

Диаметр кристаллорастителя D_a , м

$$D_a := \sqrt{\frac{4 \cdot F_a}{\pi}} \quad D_a = 2$$

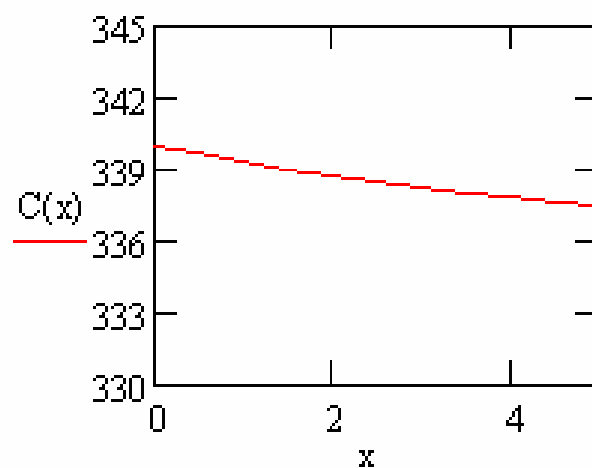
Коэффициент

$$A := \frac{q}{c_{\text{мр}} \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \varepsilon + c_{\text{кр}} \cdot \rho_{\text{кр}} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad A = 0.018$$

Расчет распределения концентрации раствора, $\text{кг}/\text{м}^3$, по высоте кристаллорастителя

$$C(x) := C_H - \frac{C_H - (a \cdot t_H + b)}{1 + a \cdot A} \cdot \left[1 - e^{\frac{-K}{v} \cdot (1 + a \cdot A) \cdot x} \right]$$

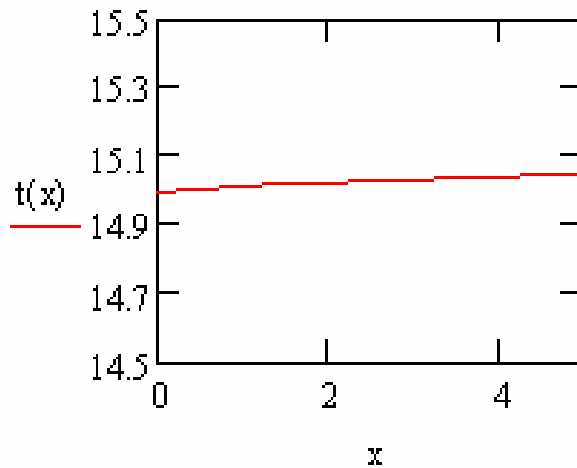
Распределение концентрации раствора по высоте кристаллорастителя



Расчет распределения температуры раствора ($^{\circ}\text{C}$) по высоте кристаллорастителя

$$t(x) := t_H + A \cdot \frac{C_H - (a \cdot t_H + b)}{1 + a \cdot A} \cdot \left[1 - e^{\frac{-K}{v} \cdot (1+a \cdot A) \cdot x} \right]$$

Распределение температуры раствора по высоте кристаллорастителя



Проверка расчета кристаллорастителя

Масса кристалла в слое, кг

$$G_{\text{сл}} := \frac{\pi \cdot D_a^2}{4} \cdot H \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{кр}} \quad G_{\text{сл}} = 6.649 \times 10^3$$

Коэффициент скорости роста кристаллов, м/с

$$k := \frac{K \cdot r}{1 - \varepsilon} \quad k = 2.506 \times 10^{-5}$$

Расчетное значение среднего размера кристаллов, м

$$r_p := \frac{k \cdot v \cdot G_{\text{сл}}}{\rho_{\text{кр}} \cdot K \cdot H \cdot G_{\text{кр}}} \cdot (C_H - C(H)) \quad r_p = 2.10544 \times 10^{-3}$$

Расхождение с принятым значением размера кристаллов, %

$$\Delta := \left(1 - \frac{r}{r_p} \right) \cdot 100 \quad \Delta = 5.008$$

Глава 4. Обобщенное математическое описание химико-технологического процесса

Центральной процедурой в системном анализе процессов химической технологии является построение обобщенной модели, учитывающей многие факторы и взаимосвязи ХТС. Рассмотрим дисперсную систему жидкость–твердое тело, в которой протекают химические, массо– и теплообменные процессы. Частицы твердой фазы движутся в потоке жидкости. Для данной системы выделим пять взаимосвязанных иерархических уровня: 1) диффузионный перенос вещества, сопровождающийся химической реакцией, выделением теплоты и структурными изменениями в единичной частице твердой фазы; 2) перенос массы и теплоты через границу раздела фаз жидкость–твердое тело; 3) массо– и теплообмен в пограничном слое жидкости, обтекающем частицу твердой фазы; 4) массотеплообмен между ансамблем частиц и сплошной средой в малом элементе объема движущегося двухфазного потока; 5) гидродинамика движения двухфазного потока и массотеплообмен в рабочем объеме аппарата.

В соответствии с представленной иерархической структурой в состав обобщенного математического описания входят следующие уравнения.

1. Уравнения материального баланса по жидкой и твердой фазам:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(C_i \mathbf{v}) = -\operatorname{div} \mathbf{j}_v + I_v, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{cp i}}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\bar{C}_{cp i} \mathbf{w}) = -\operatorname{div} \mathbf{j}_w + I_w, \quad i=1, \dots, n. \quad (4.2)$$

Здесь C_i – концентрация i -го вещества в растворе; $\bar{C}_{cp i}$ – средняя по объему частицы концентрация i -го вещества; \mathbf{j}_v и \mathbf{j}_w – вектор плотности потока вещества соответственно в жидкой и твердой фазах; I_v и I_w –

мощность источника или стока вещества соответственно в жидкой и твердой фазах, обусловленная межфазными переходами; $i=1, \dots, n$ – номер вещества; слагаемые $\text{div}(C_i \mathbf{v})$ и $\text{div}(\bar{C}_{cp i} \mathbf{w})$ характеризуют конвективный перенос вещества; слагаемые $\text{div} \mathbf{j}_v$ и $\text{div} \mathbf{j}_w$ соответствуют диффузионному переносу; слагаемые $\frac{\partial C_i}{\partial \tau}$ и $\frac{\partial \bar{C}_{cp i}}{\partial \tau}$ учитывают отклонение работы аппарата от стационарного режима.

Очевидно, что $I_v = -I_w$.

2. Уравнения диффузионного переноса в жидкой и твердой фазах:

$$\mathbf{j}_v = \psi(C_i, f_i, z_i, K_i, D_i, p_i, T, L_1, L_2, \dots), \quad (4.3)$$

$$\mathbf{j}_w = \psi(C_i, \bar{f}_i, \bar{z}_i, \bar{K}_i, \bar{D}_i, \bar{p}_i, \bar{T}, L_1, L_2, \dots). \quad (4.4)$$

В общем случае скорости переноса компонентов в жидкой и твердой фазах являются функциями многих переменных, а именно: концентрации компонента в жидкой C_i и твердой \bar{C}_i фазах, коэффициентов активности вещества в растворе f_i и твердой фазе \bar{f}_i , зарядов z_i, \bar{z}_i компонентов, констант скорости химической реакции K_i, \bar{K}_i , коэффициентов молекулярной диффузии D_i, \bar{D}_i , температуры T, \bar{T} и давления p_i, \bar{p}_i в соответствующих фазах и геометрических параметров L_1, L_2, \dots .

3. Уравнения теплового баланса двухфазного потока:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho c_p T) + \text{div}(\rho c_p T \mathbf{v}) = -\text{div} \mathbf{q}_v + J_v, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\bar{\rho} \bar{c}_p \bar{T}) + \text{div}(\bar{\rho} \bar{c}_p \bar{T} \mathbf{w}) = -\text{div} \mathbf{q}_w + J_w, \quad (4.6)$$

где c_p, \bar{c}_p – соответственно теплоемкости жидкой и твердой фаз; $\mathbf{q}_v, \mathbf{q}_w$ – вектор плотности теплового потока соответственно сплошной фазы и дисперсной твердой фазы; J_v, J_w – количество теплоты, выделяемое ($J_v, J_w > 0$) или поглощаемое ($J_v, J_w < 0$) единицей объема соответственно жидкой и твердой фазами в единицу времени.

4. Уравнения переноса теплоты теплопроводностью в жидкой и твердой фазах:

$$\mathbf{q}_v = \psi (T, C_i, \lambda, \rho, \mu, c_p, p, L_1, L_2, \dots), \quad (4.7)$$

$$\mathbf{q}_w = \psi (\bar{T}, \bar{C}_i, \bar{\lambda}, \bar{\rho}, \bar{c}_p, \bar{p}, L_1, L_2, \dots), \quad (4.8)$$

где λ и $\bar{\lambda}$ – коэффициенты теплопроводности соответственно жидкой и твердой фазах.

5. Уравнения совместного движения сплошной и дисперсной фаз:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho \mathbf{v} + \bar{\rho} \mathbf{w}) = \sum \mathbf{F}_j - \text{grad}(p + \bar{p}) + \nu \rho \nabla^2 \mathbf{v} - \mathbf{\Phi}, \quad (4.9)$$

где \mathbf{F}_j – вектор массовых сил, действующих на выделенный элемент двухфазного потока; ∇^2 – оператор Лапласа; $\mathbf{\Phi}$ – вектор поверхностных сил трения твердой фазы внутри двухфазного потока.

6. Уравнения неразрывности потоков подвижных фаз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \tau} + \text{div}(\bar{\rho} \mathbf{w}) = 0. \quad (4.11)$$

7. Уравнения термодинамического состояния фаз:

$$\rho = \psi (C_i, p, T), \quad (4.12)$$

$$\bar{\rho} = \psi(\bar{C}_i, \bar{p}, \bar{T}). \quad (4.13)$$

Переменные величины, входящие в систему уравнений (4.1) – (4.13), рассчитаны на единицу объема двухфазной системы и связаны с реальными значениями, отмеченными штрихом, соотношениями: $C = \varepsilon C'$; $\bar{C}_{cp} = (1 - \varepsilon) \bar{C}'_{cp}$; $\rho = \varepsilon \rho'$; $\bar{\rho} = (1 - \varepsilon) \bar{\rho}'$; $v = \varepsilon v'$; и $w = (1 - \varepsilon) w'$.

Решение системы уравнений (4.1) – (4.13) в общем виде является весьма трудной задачей. Для проведения анализа математической модели необходимо задаться конкретным видом функций для j_v, j_w, q_v, q_w, ρ и $\bar{\rho}$. В результате решения рассматриваемой задачи может быть найдено пространственно-временное распределение концентрации компонентов, а также поля скоростей, температуры, давления и плотности.

Сформулированное обобщенное математическое описание не предполагает его использование для инженерных расчетов. Ценность разработанной модели состоит в возможности проанализировать ситуацию в области теории переноса в дисперсных системах жидкость–твердое тело, определить основные проблемы теоретических и практических исследований и унифицировать существующие методы расчета процессов и аппаратов химической технологии.

Список литературы

1. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 400 с.
2. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
3. Рудобашта С.П. Массоперенос в системе с твердой фазой. – М.:Химия, 1980. – 248 с.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ООО ТИД “Альянс”, 2004. – 753 с.
5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. / Под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.М. Пономаревой. – СПб.: “Иван Федоров”, 2002. – 202 с.
7. Физическая химия. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. / Под ред. К.С. Краснова. – М. Высш. шк., 2001. -319 с.
8. Протодяков И.О., Люблинская И.Е., Рыжков А.Е. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость - твердое тело. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
9. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя.– М.: Наука, 1969.– 742 с.
10. Корн Г, Корн Т Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Высш. шк., 1967. – 450 с.
11. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлическое и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. - Л.: Химия, 1968. – 510 с.

12. Кишиневский М.Х. и др. Определение коэффициентов массоотдачи в каналах пористых сред / М.Х. Кишиневский, Т.С. Корниенко, В.Н. Кармаев // Термодинамика необратимых процессов и ее применение. Ч. 1. – Черновцы, 1984. - С. 137-138.
13. Крамович В.Ф., Комаровский А.А. Кинетики массопередачи при ионообмене в кипящем слое ионита // Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое. – Иваново, 1971. - С. 127-130.
14. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Константинов В.А. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. – Л.:Химия, 1984. – 224 с.
15. Пономаренко В.Г., Ткаченко К.П., Курлянд Ю.А. Кристаллизация в псевдооживленном слое. – Киев: Техніка, 1972. – 132 с.

Учебное издание

Натареев Сергей Валентинович

Моделирование и расчет
процессов химической технологии

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 26.11.2008 г. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.

Бумага писчая. Усл. печ. л. 8,37.

Уч.-изд. л. 9,29. Тираж 120 экз. Заказ

ГОУВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУВПО “ИГХТУ”
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7