

А.П. Врагов

**МАССОБМІННІ ПРОЦЕСИ
ТА ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ І
ГАЗОНАФТОПЕРЕРОБНИХ
ВИРОБНИЦТВ**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів*

**Суми
Університетська книга
2007**

ББК 35.11

В 81

УДК 66.015.23+66.02(075.8)+66.045.1

Рекомендовано до видання вченою радою Сумського державного
університету (протокол № 9 від 13 квітня 2007 р.)

Рецензенти:

В.П. Шаторев, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету України «ХПІ»;

Л.Б. Радченко, доктор технічних наук, професор кафедри машин і апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв Національного технічного університету України «КПІ»;

Є.М. Семенишин, доктор технічних наук, професор кафедри хімічної інженерії і промислової екології Національного технічного університету України “Львівська політехніка”;

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(лист № від 2007 р.)

Врагов А.П.

В 81 Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв: Навч. посібник. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – 284 с. Лл.– 108, табл. – 27, бібліографічний список – 72 найменувань.

ISBN

Відповідно до навчальної програми курсу “Процеси та обладнання хімічних і газо нафтопереробних виробництв” викладено теоретичні основи основних процесів масообміну в технологічних апаратах та установках хімічних і нафтопереробних виробництв.

Висвітлені конструкції, будова, принцип роботи та основи технологічних розрахунків масообмінного обладнання. Розглянуті масообмінні апарати, агрегати та установки, що використовують у промисловості для розділення газових сумішей і складних речовин, вилучення, очищення і отримання чистих газів, для кристалізації і сушіння дисперсійних продуктів та ін.

Навчальний посібник призначений для студентів денної, заочної та дистанційної форм навчання, що навчаються за напрямом “Інженерна механіка” за спеціальністю “Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів” та за спеціалізацією “Машини та апарати хімічних і газонафтопереробних виробництв”.

ББК 35.11

© Врагов А.П., 2007

ISBN

© ТОВ ВТД «Університетська книга», 2007

ЗМІСТ

Передмова	5
Розділ 1 Основні поняття та закони процесів масопередачі	7
1.1 Фізико-хімічна сутність процесів масопередачі.....	7
1.2 Способи вираження компонентного складу фаз.....	10
1.3 Фазова рівновага, рівноважна лінія процесу.....	11
1.4 Локальна рушійна сила процесу масовіддачі, напрямок процесу перенесення речовини.....	14
1.5 Матеріальний баланс масообмінних процесів.....	15
1.6 Робоча лінія процесу масопередачі.....	16
1.7 Механізми процесів перенесення речовини у фазах.....	17
1.7.1 Молекулярна дифузія речовини.....	19
1.7.2 Конвективна дифузія речовини (масообмін).....	21
1.8 Подібність дифузійних процесів. Критерій дифузійної подібності та їх фізична суть.....	22
1.9 Критеріальні рівняння конвективного масообміну.....	25
1.10 Алгоритм розрахунку коефіцієнтів масовіддачі у фазах.....	26
1.11 Основне рівняння масопередачі, швидкість масопередачі.....	27
1.12 Залежність коефіцієнта масопередачі від окремих коефіцієнтів масовіддачі.....	28
1.13 Об'ємні коефіцієнти масовіддачі і масопередачі.....	31
1.14 Середня рушійна сила процесу масопередачі та способи її визначення.....	32
1.14.1 Фізична суть числа одиниць переносу (ЧОП).....	32
1.14.2 Середня логарифмічна рушійна сила.....	34
1.14.3 Ступінь зміни концентрації (теоретична тарілка). Число теоретичних тарілок масообмінного апарата.....	35
1.15 Визначення числа реальних (практичних) тарілок.....	39
1.16 Масопередача в насадкових колонних апаратах.....	41
Розділ 2 Абсорбція і десорбція в системі газ (пара) – рідина	43
2.1 Загальні відомості про процеси абсорбції й десорбції.....	43
2.2 Схеми абсорбційно-десорбційних установок.....	45
2.3 Теоретичні основи процесу абсорбції.....	48
2.3.1 Статика процесу абсорбції.....	48
2.3.2 Кінетика процесу абсорбції.....	56
2.4 Технологічний розрахунок процесу абсорбції.....	61
2.4.1 Матеріальний і тепловий баланс абсорбції.....	61
2.4.2 Рівняння робочої лінії процесу абсорбції.....	63
2.5 Принципові схеми абсорбції, зображення процесів на діаграмах рівноваги.....	67
2.6 Послідовність розрахунку процесу абсорбції.....	69
2.7 Десорбція.....	69
Розділ 3 Дистиляція і ректифікація однорідних розчинів	72
3.1 Загальні відомості про процеси дистиляції і ректифікації.....	72
3.2 Деякі властивості бінарних розчинів та їхньої пари.....	73
3.3 Принцип простої (одноразової) дистиляції.....	77
3.4 Фазова рівновага в бінарних системах рідина – пара.....	78
3.5 Діаграми рівноваги бінарних розчинів.....	81
3.6 Дистиляційні методи розділення розчинів.....	83
3.7 Ректифікація, фізична сутність і принцип процесу.....	84
3.8 Принципова схема ректифікаційної установки.....	88
3.9 Технологічний розрахунок ректифікаційної установки.....	89
3.9.1 Матеріальний баланс колони, вихід продуктів.....	90
3.9.2 Робочі лінії процесу ректифікації.....	91
3.10 Флегмове число і його визначення.....	94
3.11 Визначення числа теоретичних і практичних тарілок.....	95
3.12 Тепловий баланс ректифікаційної колони.....	98
3.13 Вибір теплообмінного обладнання ректифікаційної установки.....	100
3.14 Послідовність розрахунку ректифікаційної колони.....	101
3.15 Ректифікація багатокомпонентних сумішей.....	102
3.16 Спеціальні методи поділу сумішей ректифікацією.....	105

Розділ 4	Будова, принцип роботи та розрахунок масообмінних колон	107
4.1	Будова і принцип роботи масообмінних колон	108
4.1.1	Масообмінні колонні насадкові апарати	108
4.1.2	Масообмінні колонні тарілчасті апарати	113
4.2	Особливості будови і роботи ректифікаційних колон	120
4.3	Масопередача в тарілчастих масообмінних апаратах	121
4.4	Конструктивні розрахунки масообмінних колон	122
Розділ 5	Розчинення твердих речовин і твердофазне екстрагування	132
5.1	Фізико-хімічні основи процесів розчинення	132
5.2	Твердофазне екстрагування – вилуговування	139
5.3	Апарати для розчинення солей	140
5.4	Апарати для твердофазного екстрагування	143
Розділ 6	Масова кристалізація солей з водно-сольових розчинів	146
6.1	Фізико-хімічні основи кристалізації солей з розчинів	147
6.1.1	Статика процесу кристалізації	147
6.1.2	Кінетика процесу кристалізації	154
6.2	Способи кристалізації солей з розчинів	163
6.3	Технологічний розрахунок процесу кристалізації	165
6.3.1	Розрахунок процесу охолоджувальної кристалізації	165
6.3.2	Розрахунок процесу випарної кристалізації	168
6.4	Конструкції кристалізаційного обладнання	174
6.4.1	Кристалізатори охолоджувального типу	175
6.4.2	Кристалізатори випарного типу	180
6.4.3	Інші конструкції кристалізаторів	185
6.5	Алгоритм проектного розрахунку кристалізаторів	187
Розділ 7	Адсорбція і десорбція в системах газ (пара) – тверде	189
7.1	Фізико-хімічна сутність процесу адсорбції	189
7.2	Властивості та характеристики адсорбентів	193
7.3	Динаміка й кінетика процесу адсорбції	197
7.4	Схеми адсорбційних установок	205
7.5	Будова, принцип роботи й розрахунок адсорберів	207
7.6	Десорбція	212
7.7	Адсорбція та іонообмін у рідких середовищах	214
Розділ 8	Теплове сушіння матеріалів і сушильне обладнання	217
8.1	Загальні відомості про процеси термічного сушіння	217
8.2	Зв'язок вологи в матеріалі, рівновага в процесі сушіння	218
8.3	Діаграма стану вологого повітря	220
8.4	Зображення робочих ліній процесів зміни параметрів вологого повітря на $I - x$ діаграмі	223
8.4.1	Процеси з вологим повітрям без обміну вологою	223
8.4.2	Процеси у вологому повітрі із зовнішнім підведенням вологи	225
8.5	Схема й принцип дії сушильної установки	227
8.6	Технологічний розрахунок сушильної установки	228
8.6.1	Матеріальний баланс процесу сушіння	228
8.6.2	Тепловий баланс сушильної установки	229
8.7	Робоча лінія процесу сушіння і її положення на $I - x$ діаграмі	232
8.8	Побудова робочої лінії процесу сушіння на $I - x$ діаграмі для теоретичної й реальної сушарки	233
8.9	Розподіл тепла в реальній сушильній установці	235
8.10	Послідовність розрахунку сушильної установки	238
8.11	Основні схеми установок і варіанти сушіння матеріалів	239
8.12	Кінетика процесів конвективного сушіння	243
8.13	Основні типи й конструкції сушарок	248
8.13.1	Контактні сушарки	249
8.13.2	Конвективні сушарки	252
8.14	Спеціальні методи сушіння	263
	Список літератури	265
	Додатки	268

ПЕРЕДМОВА

Процеси тепло- і масообміну відіграють винятково важливу роль у природі і широко застосовуються у різних галузях промислових технологій. Практично немає такої галузі промислового виробництва, де б тією чи іншою мірою не використовувалися процеси та обладнання для перенесення тепла та фізичної маси речовин у виробництві різноманітної продукції. Будівельна, газонафтопереробна, гірничо-хімічна, енергетична, машинобудівна, металургійна, нафтохімічна, харчова, хімічна та багато інших галузей промисловості при виробництві багатьох видів промислової продукції, мінеральних добрив, товарів різного призначення широко використовують тепло- масообмінні процеси і тепло-масообмінне обладнання.

Масообмінні процеси пов'язані з перенесенням речовини різноманітного хімічного складу у потоках різного агрегатного стану через поверхню фазового контакту або через пористу мембрану та характеризуються певною швидкістю міжфазної взаємодією. В результаті такої взаємодії отримують цільові компоненти потрібного гатунку або групи компонентів (фракцію), що відповідають вимогам подальшої технології для виробництва продукції потрібної якості.

Швидкість процесів масообміну і масопередачі, напрям їх протікання, характер взаємодії технологічних потоків залежно від фізико-хімічних властивостей і агрегатного стану взаємодіючих речовин, а також від фізичних і гідродинамічних умов протікання визначають як їх інтенсивність, так і конструкцію та конструктивні особливості використовуваних тепло-масообмінних пристроїв і масообмінного обладнання, його надійність, довговічність та економічність.

У цій книзі, присвяченій викладенню теоретичних основ і практичних методів розрахунку масообмінних процесів і обладнання хімічних виробництв та рекомендованій як навчальний посібник для студентів-механіків, що навчаються за фахом «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів», врахована специфіка фахової підготовки. Ця специфіка полягає в тому, що майбутній фахівець-механік повинен не тільки добре знати теоретичні основи процесів хімічної технології та уміти розраховувати як окремі стадії, так і процес в цілому, але також уміти вибрати потрібну конструкцію апарату і розрахувати його основні конструктивні розміри з урахуванням специфіки процесів. Тому поряд з викладенням теоретичних основ процесів масопередачі в посібнику велику увагу приділено методикам технологічного розрахунку масообмінних процесів та обладнання для їх реалізації.

Навчальний матеріал, викладений у книзі, умовно розбито на окремі розділи, засвоєнню змісту яких сприяють запитання і вправи для самоконтролю, розміщені наприкінці кожного розділу. У методичному плані книга умовно поділена на три частини, що враховують агрегатний стан взаємодіючих фаз у процесах масопередачі.

У першій частині, що містить чотири розділи, викладені основні положення і теоретичні основи процесів масопередачі у системах газ (пар) – рідина, способи внутрішньо-фазового та міжфазового обміну цільовим компонентом у процесах абсорбції та дистиляції. Розглянуті конструкції та подані методики технологічного розрахунку масообмінного обладнання для процесів абсорбції і ректифікації.

У другій частині, що складається із двох розділів, викладені теоретичні основи процесів масопередачі у системах рідина – дисперсна тверда фаза, що включають процеси розчинення, твердофазної екстракції (вилуговування) і масової кристалізації солей із розчинів. Наведені конструкції, принцип роботи і методи технологічного розрахунку обладнання та установок для розчинення, твердофазного екстрагування та кристалізації солей із розчинів.

У третій частині, що складається із двох розділів, розглянуті основи процесів масопередачі, що проходять у системах газ (пар) – рідина – тверда дисперсна фаза та включають процеси адсорбції і термічного сушіння. Розглянуті основні конструкції обладнання для цих процесів і подані методики їх технологічного розрахунку.

Для кращого засвоєння матеріалу у посібнику подані приклади розрахунків задач за окремими темами. Наведені наприкінці книги додатки дозволяють використовувати її на практичних та лабораторних заняттях, а також при курсовому і дипломному проектуванні.

В посібнику представлені конструкції сучасних масообмінних апаратів, що дозволяє використовувати його при вивченні спеціальних фахових дисциплін, таких, як “Машини і апарати хімічних виробництв” та “Технологічне обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв”. Автор книги мав на меті не тільки дати студентам необхідні знання в професійній підготовці за обраним фаховим напрямом, але й заповнити гострий дефіцит технічної літератури, що спостерігається в Україні.

Автор щиро дякує рецензентам завідувачу кафедри проф. В.П. Шапореву, а також професорам Л.Б. Радченко і Є.М. Семенишину за корисні поради і критичні зауваження, за позитивну оцінку роботи в цілому і рекомендації її до видання.

Усі критичні зауваження і побажання читачів, спрямовані на поліпшення змісту книги, будуть сприйняті з вдячністю і враховані в подальшій роботі.

1.1 Фізико-хімічна сутність процесів масопередачі

Існування життя на нашій планеті пов'язане з безперервним обміном речовиною між тілами, що перебувають у різному фазовому стані. Так, кисень повітря на межі розділення між газовою та рідкою фазою розчиняється у водах світового океану, забезпечуючи в них життя рослинного і тваринного світу. Вода, що випаровується з поверхні водоймищ і рослин, у пароподібному стані переноситься повітряними потоками в інші регіони, випадає у вигляді вологовмісних осадів і дощу, забезпечуючи та зберігаючи життя на планеті Земля.

У хімічній, нафтопереробній, нафтохімічній та багатьох інших галузях промисловості виробництво різних видів цільової продукції базується на перенесенні (транспортуванні) певної речовини із одного фазового стану в інший та взаємодії різних фаз між собою. Таким способом організоване промислове виробництво багатьох неорганічних кислот, мінеральних солей і добрив, розділення газових і рідких багатокомпонентних сумішей на окремі продукти, одержання різних продуктів із мінеральної сировини, та багато чого іншого.

Технологічні процеси, що базуються на цілеспрямованому перенесенні фізичної маси певної речовини із одного агрегатного стану в іншу фазу через міжфазну поверхню або пористу мембрану та їх фізичній взаємодії між собою, називаються **масообмінними процесами**.

У зв'язку з тим, що в основу процесів масопередачі покладені фізичні закони дифузії – взаємопроникнення речовин у різні середовища – то їх часто називають **дифузійними** процесами.

Швидкість дифузії певної речовини у різних фазах залежить від її концентрації, температури і тиску. Якщо процес міжфазного перенесення речовини відбувається в результаті спільної дії концентрацій, тепла, тисків і температур, то такі процеси називаються **термодифузійними**.

Технологічне обладнання, у якому відбуваються масообмінні процеси, називають **масообмінним обладнанням**.

На основі загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів встановлено [3, 4, 14], що *швидкість процесу масопередачі* прямо пропорційна рушійній силі та обернено пропорційна кінетичному (дифузійному) опору середовища

$$W_m = \frac{M}{F \cdot \tau} = \frac{\Delta C}{R_0}, \quad (1.1)$$

де M – маса речовини, що перейшла з однієї фази в іншу, кг; F – поверхня контакту фаз, м²; τ – час, с; ΔC – різниця концентрацій – рушійна сила масообмінного процесу; R_0 – дифузійний опір.

Позначивши відношення $1/R_\partial = K_m$, підставивши його в рівняння (1.1) та вирішивши щодо маси речовини, що перенесена, одержали

$$M = K_m \cdot \Delta C \cdot F \cdot \tau, \quad (1.2)$$

де K_m – коефіцієнт масопередачі, що характеризує швидкість перенесення речовини із ядра потоку однієї фази в ядро потоку іншої фази.

Залежність (1.2) називають *основним рівнянням масопередачі*.

Стосовно процесів хімічної технології і проектування масообмінного обладнання надзвичайно *важливо вміти розраховувати* швидкість окремих (часткових) процесів масообміну в кожній із фаз та швидкість процесу масопередачі в цілому, *знати методи* інтенсифікації, як окремих стадій масообміну, так і процесу в цілому. Ці знання та уміння дозволяють правильно вибрати, організувати і розрахувати процес, а також розрахувати розміри масообмінного апарата.

У масообмінних процесах один із компонентів є речовиною, що переноситься та розподіляється між фазами – переходить із однієї фази-носія (наприклад, з газової фази) в іншу фазу-носію (наприклад, у рідку фазу).

Обидві фази-носії прийнято вважати *розподільними фазами*, бо вони є звичайним транспортним засобом при перенесенні цільового компонента із однієї фази до другої і безпосередньо в процесі масопередачі участі майже не приймають. Розподільними (транспортними) можуть бути газові суміші, рідини і тверді (частіше пористі) речовини.

Речовину, що переноситься (транспортується) із однієї фази до іншої, звичайно називають *розподільованим компонентом* та вона також може бути у вигляді газу (пари), рідини або твердого тіла.

Фазу, з якої компонент передається, іноді називають *віддавальною*, фаза, в яку компонент переходить, називають *приймальною*.

Процес безпосереднього перенесення розподільованої речовини із ядра потоку однієї розподільної фази-носія через міжфазову границю у ядро потоку іншої розподільної фази-носія називають **масопередачею**.

Отже, *фізична сутність процесів масопередачі* полягає у фізико-хімічному перенесенні речовини із однієї фази в іншу через міжфазну поверхню або пористу мембрану під впливом фізико-хімічних, фізичних і термодинамічних чинників (хімічного складу фаз, концентрацій розподільованої речовини у фазах, тепла, тиску, температури та фізичних законів).

На основі таких положень, з урахуванням фізичного стану фаз, що беруть участь у масообміні, напрямку передачі розподільованої речовини, поширені і використовуються такі основні види процесів масопередачі.

Абсорбція – процес вибіркового (селективного) поглинання одного із компонентів складної газової суміші рідким поглиначем, і отже, при абсорбції один із компонентів газової фази переходить у рідку фазу. Отже, при абсорбції взаємодіють газова та рідка фази ($G \rightarrow R$).

Адсорбція – процес вибіркового (селективного) поглинання одного із компонентів газової (парової) або рідкої фази твердим поглиначем,

і, отже, при адсорбції відбувається спрямоване перенесення певної речовини із газової (або рідкої) фази в пористу тверду фазу. При адсорбції взаємодіють газова (рідка) та тверда фази ($\Gamma(P) \rightarrow T$).

Йонообмін – процес обміну йонами (аніонами і катіонами), що звичайно перебувають у розчині, з активною поверхнею твердого тіла. Йонообмін часто розглядають як різновид адсорбції в рідкій фазі.

Десорбція – процес виділення раніше поглиненої речовини у чисто-му вигляді і регенерації абсорбенту або адсорбенту, при цьому процеси десорбції звичайно є зворотними щодо прямих процесів.

Перегонка (дистиляція) – процес часткового або повного розділення складної рідкої суміші на окремі збагачені компоненти шляхом випару летких компонентів та наступної їх фракційної конденсації.

Ректифікація – процес розділення складної рідкої суміші компонентів шляхом протитечійного багаторазового перенесення речовини з рідкої фази в парову (випар) та в протилежному напрямку (конденсація). У результаті ректифікації складна суміш розділяється на окремі компоненти, що різняться хімічним складом і температурами кипіння.

Екстракція рідинна – процес вибіркового (селективного) поглинання одного із компонентів складної рідкої суміші рідким розчинником – екстрагентом. Отже, процес екстракції проходить між двома рідкими фазами ($P - P$), при цьому одна з них не розчиняється в іншій.

Розчинення – процес перенесення речовини із твердої фази в рідку фазу-розчинник ($T \rightarrow P$), у результаті якого утворюється однорідний дво- або багатокомпонентний розчин.

Твердофазна екстракція (вилуговування) – процес вибіркового розчинення одного із компонентів складної пористої твердофазної структури рідким розчинником, і, таким чином, при вилугованні відбувається спрямована масопередача речовини із твердої фази в рідку.

Кристалізація – процес утворення і виділення твердої речовини із газової або рідкої фази. Спрямована кристалізація із розчинів і розплавів дозволяє виділити чистий цільовий компонент. При розчиненні і кристалізації речовин взаємодіють між собою рідка і тверда фази ($P - T$).

Сублімація – процес безпосереднього перетворення речовини із твердого стану в газовий (пароподібний) стан, минаючи рідку фазу.

Десублімація – зворотний процес переходу речовини із газоподібного стану у тверду фазу. Десублімацію часто розглядають як процес безпосередньої кристалізації речовини із газової фази.

Термічне сушіння – процес видалення із твердих вологих матеріалів вологи при її випаровуванні і перенесенні пари у газову фазу. У процесі сушіння відбувається масообмін між твердою, рідкою і газовою фазами.

При вивченні та дослідженні масообмінних процесів звичайно розглядаються фізико-хімічні взаємодії і передбачається, що компоненти, що беруть участь у процесі, хімічно не взаємодіють між собою [5, 25].

1.2 Способи вираження компонентного складу фаз

Фази, що беруть участь у масообміні, можуть бути простими (однокомпонентними) і складними, що складаються з декількох компонентів.

Кількісний вміст компонентів у складній фазі найчастіше виражають через масові, мольні та об'ємні концентрації.

Масова концентрація виражається через масову частку індивідуального компонента в суміші і являє собою відношення маси даного компонента до загальної маси всіх компонентів суміші, при цьому

$$x_i = M_i / \sum_1^n M_i, \quad (1.3)$$

де x_i – масова частка компонента; M_i – маса індивідуального компонента, кг; $\sum M_i$ – загальна маса компонентів суміші, кг; n – число компонентів, що утворюють суміш.

У розрахунках прийнято масову концентрацію речовини в газоподібній фазі позначати літерою y , у рідкій фазі x , у твердій фазі a [11, 14].

Об'ємна концентрація речовини виражається через об'ємну частку індивідуального компонента – відношенням об'єму індивідуального компонента до загального об'єму суміші

$$v_i = V_i / \sum_1^n V_i, \quad (1.4)$$

де v_i – об'ємна частка компонента; V_i – об'єм індивідуального компонента; $\sum V_i$ – загальний об'єм компонентів суміші, м³; n – число компонентів, що утворюють суміш.

Мольна концентрація речовини виражається через мольну частку компонента – відношенням числа молей індивідуального компонента до загального числа молей всієї суміші

$$x_i^* = N_i / \sum_1^n N_i. \quad (1.5)$$

При перерахуваннях концентрації з однієї розмірності в іншу часто використовують правило адитивності, на основі якого отримані такі співвідношення: середня густина суміші газів (пари) дорівнює

$$\rho_{см} = \sum_1^n \rho_i \cdot y_i, \quad (1.6)$$

де ρ_i – густина індивідуальних компонентів суміші газів у робочих умовах, кг/м³; y_i – об'ємна частка компонентів газової суміші.

Середня густина суміші рідин, при змішуванні яких не відбувається зміна їх об'єму, дорівнює

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \sum_1^n \frac{x_i}{\rho_i},$$

де ρ_i – густина індивідуальних компонентів суміші рідин, кг/м³; x_i – масова частка компонентів у розчині.

Середня мольна маса суміші газів (пари) дорівнює

$$M_{см} = \sum_1^n M_i \cdot y_i, \quad (1.7)$$

де M_i – мольна маса індивідуального компонента; y_i – об'ємна (мольна) частка компонента в газовій суміші.

У розрахунках іноді використовують і інші способи вираження компонентного складу фаз. Так, вміст речовини виражають через масово-об'ємну (кг речовини /м³ суміші) або мольно-об'ємну (кмоль речовини /м³ суміші) концентрацію; через відносні масові, об'ємні і мольні концентрації, які визначають як відношення маси (об'єму або числа молів) компонента до маси (об'єму або числа молей) інертних компонентів (фаз-носіїв).

Формули для перерахування концентрацій з однієї розмірності в іншу наведені в джерелах [3, 11, 14, 22].

1.3 Фазова рівновага, рівноважна лінія процесу

В основу законів перенесення маси (та енергії) покладено другий закон термодинаміки, відповідно до якого всі фізико-хімічні процеси проходять у напрямку досягнення рівноваги – стану, у якому збалансовані всі протилежно спрямовані на систему впливові фактори.

Параметрами стану складної фізико-хімічної системи, у якій проходять фізико-хімічні процеси, є тиск, температура і концентрація речовин, що входять до складу фаз. Стосовно до процесів масопередачі, у яких бере участь не менше двох фаз, у системі завжди будуть проходити процеси міжфазного перенесення речовини при порушенні рівноважного стану. Досягнення рівноважного стану відбувається у відповідності з законами природи, вивченими і сформульованими вченими з урахуванням фазового складу системи і конкретних умов протікання процесів.

Параметри складної системи, у якій досягнуто рівноважний стан, називаються *рівноважними параметрами*.

Фізичними та термодинамічними умовами рівноваги у всіх точках замкненої системи є рівність температур, тисків та хімічних потенціалів.

Міжфазові процеси перенесення тепла і маси відбуваються під впливом рушійної сили. Звичайно **рушійною силою фізико-хімічних процесів** є різниця між робочим і гранично досяжним (рівноважним) значенням параметра. У процесах масопередачі рушійною силою є різниця концентрацій речовини або параметри, пов'язані з концентрацією (наприклад, парціальний тиск пари компонентів).

Нехай у двофазній системі (див. *рис.1.1 а*) із трикомпонентної газової суміші речовина A поглинається рідкою фазою – такий процес називається *абсорбцією*. У початковий момент часу концентрація передаваної речовини A в газовій суміші відносно висока і дорівнює y_{A1} , цю концентрацію в конкретний момент часу прийнято називати *робочою (або поточною)*. Робоча концентрація передаваної речовини A в рідкій фазі в розглянутий момент часу низька і відповідно дорівнює x_{A1} .

Якщо в початковий момент часу газова і рідка фаза вступили у фазовий контакт, то почнеться перенесення маси речовини A з ядра потоку передавальної (газової) фази в приймаючу (рідку) фазу. Оскільки в початковий момент часу рушійна сила максимальна, то процес перене-

сення речовини з газової фази до границі розділу фаз проходить з великою швидкістю, також з великою швидкістю буде відбуватися процес поглинання речовини рідкою фазою.

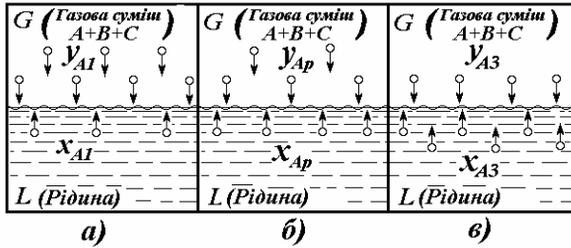


Рис. 1.1 – Варіанти процесів масопередачі в системі газ (пара) – рідина:
 а) масопередача речовини із газової фази в рідку (абсорбція); б) динамічна рівновага в системі; в) масопередача речовини із рідкої фази в газову (десорбція)

У міру зниження концентрації речовини в передавальній (газовій) фазі швидкість прямого процесу буде зменшуватися. Одночасно, у міру збільшення концентрації речовини в приймаючій (рідкій) фазі збільшиться швидкість зворотного процесу (із приймаючої фази в передавальну). Через певний проміжок часу концентрація переданої речовини в газовій фазі знизиться до певної величини, відповідно в рідкій фазі концентрація підвищиться також до деякого значення та наступить час, коли швидкості масопередачі в прямому (з газової фази в рідку) і зворотному (з рідкої фази в газову) напрямку зрівняються.

Такий стан системи, коли швидкості прямого і зворотного процесів передачі речовини зрівняються, називається **рівноважним**.

При досягненні рівноважного стану в кожній із фаз устанавляється певні для даної системи (ніколи не рівні між собою) концентрації речовини, що розподіляється між фазами, які називаються рівноважними і позначаються для газової фази *через* y_{p1} , відповідно для рідкої фази *через* x_{p1} . Стан динамічної рівноваги для розглянутої системи умовно показаний на *рис. 1.1 б*.

Рівноважний стан – це не стан спокою, коли припиняються процеси міжфазного обміну речовиною. Рівноважний стан – це *стан динамічної рівноваги та вічного руху*, що характеризується рівними, але протилежно спрямованими швидкостями передачі речовини між фазами. Саме у цьому полягає фізична суть усіх процесів, що протікають у природі.

Динамічний стан рівноваги системи характеризується рядом загальних властивостей: він досягається в певній замкнутій системі, властивості якої незмінні; він включає прямий та зворотний процеси; швидкості прямого і зворотного процесів у фазах рівні у даних умовах.

Стан рівноваги і число змінюваних незалежних параметрів системи відповідають правилу фаз Гіббса, згідно з яким число незалежних ступенів вільності багатоконпонентної системи дорівнює

$$\Phi + C = K + 2, \tag{1.8}$$

де C – число незалежних змінних параметрів (степенів вільності), якими можливо підтримувати термодинамічну рівновагу в системі; K – число компонентів системи; Φ – число фаз, що беруть участь у процесі.

У стані динамічної рівноваги системи будь-якій концентрації переданої речовини в одній фазі відповідає індивідуальна рівноважна концентрація цієї речовини в іншій фазі, при цьому величина рівноважної концентрації залежить від фізико-хімічних властивостей і складу фаз, а також від фізичних параметрів (тиску і температури).

В такий спосіб функцію зв'язку рівноважних концентрацій речовини в фазах у загальному вигляді представляють *залежністю* $Y_{pi} = f(X_{pi})$.

У найпростішому випадку рівноважна функція може бути лінійною і представляється у вигляді рівняння

$$Y_{pi} = mX_{pi}, \quad (1.9)$$

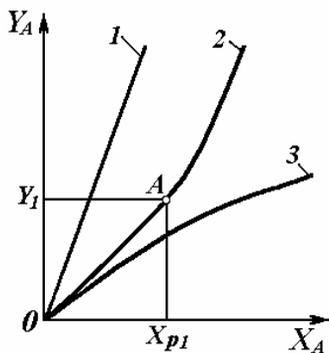
де m – коефіцієнт розподілу речовини між фазами, $m = Y_{pi}/X_{pi}$; X – концентрація речовини в одній фазі (наприклад, у рідкій); Y_{pi} – рівноважна концентрація речовини в іншій фазі (наприклад, у газовій).

У більш складному випадку рівноважна залежність виражається степеневою функцією вигляду

$$Y_{pi} = aX_{pi}^b.$$

Конкретний вид рівняння кривої рівноваги буде розглянутий нижче при вивченні окремих процесів.

На рис. 1.2 показаний вигляд рівноважних ліній для різних систем газ – рідина (лінії подані умовно на одному полі діаграми $Y - X$).



Наприклад, для кривої 2 в умовах рівноваги фаз концентрації речовини, що розподіляється у фазах для точки A , у газовій фазі Y_I відповідає рівноважна концентрація речовини у рідкій фазі, яка дорівнює X_{pi} .

Рис. 1.2 – Вигляд рівноважних ліній для різних масообмінних процесів:

1 – рівноважна лінія виду $y = mx$; 2 – вигнута рівноважна лінія виду $y = f(x)$; 3 – випукла рівноважна лінія

Відзначимо, що рівняння кривої рівноваги для конкретної двофазної системи звичайно отримують на основі математичної обробки експериментальних досліджень конкретного процесу і воно враховує як фізико-хімічні властивості та агрегатний стан взаємодіючих речовин і фаз, так і фізичні параметри (концентрацію, температуру і тиск) у системі.

Отже, граничною концентрацією речовини, що розподіляється між фазами на границі розділення фаз, є рівноважна концентрація. У відповідності з другим законом термодинаміки саме у напрямку досягнення рівноважної концентрації прямує будь-який нерівноважний масо-теплообмінний процес [4, 5, 26, 40].

1.4 Локальна рушійна сила процесу масовіддачі, напрямок процесу перенесення речовини

Перенесення речовини, що розподіляється між фазами, відбувається в тому випадку, коли система перебуває в нерівноважному стані та процес буде проходити звичайно в напрямку досягнення рівноваги зі швидкістю, пропорційною величині рушійної сили. Якщо в початковому стані системи рушійна сила має високе значення і відповідно швидкість процесу максимальна, то при наближенні системи до стану рівноваги рушійна сила і швидкість процесу помітно зменшуються.

Розглянемо процес масопередачі газового розподілюваного компонента (речовини A) з газової суміші (Φ_y) у рідку фазу (Φ_x) (рис. 1.3 а), що не містить розподілюваного компонента. Умови рівноваги даної системи можуть бути виражені рівнянням рівноваги у явному вигляді, що дозволяє побудувати рівноважну лінію та відобразити її положення на діаграмі $y - x$ кривою рівноваги $y=f(x)$.

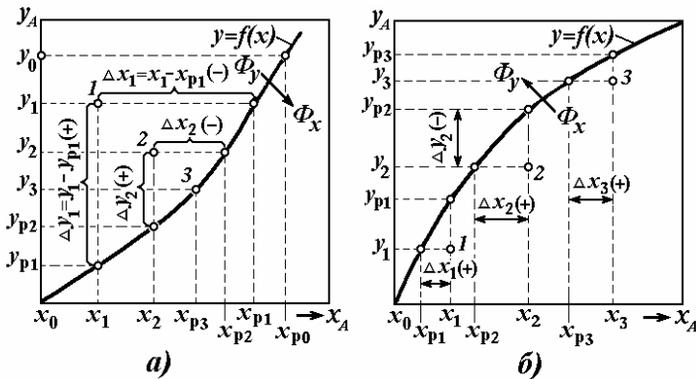


Рис. 1.3 – Визначення напрямку процесу масопередачі на $y-x$ діаграмі:

а) передача речовини з газової фази (Φ_y) в рідку фазу (Φ_x) для точок 1 та 2; б) передача речовини з рідкої фази (Φ_x) в газову фазу (Φ_y) для точок 1, 2 та 3

У початковий момент часу (початок процесу абсорбції) концентрація компонента A в ядрі потоку газової суміші дорівнює (y_0), відповідно до цього моменту початкова концентрація речовини в рідкій фазі $x_0 = 0$.

Як тільки фази (газова і рідка) вступають у контакт, негайно починається перенесення речовини через межу розділення фаз, при цьому концентрація речовини в газовій фазі почне знижуватися, а в рідкій фазі – підвищуватися (рис.1.3 а). Через деякий час робоча точка системи (поточна концентрація) переміститься в т.1, при цьому концентрація речовини в газовій фазі знизиться і дорівнюватиме y_1 , відповідно концентрація речовини в рідкій фазі підвищиться і дорівнюватиме x_1 .

Положення робочих точок на $y - x$ діаграмі для поточних концентрацій речовини у фазах та положення кривої рівноваги дозволяють визначити напрямок процесу перенесення речовини з одної фази в іншу.

Звичайно чисельне значення рушійної сили процесу масообміну для речовини, що переноситься в межах однорідної фази, виражається різницею робочої (поточної) і рівноважної (в умовах досягнення рівноваги при однакових параметрах системи) концентрацій речовини в конкретних умовах, при цьому для газової фази

$$\Delta y = y - y_p, \quad (1.10)$$

відповідно для рідкої фази

$$\Delta x = x - x_p, \quad (1.11)$$

де y , x – робоча (поточна) концентрація речовини в газовій і рідкій фазі в локальному перетині потоку відповідно; y_p , x_p – рівноважна концентрація речовини в газовій і рідкій фазі відповідно.

Отже, *локальна рушійна сила процесу* є величиною, що чисельно характеризує міру відхилення системи від стану рівноваги в одиницях виміру концентрації речовини в даній фазі. Локальна рушійна сила безперервно змінюється у процесі масопередачі впродовж потоку та на пряму руху взаємодіючих фаз.

Процес масопередачі протікає в прямому напрямку (з передавальної фази в приймаючу) у тому випадку, якщо рушійна сила буде позитивною, тобто робоча концентрація речовини у передавальній фазі буде більшою за рівноважну. Навпаки, якщо концентрація речовини в приймаючій фазі менша рівноважної, то приймаюча фаза здатна поглинати речовину до досягнення стану насичення – значення рівноважної концентрації.

Для процесу передачі речовини в газовій фазі, показаному на *рис. 1.3 а*, величини локальних рушійних сил Δy_i (для т.т. 0, 1, 2) у всіх випадках залишаються позитивними, хоча в міру зниження концентрації речовини в газовій фазі, вони також зменшуються.

Одночасно, в рідкій фазі локальні рушійні сили процесу зменшуються від максимальної величини Δx_0 (для т. 0) до мінімальної (для т. 3). Коли концентрація речовини в газовій фазі досягне величини y_3 (т. 3), а концентрація речовини в рідкій фазі досягне величини x_{p3} , то в системі встановиться стан динамічної рівноваги, при якому швидкості прямого і зворотного процесів перенесення зрівняються.

На *рис. 1.3 б* показано процес масопередачі речовини з рідкої фази (Φ_x) у газову – парову (Φ_y), при цьому локальні робочі точки процесу розташовані під кривою рівноваги, відповідно у всіх показаних випадках рушійна сила процесу в рідкій фазі є позитивною.

Умови стану рівноваги і рівноважних залежностей можуть бути виражені і через інші параметри системи, наприклад, через парціальні тиски пари компонентів, через ентальпію та температуру.

1.5 Матеріальний баланс масообмінних процесів

Масообмінні процеси в промисловості в багатьох випадках проходять у колонних апаратах в умовах протитечієвого руху фаз.

На *рис. 1.4* показана схема руху потоків в колонному апараті.

Нехай газова фаза-носії G , що віддає речовину, проходить через апарат знизу вверх, при цьому речовина M передається з газової фази в рідку і її концентрація у фазі по висоті апарата змінюється від y_n до y_k .

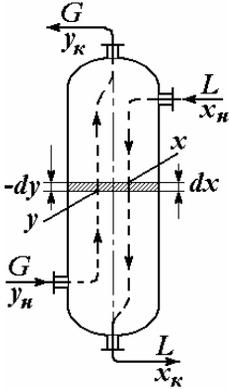


Рис. 1.4 – Схема руху матеріальних потоків у протічному масообмінному апараті

Приймаюча рідка фаза L рухається зверху донизу і концентрація речовини, що поглинається і розподіляється у ній, підвищується від x_n до x_k .

Припустимо, що масова витрата фаз-носіїв у процесі масообміну не змінюється.

Виділимо в середній частині апарата елемент поверхні масопередачі, на вході в який поточна концентрація речовини у фазах дорівнює у та x для газової і рідкої фази відповідно, а зміна концентрації речовини на цій ділянці поверхні у фазах відповідно дорівнює $-dy$ і dx .

Для виділеного елемента поверхні масопередачі запишемо рівняння матеріального балансу, при цьому

$$dM = G \cdot (-dy) = L \cdot dx, \quad (1.12)$$

де dy, dx – зміна концентрації речовини в газовій і рідкій фазах відповідно.

Проінтегрувавши рівняння (1.12) у заданих межах зміни концентрацій речовини у газовій та рідкій фазах по висоті апарата, одержали

$$M = G \int_{y_k}^{y_n} dy = L \int_{x_n}^{x_k} dx = G(y_n - y_k) = L(x_k - x_n).$$

Таким чином, для сталого процесу масопередачі кількість переданої речовини між фазами залишається постійною і рівною

$$M = G(y_n - y_k) = L(x_k - x_n), \quad (1.13)$$

де G, L – масова витрата потоків газової і рідкої фаз відповідно, кг/с; M – масовий потік переданої речовини, кг/с.

Залежність (1.13) називають **рівнянням матеріального балансу** процесу масопередачі для масообмінного апарата.

Відповідно до рівняння матеріального балансу (1.13), маса переданої речовини в процесах масопередачі пов'язана з витратами відповідних фаз-носіїв, що віддають та приймають речовину, а також з концентраціями речовини у фазах на вході в апарат і виході з нього.

1.6 Робоча лінія процесу масопередачі

Для розрахунку масообмінних апаратів потрібно знати, як розподіляються поточні концентрації речовини у взаємодіючих фазах.

Складемо рівняння матеріального балансу для ділянки апарата, розташованої нижче виділеного перетину (див. рис. 1.4), при цьому одержали

$$G(y_n - y) = L(x_k - x), \quad (1.14)$$

де y, x – поточна концентрація речовини в газовій і рідкій фазах відповідно.

Розв'язавши рівняння (1.14) щодо поточної концентрації речовини в газовій фазі, знайшли

$$y = \frac{L}{G}x + \left(y_n - \frac{L}{G}x_k \right). \quad (1.15)$$

Відношення масових витрат рідкої і газової фаз називають *питомою витратою фази - поглинача*, при цьому $l=L/G$.

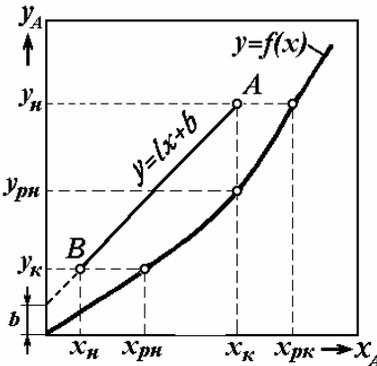
Переписавши рівняння (1.15) з урахуванням питомої витрати поглинача, отримали

$$y = lx + (y_n - lx_k) = lx + b, \quad (1.16)$$

де l – питома витрата поглинача, що в рівнянні має сенс тангенсу кута нахилу робочої лінії процесу; b – відрізок, що відтинається прямою на осі ординат.

Залежність (1.16) називають **рівнянням робочої лінії** процесу масопередачі, та воно описує взаємозв'язок поточних нерівноважних концентрацій речовини у взаємодіючих фазах (y і x) у різних перетинах апарата з концентраціями речовини у фазах на вході (або виході) апарата та питомою витратою рідини (поглинача).

Як бачимо, це рівняння прямої лінії, що проходить через точки з координатами y_n, y_k, x_n, x_k під кутом, пропорційним тангенсу відношення ($l=L/G$) та відтинає на осі ординат відрізок b (див. рис. 1.5).



Залежно від кута нахилу робочої лінії відрізок b може мати позитивне або негативне значення.

Рис. 1.5 – Робоча та рівноважна лінії процесу масопередачі з газової фази в рідку

Таким чином, процес масопередачі речовини з однієї фази в іншу протікає під дією позитивної рушійної сили, яку представляє різниця робочої (поточної) і рівноважної концентрацій речовини в конкретній фазі (газо-пароподібній або рідкій), при цьому *поточні концентрації передаваної речовини у фазах змінюються лінійно при їх незмінних масових витратах у апараті*.

1.7 Механізми процесів перенесення речовини у фазах

Серед поширених теорій масопередачі та взаємодії фаз на границі їх розділення широко відомою є *плівкова теорія* Нернста, розвинена Льюїсом і Утменом щодо теорії абсорбції газів [3, 4, 26]. Згідно з цією теорією на межі розділення фаз формується примежова плівка, що створює основний опір при перенесенні речовини із однієї фази в іншу, при цьому у примежовій плівці створюються умови фазової рівноваги та речовина передається через товщу плівки шляхом молекулярної дифузії.

На теперішній час більш визнаною є теорія масопередачі (модель Ландау – Левіча), згідно з якою структура потоку в напрямку від ядра потоку до межі розділення фаз включає турбулентний, в'язкий і дифузійний підшарки [4, 5, 25, 36]. На межі розділення фаз із боку кожної фази формується примежовий підшарок, товщина якого визначається режимом руху потоку в межах розглянутої фази. Ефективна товщина приграничного підшарку визначається за формулою

$$\delta = (D \cdot \nu)^{1/6} (x/w)^{0.5},$$

де D – коефіцієнт дифузії; ν – кінематична в'язкість середовища; x – відстань від точки набігання потоку на тіло; w – швидкість потоку.

На базі цієї моделі розглянемо схему процесу масопередачі в системі газ – рідина, представлену на рис. 1.6.

Нехай у безперервному процесі масопередачі взаємодіють газова фаза G і рідка фаза L , що рухаються протитічно і розділені границею розділу – поверхнею фазового контакту, при цьому відбувається перенесення речовини з газової фази в рідку.

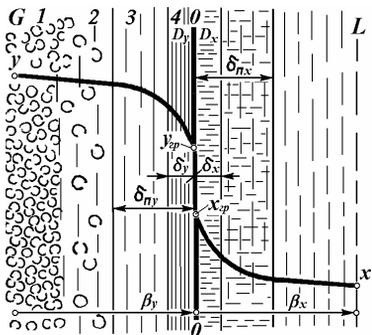


Рис. 1.6 – Схема процесу масопередачі в двофазній системі газ – рідина:

G – газова фаза; L – рідка фаза;

0-0 – границя розділу фаз; 1 – ядро потоку;

2 – турбулентний підшарок; 3 – в'язкий підшарок; 4 – дифузійний підшарок

З урахуванням двоплівкової моделі вважають, що при масопередачі речовини з газової фази в рідку, максимальна концентрація речовини зосереджена в ядрі (центрі) потоку газової (передавальної) фази. В напрямку до поверхні масопередачі відбувається зниження концентрації речовини в потоці і на границі розділу фаз концентрація речовини досягає $y_{гp}$, що дорівнює рівноважній концентрації. У рідкій (приймаючій речовину) фазі концентрація речовини має максимальну величину $x_{гp}$ на границі розділу фаз, а згодом зменшується в напрямку до ядра потоку приймальної фази, де концентрація речовини дорівнює x .

Перенесення речовини із ядра потоку фази в область в'язкого підшарку відбувається шляхом *конвективної дифузії* – за рахунок перемішування і переміщення макрооб'ємів речовини в рухомому потоці однорідної фази, переміщення речовини через примежову плівку (дифузійний підшарок) відбувається шляхом *молекулярної дифузії* – перенесенням молекул за рахунок молекулярно-кінетичного механізму.

Отже, загальна швидкість процесу перенесення речовини в межах одної однорідної фази із ядра потоку фази до межі розділення визначається сукупним впливом конвекції і дифузії речовини.

Процес масопередачі речовини в області рідкої фази протікає за аналогічними механізмами.

Передача речовини в межах однієї фази з ядра потоку до границі розділення між фазами називається масовіддачею.

Швидкість процесів масовіддачі речовини в кожній фазі визначається фізико-хімічними властивостями взаємодіючих фаз і переданої речовини, величиною рушійної сили процесу у фазах, гідродинамічними та теплофізичними параметрами потоків в кожній із фаз.

Результуючий процес перенесення речовини із ядра потоку газової фази-носія G через міжфазну границю в ядро потоку приймаючої рідкої фази L називається масопередачею.

Серед багатьох поширених теорій механізмів масопередачі речовини в різних фазах відомими є теорія проникності Хігбі, теорія проникності і оновлення поверхні Данквертса, Кишинівського та ін.

1.7.1 Молекулярна дифузія речовини

Мимовільне перенесення речовини в межах об'єму однорідної фази, здійснюване за рахунок неупорядкованого хаотичного руху мікрочастинок (атомів, молекул, іонів) називається *молекулярною дифузією*.

Швидкість процесу перенесення речовини шляхом молекулярної дифузії залежить від хімічного складу і агрегатного стану транспортної фази і речовини, концентрації передаваної речовини, параметрів середовища (температури і тиску).

Перенесення речовини за допомогою молекулярної дифузії описується законом Фіка (перший закон Фіка), відповідно до якого *маса продифундованої речовини з однієї частини потоку в іншу його частину пропорційна градієнту концентрації, площі поперечного перерізу потоку і часу*

$$M = -D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot F \cdot \tau, \quad (1.17)$$

де M – маса речовини, кг; F – площа поперечного перерізу потоку, m^2 ; τ – час; $\partial C/\partial x$ – градієнт концентрації в напрямку дифузії речовини; D – коефіцієнт швидкості процесу перенесення – коефіцієнт дифузії речовини.

Градієнт концентрації ($grad C = dC/dx$) звичайно показує, на скільки одиниць змінюється концентрація в розрахунку на одиницю відстані між виділеними поперечними перегинами потоку і має позитивне значення убік підвищення концентрації.

Знак мінус у рівнянні (1.17) вказує, що молекулярна дифузія проходить у напрямку зниження концентрації речовини, протилежній напрямку градієнта концентрації.

Визначивши рівняння (1.17) щодо коефіцієнта дифузії та підставивши розмірність величин у системі СІ, одержали [3, 14]

$$[D] = \left[\frac{M}{(\partial C/\partial x) \cdot F \cdot \tau} \right] = \left[\frac{кг \cdot м}{(кг/м^3) \cdot м^2 \cdot с} \right] = \left[\frac{м^2}{с} \right], \quad (1.18)$$

де dC – зміна концентрації речовини в об'ємі фази, $кг/м^3$.

З рівняння (1.18) випливає, що коефіцієнт молекулярної дифузії показує, яка маса речовини дифундує через поперечний переріз потоку площею 1 м^2 в одиницю часу при градієнті концентрації, рівному одиниці (зміна концентрації речовини ($\text{кг}/\text{м}^3$) на відстані 1 м).

Коефіцієнт молекулярної дифузії певною мірою можна розглядати як фізико-хімічну константу, що характеризує здатність однієї речовини мимовільно проникати в об'ємі середовища іншої фази під дією різниці концентрацій, властивостей, агрегатного стану і фізичних параметрів фаз.

Тому що швидкість руху молекул залежить від розміру самих молекул, густини і агрегатного стану проникного і проникаючого середовища, а також від температури і тиску, то при розрахунках коефіцієнта дифузії речовини ці фактори потрібно завжди враховувати.

Існує багато різних емпіричних формул для розрахунку коефіцієнта дифузії з урахуванням властивостей і агрегатного стану середовища.

Коефіцієнт дифузії газу (пари) у газовому (паровому) середовищі рекомендовано розраховувати за формулою [11, 12, 16]:

$$D_z = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,75}}{p(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (1.19)$$

де D_z – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; T – абсолютна температура, К ; p – тиск, атм ; M_A і M_B – мольні маси газів; v_A, v_B – мольні об'єми газів (пари), визначені як сума атомних об'ємів елементів, що входять до складу газової суміші (пари) [11].

Для порівняння впливу мольної маси компонентів наведемо коефіцієнти дифузії у повітрі при нормальних умовах: для водяної пари $D_{\text{вн}} = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, для пари бензолу $D_{\text{нб}} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Залежність коефіцієнта дифузії газу при робочих та нормальних умовах описується формулою

$$D = D_0 (T / T_0)^{1,5} (P_0 / P),$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії при нормальних умовах ($T_0=273 \text{ К}$, $P_0=0,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Для розрахунків коефіцієнта дифузії окремої розчиненої речовини в рідині при 20°C рекомендовано використовувати рівняння [11, 22]:

$$D_{\text{жс}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \sqrt{\mu} \cdot (v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (1.20)$$

де $D_{\text{жс}}$ – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості розчинника, $\text{мПа} \cdot \text{с}$; M_A і M_B – мольні маси розчиненої речовини і розчинника; v_A, v_B – мольні об'єми розчиненої речовини і розчинника; A і B – коефіцієнти, що враховують властивості розчиненої речовини і розчинника.

Самими надійними є експериментально знайдені значення коефіцієнта дифузії і у довідковій літературі [12, 16, 22] для розповсюджених речовин наведені значення коефіцієнта дифузії при атмосферному тиску і температурі 20°C . Зазначимо, що молекулярна дифузія протікає досить повільно в рідинах та вельми повільно у твердих тілах.

Експериментальні і розрахункові дані показують, що коефіцієнти дифузії для газів приблизно на чотири порядки вищі, ніж для рідин.

1.7.2 Конвективна дифузія речовини (масообмін)

Конвективною дифузією називають перенесення речовини в межах однієї фази (газу або рідини) шляхом перемішування і переміщення макрооб'ємів середовища (часток, молекул, іонів) з одного локального перетину потоку в інше місце, тобто конвективна дифузія відбувається в потоці середовища як результат його руху. При конвективній дифузії речовина переноситься не тільки в напрямку руху потоку середовища, але й у поперечному його перетині.

Конвективну дифузію звичайно вважають результатом спільного перенесення речовини як турбулентною дифузією в ядрі потоку, так і результатом інтенсивного перемішування шарів середовища між собою, тобто переважно за рахунок конвективного механізму. Перенесення речовини в прилежовому шарі відбувається як за рахунок молекулярної дифузії, так і за рахунок конвекції.

Перенесення речовини в межах однорідної фази з ядра потоку середовища до границі розділення фаз називається **масовіддачею**.

Основний закон конвективної дифузії (закон масовіддачі) сформульований уперше в 1896 р. О.М. Щукаревим.

Відповідно до цього закону *кількість речовини, переданої з ядра потоку середовища до границі розділу фаз, пропорційна різниці концентрацій речовини в локальних перетинах потоку (ядрі потоку передавальної фази і на границі розділу приймаючої фази), поверхні фазового контакту і часу тривалості процесу:*

$$M = \beta(C - C_2)F\tau, \quad (1.21)$$

де M – маса переданої речовини, кг; β – коефіцієнт масовіддачі; F – поверхня контакту фаз, м²; τ – час тривалості процесу, с.

З рівняння (1.21) виразимо коефіцієнт масовіддачі, при цьому

$$\beta = \frac{M}{F(C - C_2) \cdot \tau}, \quad (1.22)$$

де C, C_2 – концентрація передаваної субстанції в ядрі потоку та на границі розділення фаз відповідно (для фази, що віддає речовину).

Коефіцієнт масовіддачі характеризує швидкість перенесення речовини в межах однорідної фази та показує, яка фізична маса речовини передається з ядра потоку до границі розділення фаз (для фази, що віддає речовину) або від границі розділення фаз в ядро потоку (для приймаючої фази) через 1 м² поверхні фазового контакту протягом одиниці часу при різниці концентрацій, рівній одиниці.

Розмірність коефіцієнта масовіддачі залежить від способу вираження концентрації речовини у фазах. Наприклад, якщо концентрацію речовини у фазі виразити в кг/м³, то одержимо:

$$\beta = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot (\text{кг}/\text{м}^3)} \right] = \left[\frac{\text{м}}{\text{с}} \right]. \quad (1.23)$$

У цьому випадку коефіцієнт масовіддачі характеризує швидкість перенесення речовини у фазі по нормалі до поверхні контакту фаз.

Для розпізнавання коефіцієнтів масовіддачі у фазах їх постачають відповідним індексом: коефіцієнт масовіддачі речовини в газовій фазі позначають через β_y , коефіцієнт масовіддачі речовини в рідкій фазі позначають через β_x . Крім того, у розрахунках допускають, що концентрація речовини на границі розділу фаз досягає рівноважного значення.

Таким чином, рівняння масовіддачі мають вигляд:

$$\text{- для газової фази} \quad M = \beta_y (y - y_p) F \tau, \quad (1.24)$$

$$\text{- для рідкої фази} \quad M = \beta_x (x_p - x) F \tau, \quad (1.25)$$

де $(y - y_p)$, $(x_p - x)$ – локальна рушійна сила процесу масовіддачі в газовій і рідкій фазі відповідно в локальному перетині апарата.

Коефіцієнт масовіддачі не є фізико-хімічною константою, він є кінетичною величиною, що відображує ситуацію в потоці передавальної або приймаючої фази, і, отже, залежить як від фізико-хімічних властивостей взаємодіючої фази, так і від швидкості її руху, режиму турбулентності потоку та інших величин.

У реальних процесах масопередачі на границі розділу фаз практично не досягаються значення рівноважної концентрації речовини у відповідних фазах, цю відмінність певною мірою компенсують створенням надлишку поверхні масообміну.

1.8 Подібність дифузійних процесів.

Критерії дифузійної подібності та їх фізична суть

Загальні закономірності перенесення речовини в однофазному потоці рухомого середовища описуються диференціальним рівнянням дифузійно-конвективного переносу [3, 5], що за фізичним змістом є законом збереження маси переданої речовини в будь-якій точці потоку.

Як відзначалося раніше, перенесення речовини з ядра потоку до границі розділу фаз здійснюється шляхом спільної дії механізмів молекулярної і конвективної дифузії, при цьому для переносу речовини в об'ємі середовища (у прямокутній системі координат) можна записати диференціальне рівняння (другий закон Фіка)

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (1.26)$$

де D – коефіцієнт молекулярної дифузії речовини в потоці фази; $\partial^2 C / \partial x^2$, $\partial^2 C / \partial y^2$, $\partial^2 C / \partial z^2$ – зміна концентрації речовини за рахунок молекулярної дифузії в напрямку відповідних осей координат; dC/dt – локальна зміна концентрації речовини в часі в локальному перетині, обумовлена нестационарним характером руху потоку; w_x , w_y , w_z – вектор швидкості рухомого потоку в напрямку відповідних осей координат; $\partial C / \partial x$, $\partial C / \partial y$, $\partial C / \partial z$ – приріст концентрації, обумовлений конвективним механізмом перенесення речовини в потоці в напрямках відповідних осей координат.

Диференціальне рівняння (1.26) у такому вигляді поки що не вирішується аналітичними методами і тому його перетворюють у критеріальне рівняння методами теорії подібності [3, 14, 20].

Критеріальні рівняння для різноманітних масообмінних процесів звичайно отримані на основі узагальнення експериментальних даних та на теперішній час є найбільш часто застосовуваними для розрахунків швидкості масообмінних процесів і масообмінного обладнання.

З метою перетворення диференціального рівняння в критеріальне, спростимо рівняння (1.26), записавши його для одномірного потоку (при перенесенні речовини в напрямку осі x), при цьому одержали

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1.27)$$

При подібному перетворенні диференціальних рівнянь у критеріальні допускається застосування спрощеного методу, сутність якого полягає в наступному.

Зберігаючи порядок диференціювання, замінюють відношення диференціальних складових відношенням самих величин, переписавши рівняння (1.27) в такому вигляді:

$$D \frac{C}{l^2} = \frac{C}{\tau} + w \frac{C}{l}, \quad (1.28)$$

(A) (B) (B)

при цьому відношення (A) враховує вплив молекулярної дифузії в потоці, відношення (B) враховує зміну локальної концентрації речовини протягом часу при нестационарному русі середовища, відношення (B) враховує вплив конвективного перенесення речовини в ядрі потоку в результаті його переміщення з однієї точки простору в іншу.

Як відомо, безрозмірні комплекси – критерії подібності – виражають відношення розмірних фізичних параметрів системи на фізичні процеси, що відбуваються в подібних системах у схожих умовах.

Якщо в рівнянні (1.28) доданок (B), що враховує вплив конвективної складової масопереносу в ядрі потоку, розділити на доданок (A), що враховує вплив молекулярної дифузії в потоці середовища, то можна отримати критерій подібності **Пекле дифузійний** (Шервуда)

$$w \frac{C}{l} : D \frac{C}{l^2} = \frac{wl}{D} = Pe_\delta, \quad (1.29)$$

що характеризує масопередачу речовини в ядрі потоку фази і є мірою інтенсивності перенесення речовини в ядрі потоку за допомогою конвективної та молекулярної дифузії.

Критерій Пекле дифузійний є складним, бо він складений із двох простих критеріїв.

Помноживши і розділивши чисельник і знаменник рівняння (1.29) на комплекс $\rho\mu$, після перегрупування співмножників одержали

$$\frac{wl}{D} \cdot \frac{\rho\mu}{\rho\mu} = \frac{wl\rho}{\mu} \cdot \frac{\mu}{\rho D} = Re \cdot Pr_{\delta}, \quad (1.30)$$

де Re – число Рейнольдса – критерій гідродинамічної подібності, що характеризує режим руху потоку відповідної фази; Pr_{δ} – критерій (число) Прандтля дифузійний, що враховує фізико-хімічні властивості речовини, що дифундує у відповідній фазі.

Нестационарні умови масообміну в потоці фази враховують за допомогою критерію **Фур'є дифузійного**, котрий отримали в результаті ділення в рівнянні (1.28) комплексу (А) на комплекс (Б), при цьому

$$D \frac{C}{l^2} : \frac{C}{\tau} = \frac{D\tau}{l^2} = Fo_{\delta}, \quad (1.31)$$

де Fo_{δ} – критерій (число) Фур'є дифузійний, що є мірою відношення зміни концентрації речовини внаслідок молекулярного перенесення речовини до зміни концентрації речовини в часі в локальному перетині потоку за рахунок нестационарності процесу.

Диференціальне рівняння (1.17) описує перенесення маси речовини в ядрі потоку газової фази шляхом молекулярної дифузії, одночасно рівняння масовіддачі (1.24) описує процес конвективного перенесення речовини з ядра потоку газової фази до границі розділення фаз.

Для стаціонарного процесу перенесення речовини в газовій фазі запишемо рівняння масопередачі на межі розділення фаз, при цьому

$$dM_y = -D_y \frac{\partial C}{\partial l} \cdot dF = \beta_y (y - y_{zp}) \cdot dF. \quad (1.32)$$

Замінивши в рівнянні (1.32) символи диференціювання відповідних фізичних величин самими величинами та виконавши деякі спрощення, перепишемо рівняння в такому вигляді

$$D_y \frac{\Delta C}{l} = \beta_y \cdot \Delta C, \quad (1.33)$$

при цьому комплекс ліворуч враховує перенос маси речовини молекулярною дифузиею в примезовому шарі фази, а комплекс праворуч описує конвективний перенос маси речовини на границі розділу фаз.

Розділивши праву частину рівняння (1.33) на його ліву частину, отримали новий комплекс подібності – **критерій Нуссельта дифузійний** для газової фази:

$$\beta_y \cdot \Delta C : D_y \frac{\Delta C}{l} = \frac{\beta_y \cdot l}{D_y} = Nu_{Dy}, \quad (1.34)$$

де Nu_{Dy} – дифузійний критерій (число) Нуссельта, що характеризує інтенсивність масообміну на межі розділення фаз, та характеризує міру відношення швидкостей конвективного і молекулярного потоків при перенесенні речовини на межі розділення фаз.

Основні критерії гідродинамічної, теплової і дифузійної подібності, найбільш часто використовувані в розрахунках швидкості тепло-масообмінних процесів, подані в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Критерії (числа) подібності, використовувані у критеріальних рівняннях конвективного масообміну

Критерій	Формула	Основний фізичний зміст
Рейнольдса	$Re = wl / \nu = wl\rho / \mu$	Міра відношення сил інерційних у потоці до сил в'язкісного тертя
Архімеда	$Ar = Ga[(\rho_m - \rho) / \rho]$	Міра відношення інерційних, масових і виштовхувальних сил середовища в потоці до сил в'язкісного тертя
Галілея	$Ga = Re^2 / Fr = gl^3 / \nu^2$	Міра відношення сил масових та інерційних до сил в'язкісного тертя в подібних потоках
Нуссельта	$Nu = \alpha l / \lambda$	Міра відношення інтенсивності конвективного і кондуктивного теплообміну на межі розділення фаз (потік – стінка)
Нуссельта дифузійний	$Nu_\delta = \beta l / D$	Міра відношення інтенсивності конвективного і дифузійного потоків при масообміні на межі розділення фаз
Прандтля	$Pr = \nu / a = c\mu / \lambda$	Міра відношення в'язких і температуропровідних властивостей теплоносія в процесі конвективного теплообміну
Прандтля дифузійний	$Pr_\delta = \nu / D = \mu / \rho D$	Міра відношення в'язких і дифузійних властивостей речовини в процесі конвективного масообміну
Пекле дифузійний	$Pe_\delta = wl / D = Re \cdot Pr_\delta$	Міра відношення конвективних і дифузійних складових при масообміні в ядрі потоку
Фур'є (тепловий)	$ Fo = a\tau / l^2 $	Міра відношення теплоти, переданою теплопровідністю та локальними пульсаціями в нестационарному потоці
Фур'є дифузійний	$ Fo_\delta = D\tau / l^2 $	Міра відношення маси речовини, переданою дифузійно та локальними пульсаціями в нестационарному потоці
Грасгофа	$ Gr = \frac{l^3 g}{\nu^2} \cdot \beta \Delta t $	Міра відношення піднімальної сили, що виникає при термогравітаційній конвекції, до сил в'язкісного тертя
Біо (дифузійний)	$ Bi_\delta = \frac{\beta l}{K_n} $	Міра відношення конвективної і масопровідної складових масообміну на межі розділення між середовищем і твердою фазою
Шервуда (аналог Nu_δ)	$ Sh = \beta l / D $	Міра відношення інтенсивності конвективного і дифузійного потоків на межі розділення взаємодіючих фаз
Шмідта (аналог Pr_δ)	$ Sc = \mu / \rho D $	Міра відношення в'язких і дифузійних властивостей речовини в процесі конвективного масообміну

1.9 Критеріальні рівняння конвективного масообміну

Дифузійний критерій Нуссельта включає невідому величину – коефіцієнт масовіддачі, тому він є *невизначеним*, у той час як інші критерії подібності (Рейнольдс, Прандтль дифузійний і Фур'є дифузійний) складені з відомих величин і можуть бути розраховані, тобто є *визначеними*.

Залежність між невизначеним і визначеними критеріями подібності називають критеріальним рівнянням, та його звичайно подають в узагальненому – неявному вигляді залежності

$$Nu_{Dy} = f(Re, Pr_{Dy}, Fo_{Dy}, \Gamma), \quad (1.35)$$

або в явному вигляді

$$Nu_{Dy} = A Re^c Pr_{Dy}^k Fo_{Dy}^n \Gamma^p, \quad (1.36)$$

де A – коефіцієнт; c, k, n, p – показники, які звичайно визначають у результаті узагальнення експериментальних даних для конкретного дифузійного процесу; Γ – параметричний критерій, що враховує подібність геометричних характеристик об'єкта.

У критеріальні рівняння звичайно включають ті критерії гідродинамічної і дифузійної подібності, які помітно впливають на швидкість процесів масообміну.

Так, для сталих умов процесу масообміну в газовій фазі при її вимушеному русі, критеріальне рівняння має вигляд

$$Nu_{Dy} = A Re^m Pr_{Dy}^n. \quad (1.37)$$

При масообміні в умовах природної (вільної) конвекції у рідкій фазі критеріальне рівняння має такий вигляд

$$Nu_{Dx} = A Gr^n Pr_{Dx}^m, \quad (1.38)$$

де Gr – критерій (число) Грасгофа, що враховує режим вільної конвекції потоку в результаті зміни густини і в'язкості взаємодіючих фаз.

Явний вид критеріальних рівнянь масообміну речовин в різних фазах з урахуванням агрегатного стану фаз буде подано нижче при вивченні окремих конкретних дифузійних процесів.

Слід зазначити, що розрахунок процесу масообміну речовини за допомогою критеріальних рівнянь певною мірою є наближеним, тому що багато геометричних і фізичних факторів не завжди можуть бути достатньо враховані цими рівняннями.

1.10 Алгоритм розрахунку коефіцієнтів масовіддачі у фазах

Якщо для процесу масообміну в однорідній фазі із літературних джерел відоме критеріальне рівняння у явному вигляді, то це дозволяє розрахувати коефіцієнт масовіддачі в фазі за наступним алгоритмом.

1. Уточнюють умови протікання процесу масообміну в однорідній фазі з метою визначення параметрів в робочих умовах: фізико-хімічні і дифузійні властивості фази і речовини при заданій температурі і тиску; геометричні характеристики апарата і контактного пристрою; фізичні умови, режим руху середовища та інші параметри.

2. Вибирають із літературних джерел критеріальне рівняння, що рекомендується для розрахунків масовіддачі в конкретній фазі і найбільшою мірою відповідає умовам даному процесу.

3. Затим розраховують критерії (числа) Рейнольдса і Прандтля дифузійного для умов процесу та розв'язують критеріальне рівняння щодо числа Нуссельта дифузійного.

4. На основі формули (1.34) визначають коефіцієнт масовіддачі в розглянутій фазі, при цьому

$$\beta_y = \frac{Nu_{Dy} \cdot D_y}{l}, \quad \beta_x = \frac{Nu_{Dx} \cdot D_x}{l}, \quad (1.39)$$

де β_y, β_x – коефіцієнти масовіддачі для газової або рідкої фази відповідно; D_y, D_x – коефіцієнти дифузії передаваної речовини в газовій або рідкій фазі відповідно; Nu_{Dy}, Nu_{Dx} – число Нуссельта дифузійне для газової або рідкої фази відповідно; l – визначальний лінійний розмір (це може бути діаметр еквівалентний крапель, газових пухирців, часток дисперсної фази або товщина плівки на межі розділення фаз та ін.).

1.11 Основне рівняння масопередачі, швидкість масопередачі

Як зазначено вище, на основі загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів встановлено основний кінетичний закон, що записаний через рівняння (1.1) і стосовно до процесів масопередачі формулюється так: **швидкість процесу масопередачі прямо пропорційна рушійній силі і обернено-пропорційна дифузійному опору**

$$W_m = \frac{M}{F \cdot \tau} = \frac{\Delta C}{R_\delta}$$

де M – маса речовини, що перейшла з однієї фази в іншу, кг; F – поверхня контакту фаз; τ – час; ΔC – рушійна сила масообмінного процесу; R_δ – дифузійний опір.

Тому що дифузійний опір є важко визначуваною величиною, то її замінюють зворотною величиною, що називають константою швидкості – коефіцієнтом масопередачі.

Звичайно рівняння масопередачі записують у вигляді залежності стосовно однієї із взаємодіючих фаз.

Наприклад, для газової фази рівняння записують у такому вигляді:

$$M = K_y \cdot \Delta y_{cp} \cdot F \cdot \tau, \quad (1.40)$$

де K_y – коефіцієнт масопередачі стосовно газової фази; Δy_{cp} – середня рушійна сила процесу для газової фази; F – поверхня контакту фаз – поверхня масопередачі.

Розв'язавши рівняння (1.40) щодо коефіцієнта масопередачі, одержали

$$K_y = \frac{M}{\Delta y_{cp} \cdot F \cdot \tau}. \quad (1.41)$$

З рівняння (1.41) видно, що **коефіцієнт масопередачі** кількісно характеризує швидкість масопередачі та показує фізичну масу переданої речовини через 1 м^2 площі міжфазної поверхні протягом одиниці часу в розрахунку на одиницю рушійної сили (о.д.с.).

Розмірність коефіцієнта масопередачі залежить від способу визначення рушійної сили процесу.

Так, якщо концентрацію речовини, що розподіляється, у фазах визначити через відносні масові частки (кг речовини/кг суміші), то отримаємо таку розмірність коефіцієнта масопередачі

$$K_y = \left[\frac{M}{\Delta y_{cp} \cdot F \cdot \tau} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{(\text{кг} / \text{кг}) \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right].$$

Якщо розмірність концентрації виразити через масово-об'ємну величину, то розмірність коефіцієнта масопередачі буде така

$$K_y = \left[\frac{M}{\Delta y_{cp} \cdot F \cdot \tau} \right] = \left[\frac{кг}{(кг / м^3) \cdot м^2 \cdot с} \right] = \left[\frac{м}{с} \right],$$

та характеризуватиме швидкість перенесення маси речовини в напрямку до міжфазової межі.

Рушійна сила процесу масопередачі може бути виражена стосовно кожної з фаз, що беруть участь у процесі, і тому можна записати рівняння масопередачі щодо кожної фази у такому вигляді

$$M = K_y \Delta y_{cp} F \tau = K_x \Delta x_{cp} F \tau, \quad (1.42)$$

з якого випливає

$$K_y \Delta y_{cp} = K_x \Delta x_{cp}, \quad (1.43)$$

де K_y , K_x – коефіцієнт масопередачі стосовно газової або рідкої фази відповідно; Δy_{cp} , Δx_{cp} – середня рушійна сила процесу для газової або рідкої фази відповідно.

З рівняння (1.43) видно, що величина коефіцієнта масопередачі у фазах на локальній ділянці апарата не є постійною і змінюється пропорційно зміні локальної рушійної сили на окремих ділянках апарата.

У зв'язку із цим при розрахунках допускають, що коефіцієнт масопередачі в апараті можна прийняти за величину усереднену та розраховану на одиницю середньої рушійної сили масообмінного процесу.

Середню рушійну силу процесу масопередачі у відповідних фазах розраховують, маючи на увазі як зміни концентрації речовини у фазі в межах від початкових до кінцевих, так і з урахуванням напрямку руху потоків (прямотечійного, протитечійного або перехресного руху фаз).

1.12 Залежність коефіцієнта масопередачі від окремих коефіцієнтів масовіддачі

Як бачимо з рівнянь (1.23) і (1.41), коефіцієнти масовіддачі і масопередачі мають однакову розмірність, але різний фізичний зміст. До того ж, для розрахунку коефіцієнта масовіддачі використовують рушійну силу процесу за умови, що на межі розділення фаз досягаються значення рівноважної концентрації речовини у кожній фазі.

У той час, як коефіцієнти масовіддачі чисельно характеризують швидкість конвективного переносу речовини в межах кожної фази з урахуванням опору примежового шару, то коефіцієнт масопередачі характеризує швидкість передачі речовини з ядра потоку однієї фази в ядро потоку іншої фази та урахує швидкості масовіддачі для кожної із взаємодіючих фаз, при цьому рушійна сила процесу в цілому визначається відносно однієї із взаємодіючих фаз.

Як було показано вище, перенос розподілюваної речовини з ядра потоку однієї фази в ядро потоку іншої фази через границю розділу фаз розглядається як багатостадійний процес, що включає такі етапи:

- перенесення речовини в межах віддавальної фази – носія з ядра потоку до міжфазної межі (масовіддачу речовини в межах фази G), що реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії. Швидкість переносу речовини в межах газової фази визначається величиною окремого (часткового) коефіцієнта масовіддачі β_y ;

- перенесення речовини в межах від границі розділу фаз у ядро потоку приймаючої рідкої фази – носія (масовіддачу речовини в межах фази L). Цей етап також реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії в межах рідкої фази, швидкість процесу переносу речовини в рідкій фазі визначається величиною окремого коефіцієнта масовіддачі β_x .

Установимо залежність між коефіцієнтом масопередачі і окремими (частковими) коефіцієнтами масовіддачі β_y і β_x для взаємодіючих фаз (див. рис. 1.7).

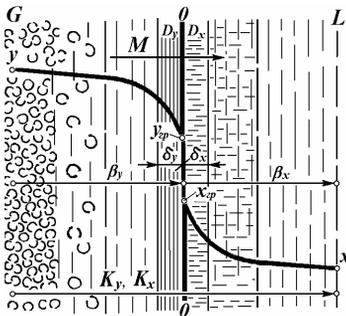


Рис. 1.7 – Схема до визначення залежності коефіцієнтів масопередачі (K_y и K_x) від окремих коефіцієнтів масовіддачі (β_y і β_x)

Припустимо, що рівноважна лінія процесу масопередачі є лінійною функцією і зв'язок концентрацій у фазах виражається залежністю

$$y_p = mx, \quad (1.44)$$

де m – коефіцієнт міжфазного розподілу (тангенс кута

нахилу лінії рівноваги) речовини.

Робоча лінія процесу, як було показано раніше, для сталого процесу завжди є прямою лінією, кут нахилу якої пропорційний питомій витраті поглинача (див. розділ 1.6).

Для сталого процесу запишемо рівняння масопередачі речовини з газової фази в рідку на локальній ділянці апарата, використовуючи локальну рушійну силу в газовій фазі, при цьому

$$dM = K_y (y - y_p) dF \cdot d\tau. \quad (1.45)$$

Розв'язавши рівняння (1.45) щодо рушійної сили, знайшли

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} \cdot \frac{1}{K_y} = (y - y_p). \quad (1.46)$$

При сталому процесі масопередачі та ж сама кількість речовини передається за допомогою масовіддачі у фазах, при цьому маємо

$$dM = \beta_y (y - y_{ep}) dF \cdot d\tau = \beta_x (x_{ep} - x) dF \cdot d\tau. \quad (1.47)$$

З рівняння (1.44) виразимо концентрації речовини в ядрі потоку рідкої фази $x_{ep} = y_{ep}/m$, а також на межі розділення фаз залежністю $x = y_p/m$. Тоді рівняння (1.47) можна переписати в такому вигляді

$$dM = \beta_y (y - y_{zp}) dF \cdot d\tau = \beta_x \left(\frac{y_{zp}}{m} - \frac{y_p}{m} \right) dF \cdot d\tau. \quad (1.48)$$

Переписавши рівняння (1.48) і розв'язавши його щодо рушійної сили процесу для кожної з фаз, знайшли

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} \cdot \frac{1}{\beta_y} = (y - y_{zp}), \quad (1.49)$$

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} \cdot \frac{m}{\beta_x} = (y_{zp} - y_p). \quad (1.50)$$

Додавши праві і ліві частини рівнянь (1.49) – (1.50), одержали

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right) = (y - y_p). \quad (1.51)$$

Порівнюючи рівняння (1.46) і (1.51), у яких праві частини однакові, доходимо висновку, що й ліві частини рівні між собою, тобто

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}.$$

Розв'язавши отримане рівняння відносно коефіцієнту масопередачі щодо газової фази, одержали

$$K_y = 1 / \left[\frac{1}{\beta_y} + \frac{m_a}{\beta_x} \right], \quad (1.52)$$

Записавши рівняння масопередачі відносно рідкої фази, і провівши аналогічні процедури, одержали подібну залежність

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x},$$

розв'язавши яку щодо коефіцієнту масопередачі в рідкій фазі, одержали відповідно коефіцієнт масопередачі для рідкої фази

$$K_x = 1 / \left[\frac{1}{m_a\beta_y} + \frac{1}{\beta_x} \right], \quad (1.53)$$

де K_y, K_x – коефіцієнти масопередачі щодо газової й рідкої фази відповідно; β_y, β_x – коефіцієнти масовіддачі в газовій і рідкій фазі відповідно; m_a – кутовий коефіцієнт рівноважної лінії (коефіцієнт міжфазного розподілення речовини).

Рівняння (1.52) і (1.53) устанавлюють залежність коефіцієнтів масопередачі стосовно газової і рідкої фази відповідно від окремих (часткових) коефіцієнтів масовіддачі речовини в цих фазах.

Рівняння (1.52) і (1.53) формулюють правило адитивності опорів масопередачі – повний опір процесу масопередачі дорівнює сумі окремих опорів масовіддачі у фазах.

У випадку нелінійної залежності між рівноважними концентраціями речовини у фазах рівняння (1.52) і (1.53) залишаються справедливими, але в цьому випадку коефіцієнт міжфазного розподілення m_a виражається як тангенс кута нахилу дотичної до рівноважної лінії на локальній ділянці процесу масообміну.

Оскільки ціле завжди більше від його частки, то маємо:

$$\begin{aligned} (1/K_y) > (1/\beta_y); & \quad (1/K_y) > (m/\beta_x); \\ (1/K_x) > (1/\beta_x); & \quad (1/K_x) > (1/m\beta_y). \end{aligned} \quad (1.54)$$

Із властивості дробів відомо, що якщо один дріб більший іншого, то це значить, що знаменник цього дробу менший знаменника іншого дробу, і таким чином, з рівнянь (1.54) випливає:

$$K_y < \beta_y; \quad K_y < (\beta_x/m); \quad K_x < \beta_x; \quad K_x < m\beta_y, \quad (1.55)$$

а це значить, що коефіцієнт масопередачі завжди менший окремого самого найменшого коефіцієнта масовіддачі в одній із фаз.

Якщо один із коефіцієнтів масовіддачі значно менший іншого, то він обмежує швидкість масопередачі в цілому, і саме його називають *лімітуючим*, тобто таким, що обмежує процес масопередачі в цілому.

Наприклад, якщо $\beta_y \gg \beta_x$, то в цьому разі коефіцієнт β_x є лімітуючим і отже в розрахунках можна прийняти $K_y \approx \beta_x$.

У більшості випадків процесів масопереносу між газовою і рідкою фазою лімітуючою стадією є масовіддача в рідкій фазі.

1.13 Об'ємні коефіцієнти масовіддачі і масопередачі

У багатьох випадках при проведенні процесів масопередачі дуже важко визначити величину міжфазної поверхні контакту, що розвивається в результаті руху та взаємодії фаз. Наприклад, у процесі абсорбції при барботажі газу через шар рідини, що розміщується на сітчастих (клапанних або струминних) тарілках, утворюється шар рухомої пухирчастої піни, у якому власне і протікає процес масопередачі. Висота шару піни залежить від властивостей рідини і газу, швидкості газу в отворі тарілки і діаметру отворів.

У таких випадках коефіцієнт масопередачі зручніше вираховувати відносно одиниці об'єму робочого простору масообмінного апарата або відносно повного об'єму апарата, при цьому рівняння масопередачі записують у такому вигляді

$$M = \beta_{yv} \cdot \Delta y_{cp} \cdot V_a, \quad (1.56)$$

де β_{yv} – об'ємний коефіцієнт масопередачі, що показує масу переданої речовини в одиниці робочого об'єму апарата протягом одиниці часу в розрахунку на одиницю рушійної сили; V_a – робочий об'єм локальної ділянки апарата або всього апарата, м³.

Порівнявши рівняння (1.42) і (1.56), та прийнявши однакову середню рушійну силу процесу, одержали залежність між поверхневим і об'ємним коефіцієнтами масопередачі, при цьому

$$K_y \cdot F = \beta_{yv} \cdot V_a,$$

звідки

$$\beta_{yv} = K_y \cdot F / V_a . \quad (1.57)$$

Отже, зміна об'ємного коефіцієнту масопередачі пов'язана в першу чергу зі зміною робочого об'єму шару піни на контактних елементах – тарілках та зі зміною режиму відносного руху потоків фаз.

1.14 Середня рушійна сила процесу масопередачі та способи її визначення

Як відзначалося вище, процес масопередачі проходить під дією рушійної сили в напрямку досягнення рівноважного стану речовини у фазах. У реальному апараті вздовж поверхні розділення фаз безперервно змінюються значення поточної концентрації передаваної речовини у фазах, відповідно змінюється і величина рушійної сили.

При розрахунках масообмінних процесів та апаратів використовують **середню рушійну силу** – деяку усереднену для процесу масопередачі величину, відповідно до цієї величини розраховують і середній для процесу коефіцієнт масопередачі.

Величина середньої рушійної сили процесу залежить від загального вигляду рівноважної кривої (що має лінійну або степеневу залежність), від взаємного напрямку потоків фаз і характеру їх взаємодії між собою та на межі розділення фаз. Відповідно до цього застосовують декілька методів розрахунку середньої рушійної сили масообмінного процесу.

Для випадків масопередачі, коли рівноважна лінія є криволінійною і на локальних ділянках апарата локальна рушійна сила процесу помітно відрізняється від рушійної сили на вході (або виході) апарата, застосовують метод розрахунку середньої рушійної сили, що виражається через число одиниць переносу.

1.14.1 Фізична суть числа одиниць переносу (ЧОП)

Для локальної ділянки поверхні контакту фаз масообмінного апарата запишемо рівняння масопередачі речовини стосовно газової фази, при цьому одержали:

$$dM = G(-dy) = K_y (y - y_p) dF , \quad (1.58)$$

де G – масова витрата газової фази; K_y – коефіцієнт масопередачі; dF – локальна площа поверхні контакту фаз; $(y - y_p)$ – локальна рушійна сила процесу.

Розв'язавши рівняння (1.58) щодо площі поверхні контакту фаз на локальній ділянці, знайшли

$$dF = \frac{dM}{K_y (y - y_p)} = \left[\frac{(-G \cdot dy)}{K_y (y - y_p)} \right] . \quad (1.59)$$

Проінтегрувавши рівняння (1.59) для апарата в межах зміни концентрацій речовини, і замінивши межі інтегрування, одержали

$$F = - \int_{y_n}^{y_k} \frac{G}{K_y} \cdot \frac{dy}{(y - y_p)} = \frac{G}{K_y} \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{(y - y_p)} . \quad (1.60)$$

Підінтегральний вираз у рівнянні (1.60) позначимо через

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{(y - y_p)} \quad (1.61)$$

і назвемо **числом одиниць переносу (ЧОП)** речовини у газовій фазі.

Подібним чином можна одержати вираз для визначення числа одиниць переносу (ЧОП) речовини у рідкій фазі

$$n_{ox} = \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{(x_p - x)}. \quad (1.62)$$

З рівнянь (1.61) і (1.62) випливає, що число одиниць переносу (ЧОП) має певну фізичну суть і показує, *на скільки одиниць змінюється поточна концентрація речовини при масопередачі в межах окремої фази (газоподібної або рідкої) відносно до локальної рушійної сили.*

Число одиниць переносу для зазначеного випадку (коли рівноважна лінія – криволінійна) аналітичними методами за рівняннями (1.61) і (1.62) розрахувати не можна, тому в розрахунках насадкових апаратів найчастіше використовують метод графічного інтегрування.

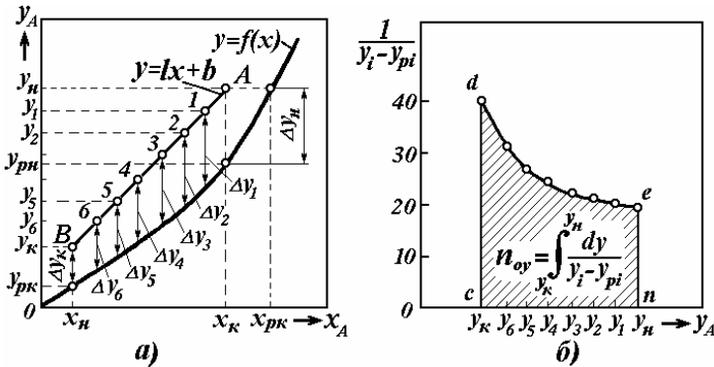


Рис. 1.8 – Визначення числа одиниць переносу (ЧОП) методом графічного інтегрування: а) визначення величин локальних рушійних сил процесу масовіддачі у газовій фазі; б) графічне визначення величини ЧОП (інтегралу n_{oy})

Для графічного розв’язування інтегралу (1.61) на діаграму $y - x$ наносять у певному масштабі положення рівноважної і робочої ліній процесу в межах зміни концентрацій речовини у фазах (рис. 1.8 а).

Для ряду довільно вибраних значень поточних концентрацій y_i в інтервалі $y_n - y_k$ визначають величини локальних рушійних сил процесу як різницю робочих і рівноважних концентрацій $\Delta y_i = (y_i - y_{pi})$.

Затим у певному масштабі будують графік (рис. 1.8 б) у таких координатах: по осі абсцис відкладають значення поточних концентрацій y_i в інтервалі $y_k - y_n$, а по осі ординат відкладають величини, зворотні до значень локальної рушійної сили для поточних значень y_i , тобто величини, що дорівнюють відношенню $[1/(y_i - y_{pi})]$.

Отримані точки з'єднують плавною кривою. Площа фігури *cden* під кривою *de*, що обчислена з урахуванням масштабів зміни концентрацій передаваної речовини, визначає число одиниць переносу речовини щодо газової фази.

Аналогічним методом знаходять число одиниць переносу речовини для іншої (наприклад, рідкої) фази.

1.14.2 Середня логарифмічна рушійна сила

Середня рушійна сила процесу масопередачі може бути виражена через число одиниць переносу речовини у відповідній фазі.

На основі рівняння матеріального балансу для газової фази, відповідно до рівняння (1.13), знайдемо

$$G = \frac{M}{(y_n - y_k)}. \quad (1.63)$$

Підставивши формулу (1.63) у рівняння (1.60), одержали залежність

$$F = \frac{M}{(y_n - y_k) \cdot K_y} \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{(y - y_p)}, \quad (1.64)$$

розв'язавши яку щодо маси передаваної речовини, отримали

$$M = K_y F \cdot \frac{(y_n - y_k)}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{(y - y_p)}} \quad (1.65)$$

Порівнюючи основне рівняння масопередачі (1.40) з отриманим рівнянням (1.65) бачимо, що середня рушійна сила процесу стосовно газової фази дорівнює

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_n - y_k)}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{(y - y_p)}} = \frac{(y_n - y_k)}{n_{oy}}, \quad (1.66)$$

де n_{oy} – число одиниць переносу (ЧОП) речовини в газовій фазі.

Аналогічним методом встановлена залежність середньої рушійної сили процесу масопередачі стосовно рідкої фази, при цьому одержали

$$\Delta x_{cp} = \frac{(x_k - x_n)}{\int_{x_k}^{x_n} \frac{dx}{(x_p - x)}} = \frac{(x_k - x_n)}{n_{ox}}, \quad (1.67)$$

де n_{ox} – число одиниць переносу (ЧОП) речовини в рідкій фазі.

У випадку, коли рівноважна концентрація речовини у фазах змінюється лінійно, то після розв'язування рівняння (1.66), середня рушійна сила процесу щодо газової фази виразиться залежністю

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_n - y_{np}) - (y_k - y_{kp})}{\ln \left[\frac{(y_n - y_{np})}{(y_k - y_{kp})} \right]} = \frac{\Delta y_{\delta} - \Delta y_{\mu}}{\ln(\Delta y_{\delta} / \Delta y_{\mu})}, \quad (1.68)$$

де Δy_{δ} , Δy_{μ} – значення більшої і меншої рушійної сили процесу в газовій фазі уздовж поверхні масопередачі в апараті.

Аналогічним методом, розв'язавши рівняння (1.67), одержали рівняння середньої рушійної сили процесу стосовно рідкої фази

$$\Delta x_{cp} = \frac{(x_{np} - x_n) - (x_{kp} - x_k)}{\ln \left[\frac{(x_{np} - x_n)}{(x_{kp} - x_k)} \right]} = \frac{\Delta x_{\delta} - \Delta x_{\mu}}{\ln(\Delta x_{\delta} / \Delta x_{\mu})}, \quad (1.69)$$

де Δx_{δ} , Δx_{μ} – значення більшої і меншої рушійної сили процесу в рідкій фазі уздовж поверхні масопередачі в апараті.

Залежності (1.68) і (1.69) називають рівняннями середньої логарифмічної рушійної сили процесу масопередачі відносно газової і рідкої фази відповідно.

1.14.3 Ступінь зміни концентрації (теоретична тарілка).

Число теоретичних тарілок (ЧТТ) масообмінного апарата

Розглянемо колонний масообмінний апарат насадкового типу, у якому при протитечійному русі фаз відбувається масопередача речовини з газової фази в рідку. У середній частині апарата виділимо деякий елемент поверхні насадки dF (рис. 1.9 а), на якому відбувається масопередача речовини з газової фази в рідку.

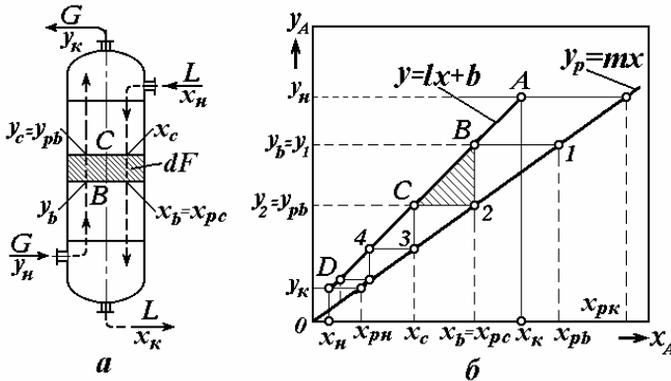


Рис. 1.9 – Ступінь зміни концентрації і число теоретичних тарілок масообмінного апарата: а) схема протитечійного апарата до визначення фізичного змісту ступені зміни концентрації; б) графічне визначення числа теоретичних тарілок для масообмінної колони

Нехай концентрація речовини в газовій фазі на вході в елемент поверхні дорівнює y_b , відповідно на виході з елемента поверхні речовини в газовій фазі концентрація дорівнює y_c , при цьому домовимося, що концентрація речовини на виході з елемента поверхні дорівнює рівнозначній концентрації на вході, тобто $y_c = y_{pb}$.

Така зміна концентрацій речовини на елементарній поверхні контакту фаз, при якій концентрація речовини на виході з елемента поверхні досягає рівноважної концентрації на вході в нього, називається *теоретичним ступенем зміни концентрації*.

Поверхню масообміну, що забезпечує одночасне досягнення рівноважних концентрацій речовини у взаємодіючих фазах (газовій і рідкій) на певній ділянці апарата, також називають *теоретичною тарілкою*.

Теоретичний ступінь зміни концентрації і число одиниць переносу певним чином пов'язані між собою у залежності від положення рівноважної і робочої ліній процесу масопередачі.

Так, якщо рівноважна лінія процесу є лінійною і виражається залежністю $y_p = mx$, а робоча лінія виражається рівнянням прямої виду $y = lx$ або $y = lx + b$ (див. рис. 1.9 б і рівняння (1.16)), то можна виразити зв'язок між робочою і рівноважною концентрацією речовини у фазах певними співвідношеннями.

Так, для робочої точки В (рис. 1.9 б) можна записати залежності для робочої і рівноважної ліній відповідно:

$$x_b = y_b / l; \quad x_b = y_{pb} / m.$$

При рівності концентрацій у рідкій фазі одержимо співвідношення

$$\frac{y_b}{l} = \frac{y_{bp}}{m}, \quad y_b = \frac{l}{m} \cdot y_{bp}, \quad y_{bp} = \frac{m}{l} \cdot y_b. \quad (1.70)$$

Отже, для будь-якої поточної концентрації речовини в газовій фазі залишається справедливою залежність

$$y_i = (l/m)y_{pi}, \quad (1.71)$$

де l, m – кутові коефіцієнти робочої і рівноважної ліній, що враховують питому витрату поглинача та коефіцієнт розподілу речовини у фазах відповідно.

Підставивши в рівняння (1.61) значення поточної концентрації y_i і рівноважної концентрації y_{pi} , одержимо число одиниць переносу (ЧОП) для одного ступеня зміни концентрацій речовини в газовій фазі

$$n_{y1} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\left(y - \frac{m}{l}y\right)} = \frac{l}{l-m} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y} = \frac{l}{l-m} \ln \frac{y_1}{y_2}. \quad (1.72)$$

Оскільки за умовою для теоретичного ступеня зміни концентрації $y_2 = y_{p1}$, а $y_{p1} = (m/l) \cdot y_1$, то підставивши ці залежності в рівняння (1.72), одержали число одиниць переносу (ЧОП) для одного ступеня зміни концентрацій речовини в газовій фазі

$$n_{y1} = \frac{l}{l-m} \ln \frac{y_1}{(m/l)y_1} = \frac{l}{l-m} \ln \frac{l}{m}. \quad (1.73)$$

З рівняння (1.73) випливає, що при прямолінійній рівноважній лінії процесу масопередачі для одного ступеня зміни концентрації речовини

у фазах (для однієї теоретичної тарілки) число одиниць переносу (ЧОП) є величиною постійної. Як бачимо з рівняння (1.73), для однієї теоретичної тарілки ЧОП не залежить від значення величини поточної концентрації речовини в газовій фазі, а залежить тільки від куткових коефіцієнтів нахилу робочої і рівноважної ліній процесу.

Для одного ступеня зміни концентрації речовини в газовій фазі відбувається відповідно і зміна концентрацій речовини в рідкій фазі (див. рис. 1.9 б), при цьому таку зміну можна також врахувати на базі властивостей прямокутного трикутника.

Так, при зміні концентрації речовини в газовій фазі на величину $\Delta y_i = (y_i - y_{pi})$ у межах однієї теоретичної тарілки відбувається повне використання локальної рушійної сили процесу в газовій фазі.

Відповідно, у рідкій фазі також відбудеться повне використання локальної рушійної сили, що приведе до зміни концентрації на деяку величину $\Delta x_i = x_{pi} - x_i$. Ці зміни концентрацій речовини у фазах на теоретичній тарілці також можна представити за допомогою коефіцієнтів, що характеризують кут нахилу робочої і рівноважної лінії відповідно.

Наприклад, для однієї теоретичної тарілки (див. заштрихований трикутник на рис. 1.9 б) залежність між рушійними силами процесу в газовій і рідкій фазах можна представити співвідношеннями:

$$\frac{y_b - y_{bp}}{x_b - x_c} = l, \quad \text{або} \quad \frac{y_b - y_{bp}}{x_{bp} - x_b} = m. \quad (1.74)$$

У розглянутому випадку, коли рівноважна лінія процесу є прямою, то загальне число одиниць переносу для всього масообмінного апарата в межах зміни концентрацій речовини в газовій фазі від y_n до y_k відповідно до рівнянь (1.70) становить

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy_i}{(y_i - y_{ip})} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy_i}{(y_i - \frac{m}{l} y_i)} = \frac{l}{l-m} \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy_i}{y_i} = \frac{l}{l-m} \ln \frac{y_n}{y_k}. \quad (1.75)$$

Одночасно, загальне число одиниць переносу для всього масообмінного апарата пов'язане із числом одиниць переносу для однієї тарілки (див. рівняння (1.70)) та числом теоретичних тарілок залежністю:

$$n_{oy} = N_{\text{ЧТТ}} \cdot n_{y_i} = N_{\text{ЧТТ}} \cdot \left(\frac{l}{l-m}\right) \cdot \ln(l/m). \quad (1.76)$$

Розв'язуючи спільно рівняння (1.75) і (1.76), визначимо число теоретичних тарілок (ЧТТ) для всього масообмінного апарата в межах зміни концентрацій речовини в газовій фазі, при цьому одержали

$$N_{\text{ЧТТ}} = \frac{\ln(y_n/y_k)}{\ln(l/m)}. \quad (1.77)$$

Подібним чином знайдене число теоретичних тарілок (ЧТТ) для масоперенесення речовини в рідкій фазі, при цьому отримали

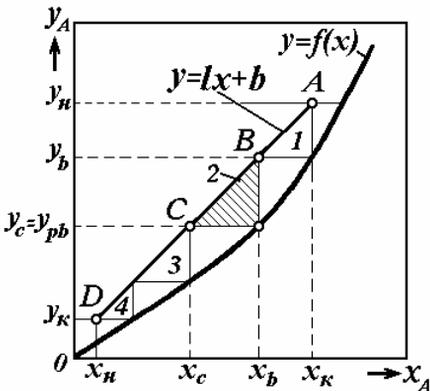
$$N_{\text{ЧТТ}} = \frac{\ln(x_k/x_n)}{\ln(m/l)}, \quad (1.78)$$

де x_n, x_k – початкова і кінцева концентрації речовини в рідкій фазі відповідно.

Число теоретичних тарілок (ЧТТ) для масообмінного апарата досить просто визначають графічним способом, послідовно побудувавши між робочою і рівноважною лінією систему прямокутних трикутників у межах зміни концентрацій речовини в газовій (або рідкій) фазі [14, 33].

Кожний із трикутників відповідає одному ступеню зміни концентрацій речовини (одній теоретичній тарілці), число трикутників відповідає числу теоретичних тарілок для всього апарата і звичайно його округляють до більшої цілої величини.

Подібним чином (графічною побудовою) визначають число ступенів зміни концентрації речовини і для випадку, коли рівноважна лінія – криволінійна. У цьому випадку ділянки рівноважної лінії для кожного ступеня зміни концентрації розглядають як прямі лінії, кожна з яких має індивідуальний коефіцієнт розподілу фаз (тангенс кута нахилу).



Число ступенів зміни концентрації (число теоретичних тарілок (ЧТТ)) визначають за допомогою графічних побудов на діаграмі $y-x$ (див. рис. 1.10).

Рис. 1.10 – Графічне визначення числа теоретичних тарілок масообмінного апарата (абсорбера)

Для цього на діаграмі $y-x$ будують криву рівноваги системи $y=f(x)$ і робочу лінію процесу $y=lx+b$ у межах зміни робочих концентрацій речовини у фазах і з урахуванням питомої витрати поглиначка. Потім будують ступені зміни концентрації речовини у фазах між робочою і рівноважною лінією процесу у вигляді ступенів прямокутних трикутників, катетами якого є рушійні сили процесу в газовій і рідкій фазі відповідно.

Число повних прямокутних трикутників (ступенів зміни концентрацій) визначає число теоретичних тарілок. Для процесу, показаного на рис. 1.10, число теоретичних тарілок дорівнює $N_{\text{ЧТТ}} = 4$.

Число одиниць переносу для всього апарата в цьому випадку визначається методом алгебраїчного підсумовування числа одиниць переносу для кожної теоретичної тарілки, при цьому

$$m_{\text{ов}} = \sum_1^n m_{y_i} = \sum_1^n \left(\frac{y_{ni} - y_{ki}}{\Delta y_i} \right), \quad (1.79)$$

де m_{yi} – число одиниць переносу для одного ступеня зміни концентрацій; y_{ni}, y_{ki} – початкова і кінцева концентрації речовини для одного ступеня зміни концентрацій; Δy_i – середня рушійна сила процесу для одного ступеня зміни концентрацій речовини.

1.15 Визначення числа реальних (практичних) тарілок

У реальному масообмінному процесі на тарелці внаслідок перемішування фаз, а також короткочасного їхнього контакту між собою практично ніколи не досягаються рівноважні значення концентрацій розподіленої речовини в фазах.

Відношення фактично досягнутої зміни концентрації речовини в фазі на контактному пристрої до максимально можливої зміни концентрації (до величини локальної рушійної сили) отримало назву коефіцієнта збагачення (ефективності) реальної тарілки, при цьому

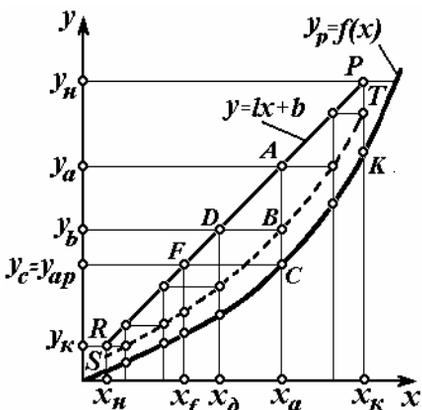
$$E_y = \frac{y_i - y_{oi}}{y_i - y_{pi}}, \quad (1.80)$$

де y_i – поточна концентрація речовини в газовій (паровій) фазі на вході на тарілку; y_{oi} – реально досягнута концентрація речовини в газовій фазі на виході з даної тарілки; y_{pi} – рівноважна концентрація речовини в газовій фазі в умовах роботи тарілки; E – коефіцієнт збагачення (ефективності) реальної тарілки.

Коефіцієнт ефективності реальної тарілки по суті є локальним (для даної тарілки) коефіцієнтом корисної дії (ККД) контактної пристрою по відношенню до газової фази. Подібним чином також можна відбити ефективність тарілки по відношенню до рідкої фази.

Коефіцієнт ефективності реальної тарілки залежить від от ефективності масообміну між фазами і може бути визначений через локальні коефіцієнти масопередачі в фазах.

Розглянемо взаємодію потоку газу з рідиною на реальних тарілках абсорбера при умові, що рівноважна лінія не є прямою.



Нехай під тарілку масообмінної колони (див. *рис. 1.11*) надходить газова фаза з концентрацією y_a , що відповідає позиції т. A на робочій лінії PR процесу абсорбції. Локальною рушійною силою процесу в газовій фазі для цієї точки A є різниця концентрацій $\Delta y_a = y_a - y_c = y_a - y_{ap}$, відбита на *рис.* відрізком AC .

Рис. 1.11 – Визначення числа реальних тарілок масообмінного апарата за допомогою кінетичної лінії

В результаті перемішування фаз і неповного використання рушійної сили процесу на тарелці фактична концентрація речовини в газовій фазі на виході з тарілки складе величину y_b , що відповідає позиції робочої точки B , при цьому відрізок AB

відбиває реально використану на тарелці локальну різницю концентрацій речовини в газовій фазі та дорівнює $\Delta y_{ap} = y_a - y_b$.

У відповідності з рівнянням (1.80) ефективність роботи реальної тарілки щодо газової фази відобразимо відношенням різниці робочих концентрацій речовини (в т. *A* і *B*) і рушійної сили процесу (в т. *A* і *C*) або відношенням відповідних відрізків, при цьому

$$E_A = \frac{y_a - y_b}{y_a - y_{ap}} = \frac{AB}{AC} = \eta_a, \quad (1.81)$$

де E_A – локальний коефіцієнт збагачення – ККД реальної тарілки в даному процесі.

Коефіцієнт ефективності тарілок звичайно пов'язують в інтенсивно-стю міжфазного переносу речовини на тарілці (з коефіцієнтом масопередачі) у відповідній фазі залежністю [3, 33]:

$$\eta = 1 - e^{-m_{ym}}, \quad (1.82)$$

де m_{ym} – число одиниць переносу речовини на одній тарілці.

Число одиниць переносу (ЧОП) речовини в газовій (паровій) фазі для 1 м^2 площі тарілки рекомендовано визначати за формулою [33]:

$$m_y = \frac{22,4 \cdot \varphi \cdot K_y \cdot T}{w_y \cdot 273}, \quad (1.83)$$

де w_y – швидкість газового потоку в колоні, м/с; φ – відношення робочої площі тарілки до загальної площі, звичайно $\varphi = 0,8$; T – абсолютна температура, при котрій проходить процес в колоні, К; K_y – коефіцієнт масопередачі на тарелці щодо газової фази, моль вестества/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$).

Подібним чином можна виразити ЧОП для рідкої фази.

На базі викладеного порівняно просто побудувати кінетичну криву процесу з врахуванням коефіцієнта ефективності реальних тарілок.

З цією метою на діаграмі $y - x$ для конкретного процесу (див. рис. 1.11) будують рівноважну і робочу лінії. Затим вибирають ряд значень поточних концентрацій речовини в газовій фазі в інтервалі від y_n до y_k , і визначають за формулою (1.52) значення локальних коефіцієнтів масопередачі для конкретних концентрацій речовини з врахуванням угла нахилу рівноважної лінії процесу в кожній із точок. Після цього за формулою (1.83) визначають локальні числа одиниць переносу залежно від локальних значень коефіцієнтів масопередачі і температури процесу на тарелці. Використовуючи формулу (1.82), визначають коефіцієнт ефективності переносу для кожного значення поточної концентрації, відповідно для них знаходять відношення відрізків (наприклад, PT/PK , AB/AC , і ін.) і за точками будують кінетичну криву TBS .

Реальне число тарілок колони визначають побудовою числа прямокутних трикутників (ступенів зміни концентрацій) між робочою і кінетичною лініями процесу.

На рис. 1.11 подано приклад побудови кінетичної кривої для масообмінного апарата. У даному прикладі число реальних тарілок складає $N_{\text{рт}} = 6$, при цьому число теоретичних тарілок $N_{\text{тт}} = 3,5$.

1.16 Масопередача в насадкових колонних апаратах

У технологічних процесах широко використовують масообмінні апарати, у яких як контактні елементи використовують шар насадки – тіла спеціальної форми з розвиненою поверхнею контакту фаз (докладніше про насадки буде викладено нижче).

Основними характеристиками використовуваної насадки є питома поверхня і вільний об'єм.

Питома поверхню називають сумарну поверхню насадкових тіл, щільно впакованих в одиниці об'єму простору.

Вільним об'ємом насадки називають частку вільного простору, не зайнятого матеріалом насадки і у якому рухаються потоки фаз.

У процесі масопередачі у вільному об'ємі відбувається рух газорідних потоків, у той час як на поверхні насадкових тіл відбувається контактування взаємодіючих фаз.

Нехай у колонному апараті, заповненому насадкою, з відомою площею поперечного перерізу відбувається масопередача між газовою і рідкою фазами.

Для такого процесу запишемо рівняння матеріального балансу (1.14) та основне рівняння масопередачі (1.27)

$$M = G(y_n - y_k) = K_y \cdot \Delta y_{cp} \cdot F, \quad (1.84)$$

де F – повна поверхня насадки в апараті, m^2 .

Розв'язавши рівняння (1.84) щодо поверхні масопередачі, знайшли

$$F = \frac{G(y_n - y_k)}{K_y \cdot \Delta y_{cp}} = \frac{G}{K_y} \cdot m_{oy}, \quad (1.85)$$

де K_y – коефіцієнт масопередачі речовини щодо газової фази; m_{oy} – число одиниць переносу речовини для газової фази (див. формулу (1.79)).

У той же час, поверхню насадки в апараті циліндричної форми можна визначити за залежністю

$$F = V_n \cdot \sigma = 0,785 D_a^2 \cdot H_n \cdot \sigma, \quad (1.86)$$

де V_n – об'єм насадки в апараті, m^3 ; D_a – діаметр апарата; H_n – висота шару насадки; σ – питома поверхня насадкових тіл, m^3/m^2 .

Порівнявши залежності (1.85) і (1.86), а потім розв'язавши їх відносно висоти шару насадки, знайшли

$$H_n = \frac{G}{0,785 D_a^2 \cdot K_y \cdot \sigma} \cdot m_{oy}. \quad (1.87)$$

Розділивши обидві частини рівняння (1.87) на число одиниць переносу, одержали

$$\frac{H_n}{m_{oy}} = \frac{G}{0,785 D_a^2 \cdot K_y \cdot \sigma} = h_{oy}, \quad (1.88)$$

де h_{oy} – висота шару насадки, що доводиться на одиницю переносу речовини в газовій фазі, цю висоту прийнято позначати $h_{ВЕР}$.

З урахуванням отриманої формули, робочу висоту шару насадки в масообмінному апараті розраховують за залежністю:

$$H_n = h_{\text{ВЕПг}} \cdot m_{\text{ог}} = h_{\text{ВЕПж}} \cdot m_{\text{ож}}, \quad (1.89)$$

де $h_{\text{ВЕПг}}$, $h_{\text{ВЕПж}}$ – висота одиниці переносу речовини для газової і рідкої фаз; $m_{\text{ог}}$, $m_{\text{ож}}$ – число одиниць переносу для газової і рідкої фаз відповідно.

Число одиниць переносу для апарата визначають розрахунковим методом або методом графічного інтегрування (див. розділ 1.14.1).

Залежність (1.89) називають *модифікованим рівнянням масопередачі* для насадкових апаратів [14].

Запитання і справи для самостійної роботи

1. Яка фізична сутність масообмінних процесів?
2. Назвіть основні види масообмінних процесів і поясніть їх фізичну сутність відносно взаємодіючих фаз.
3. Якими способами виражають концентрацію речовини, що розподіляється у фазі?
4. Що називають фазовою рівновагою в складній системі? Які параметри процесу і як саме впливають на фазову рівновагу в системі?
5. Як визначають локальну рушійну силу процесу масопереносу у фазі?
6. Як визначити напрямок переносу речовини між фазами?
7. Що означає швидкість процесу масопередачі і в яких одиницях її вимірюють?
8. Які існують механізми переносу речовини у однорідній фазі?
9. Запишіть і сформулюйте закон молекулярної дифузії. Що показує коефіцієнт дифузії, як і від яких факторів він залежить?
10. Запишіть і сформулюйте закон конвективного масообміну.
11. Який фізичний зміст коефіцієнта масовіддачі, від яких факторів він залежить?
12. Запишіть диференціальне рівняння конвективної дифузії і розкажіть, який фізичний зміст мають складові диференціального рівняння.
13. Яким чином перетворюють диференціальне рівняння в критеріальне?
14. Що виражають критерії дифузійної подібності? Які критерії дифузійної подібності ви знаєте?
15. Що описують критеріальні рівняння дифузійних процесів і як їх одержують?
16. Як розрахувати коефіцієнт масовіддачі для конкретного процесу за допомогою критеріальних рівнянь?
17. Складіть рівняння матеріального балансу процесу масопередачі між фазами та назвіть величини, що входять до нього.
18. Як одержати рівняння робочої лінії процесу масопередачі? Що виражає робоча лінія процесу масопередачі?
19. Як формулюється основний кінетичний закон процесу масопередачі?
20. Що показує коефіцієнт масопередачі, яка його розмірність?
21. Як залежить коефіцієнт масопередачі від коефіцієнтів масовіддачі?
22. Яка стадія процесу масопередачі є лімітуючою і чому вона його лімітує?
23. Як визначають величину середньої рушійної сили процесу масопередачі?
24. Яка фізична суть числа одиниць переносу (ЧОП) і як ЧОП пов'язане із середньою рушійною силою процесу?
25. Яка фізична суть ступеня зміни концентрації (теоретичної тарілки) процесу масопередачі?
26. Як визначити число теоретичних тарілок для процесу масопередачі?
27. Як визначити число реальних тарілок для масообмінного апарата?
28. Як розрахувати повну висоту шару насадки в масообмінному апараті?
29. Який фізичний зміст має висота, еквівалентна одиниці переносу речовини?

2.1 Загальні відомості про процеси абсорбції й десорбції

У хімічній і газонафтопереробній промисловості абсорбція є одним з розповсюджених технологічних процесів, у результаті реалізації якого відбувається вилучення одного або декількох компонентів зі складних газових сумішей за допомогою рідкого поглинача.

Абсорбція є однією із основних технологічних стадій у багатьох хімічних виробництвах, а саме: у технологіях виробництва кислот, неорганічних і органічних речовин, в установках технологічного очищення газів від домішок інших газів, в установках санітарного очищення газів від екологічно шкідливих компонентів та ін. Абсорбція також широко використовується в установках розділення природних газів при їх висушуванні від пари води, очищенні від шкідливих домішок (таких як сірководень), виділенні з них окремих компонентів (таких як етан, пропан, бутан і ін.), для одержання складних органічних речовин у нафтохімічній і газонафтопереробній промисловості.

Абсорбцією (від лат. *absorbeo* – поглинаю) називають фізико-хімічний процес вибіркового – селективного – поглинання одного або декількох компонентів зі складної газової суміші рідким поглиначем – **абсорбентом** і, отже, абсорбція реалізується у двофазній системі газ – рідина. В результаті фізико-хімічної взаємодії фаз вилучається компонент, що переходить із газової суміші в рідку фазу, при цьому газова суміш збіднюється вилученим компонентом, а рідка фаза відповідно ним збагачується. Початкову газову фазу можна розглядати як механічну газову суміш, що складається з інертних компонентів та речовини, що поглинається абсорбентом. Компоненти газової фази, які практично не поглинаються рідиною, називаються **інертними** і вони фактично є газовою фазою-носієм стосовно компонента, що переноситься в рідку фазу і нею поглинається. **Абсорбент** у свою чергу є рідкою фазою-носієм, що складається з поглинача та розчиненого в ньому компонента газової фази. Компонент, що поглинається із газової суміші рідиною - абсорбентом, називають **абсорбатом**, частку поглиненого компонента в абсорбенті називають **абсорбтивом** [1, 3, 36].

Якщо в процесі контактування газової й рідкої фаз відбувається фізичне розчинення абсорбата в абсорбенті й вони не вступають в хімічну взаємодію між собою, то такий процес називають **фізичною абсорбцією**. Якщо компонент, що поглинається, вступає в хімічну реакцію з абсорбентом, то такий процес називають **хемосорбцією**.

Відзначимо, що в реальних процесах фізична абсорбція в чистому вигляді зустрічається порівняно рідко, набагато частіше одночасно із процесом фізичної абсорбції протікають хемосорбційні взаємодії фаз,

а в багатьох процесах, пов'язаних з виробництвом неорганічних кислот, хемосорбційні процеси є основними.

Процеси абсорбції протікають у спеціальних апаратах – **абсорберах**, при цьому основним призначенням абсорбера є створення умов для протікання процесу, організації активної взаємодії між собою газової й рідкої фаз та утворення розвиненої поверхні фазового контакту.

Особливістю процесу абсорбції є те, що в ній дифузія речовини, що поглинається абсорбентом, проходить односпрямовано з газової фази в рідку, при цьому рушійною силою процесу є різниця робочої й рівноважної концентрацій абсорбату у газовій фазі.

У багатьох абсорбційних процесах і установках паралельно з абсорбцією в окремих апаратах проводять **десорбцію**.

Якщо абсорбцію розглядають як процес прямого переходу речовини, що поглинається, з газової або парової фази в рідку, то десорбцію розглядають як зворотний процес перенесення речовини з рідкої фази в газу. Десорбцію проводять з метою виділення з абсорбенту поглиненої речовини в чистому вигляді, для регенерації абсорбенту й повторного його використання в абсорбційній установці, а також з метою зниження енергетичних і експлуатаційних витрат.

Абсорбція й десорбція є типово масообмінними процесами та їм властиві всі основні ознаки дифузійних процесів: перенесення речовини проходить між газовою й рідкою фазами; передача речовини з однієї фази в іншу відбувається під дією рушійної сили в напрямку досягнення рівноважного стану; взаємодіючим фазам властиві вибірковість й оберненість, що дозволяє змінювати швидкість і напрямок ходу процесу вибором відповідного абсорбенту та зміною параметрів процесу. Так, при збільшенні тиску й зниженні температури збільшується швидкість прямого процесу - абсорбції, при підвищенні температури й зниженні тиску зростає швидкість зворотного процесу – десорбції [3, 20].

Основними сферами використання абсорбційних процесів у хімічній, нафтохімічній і споріднених технологіях є такі виробництва:

- одержання багатьох хімічних продуктів (неорганічних кислот, розчинів і органічних речовин) шляхом поглинання окремих газових компонентів водою або певною рідиною (наприклад, у виробництвах азотної, сірчаної, соляної й інших кислот); при поглинанні газів і пари речовин (наприклад, бензолу, фенолу, толуолу) з коксового газу; у виробництвах багатьох органічних продуктів – дихлоретану та ін.;

- вилучення окремих вуглеводнів із природних та попутних газів, а також газів нафтопереробки (наприклад, вилучення широкої фракції вуглеводнів із природного газу; поглинання та вилучення вуглеводневих газів із продуктів піролізу та крекінгу нафти);

- осушування вуглеводневих газів від пари вологи, а також їхнє очищення від домішок кислих і шкідливих газів;

- очищення технологічних газів від домішок інших газів (наприклад, очищення азотно-водневої суміші від домішок CO та CO₂);
- виділення цінних компонентів із газових сумішей (наприклад, при вилученні з коксового газу аміаку, пари бензолу та ін.);
- уловлювання із парогазової суміші цінних компонентів з метою їхнього повторного використання (наприклад, уловлювання пари розчинників - спиртів, кетонів, ефірів і ін.);
- екологічне очищення відхидних газів від шкідливих компонентів шляхом їхнього поглинання водою, лужними або кислотними розчинами. Наприклад, поширені процеси поглинання аміаку водою або кислотою; поглинання окислів азоту лужними розчинами; очищення вихлопних газів від двооксиду сірки або від фтористих сполук та ін. [20, 28, 35].

Залежно від цільового призначення процесу абсорбції використовують різні абсорбенти - від води й водних розчинів лугів і солей до різних органічних рідин і їх сумішів - неводних розчинників.

2.2 Схеми абсорбційно - десорбційних установок

Технологічні схеми різних абсорбційно-десорбційних установок розробляють залежно від основного технологічного призначення процесу та до їх складу входять такі типові блоки (вузли).

Блок підготовки й попереднього очищення газової суміші. Залежно від того, звідки надходить газова суміш, що підлягає абсорбційній переробці, вузол підготовки може включати ємність-сховище для зберігання газу (наприклад, газгольдер), відділення для очищення газу від механічних домішок, відділення компримування (стискання або нагнітання) газової суміші.

Блок власне абсорбції включає абсорбер і супутнє технологічне обладнання (ємності, насоси, теплообмінники та ін.).

Блок десорбції (при необхідності виділення поглинених компонентів) включає десорбер і супутнє устаткування.

Блок приготування (або регенерації) абсорбенту, що включає ємнісне, теплообмінне й насосне обладнання.

Залежно від продуктивності та призначення процесу використовують розімкнуті та циркуляційні схеми абсорбційних установок.

Розімкнуті схеми абсорбційного очищення газів. Розімкнутими називають такі схеми абсорбції, у яких відсутня стадія десорбції й регенерації абсорбенту. Звичайно такі процеси та схеми часто використовують для очищення водою викидних газів (наприклад, водне очищення газів від двооксиду вуглецю під тиском) або водними розчинами лугів і солей (наприклад, уловлювання аміаку з коксового газу розчинами сірчаної кислоти або окислів азоту лужними розчинами з наступною переробкою їх для виробництва солей і мінеральних добрив).

Циркуляційні абсорбційно-десорбційні схеми установок характеризуються наявністю замкнутих циклів, в яких абсорбент при зміні тиску та за допомогою відцентрових насосів постійно циркулює в системі абсорбер – десорбер з використанням рекуперативних теплообмінників.

В абсорбері звичайно поглинається цільовий компонент, що вилучають із газової суміші, у десорбері цей компонент виділяють у чистому вигляді, при цьому абсорбент регенерується.

Принципова схема циркуляційної абсорбційно-десорбційної установки для очищення технологічних газів від домішок кислих газів у хімічному і нафтогазовому виробництві показана на *рис. 2.1*.

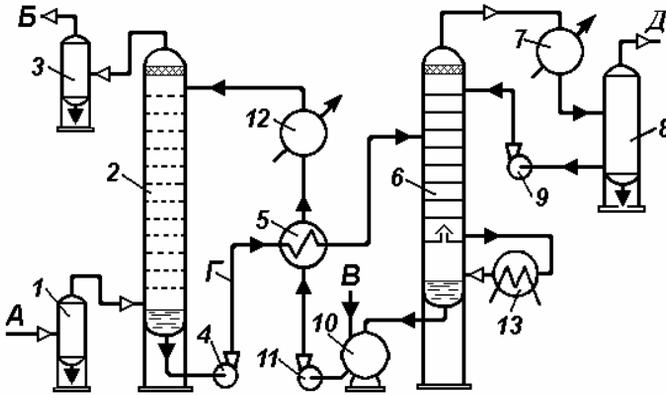


Рис. 2.1 – Принципова технологічна схема абсорбційно-десорбційної установки:

Потоки: *A* – висхідна газова суміш; *B* – очищена газова суміш; *B* – свіжий абсорбент; *Г* – насичений абсорбент; *Д* – абсорбат;

1, 3, 8 – сепаратор; 2 – абсорбер; 4, 9, 11 – відцентровий насос; 5 – теплообмінник; 6 – десорбційно-відпарна колона; 7, 12 – теплообмінник-холодильник; 10 – збірник абсорбента; 13 – кип'ятильник

Висхідна газова суміш, що містить цільовий компонент – абсорбат, під тиском надходить у сепаратор 1, де очищається від механічних часток і крапель рідини, а потім поступає у нижню частину абсорбера 2.

Проходячи через контактні елементи абсорбера, газова суміш контактує зі стікаючим зверху абсорбентом, при цьому з газової суміші вилучається абсорбат (наприклад, кислі гази CO_2 та H_2S). Очищена газова суміш виводиться з верхньої частини абсорбера через сепаратор 3 на подальшу переробку. Насичений абсорбент відводиться з нижньої частини абсорбера та насосом 4 подається через теплообмінник 5 у середню частину десорбційно-відпарної колони 6. Перетікаючи по контактних елементах – тарілках зверху вниз абсорбент контактує з парами, що піднімаються з нижньої частини колони, при цьому з абсорбенту виділяється поглинена речовина – абсорбат. Для організації потоку пари до нижньої частини відпарної частини колони приєднаний кип'ятильник 13.

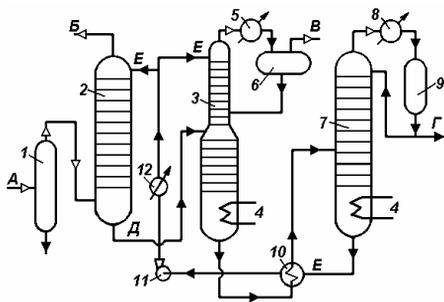
Парогазова суміш із верхньої частини десорбера надходить в холодильник - конденсатор 7, у якому пари води конденсуються, конденсат відділюють в сепараторі 8 і насосом 9 подають на зрошення десорбера.

Поглинена речовина – абсорбат із сепаратора 8 направляється на подальшу переробку, абсорбат може бути додатково очищений й отриманий в чистому вигляді (у газовому або рідкому агрегатному стані).

Регенований абсорбент із нижньої частини десорбера відводиться в збірник 10, з нього абсорбент насосом 11 подається в теплообмінники 5 і 12 на охолодження, а потім на зрошення верху абсорбера 2.

Залежно від технологічних особливостей виробництва, властивостей поглиненого газу і використовованого абсорбенту технологічна схема установки може бути простішою або складнішою.

Принципова схема абсорбційно-десорбційної установки для вилучення широкої фракції вуглеводнів (ШФВ) із природного газу за допомогою абсорбенту – дизельного палива – показана на *рис. 2.2*.



**Рис. 2.2. – Принципова схема
маслоабсорбційної установки:**

Потоки: *A* – сирий газ; *B* – товарний газ; *В* – топковий газ; *Г* – широка фракція вуглеводнів (ШФВ); *Д* – насичений абсорбент; *Е* – регенований абсорбент;

1 – сепаратор; 2 – абсорбер; 3 – абсорбційно-відпарна колона; 4 – підігрівник; 5, 8 – теплообмінник-конденсатор; 6 – збірник; 7 – десорбер; 9 – сепаратор рефлюкса; 10 – теплообмінник; 11 – насос; 12 – холодильник абсорбента

Очищений і осушений газ після сепаратора 1 надходить в абсорбер 2, зрошуваний зверху абсорбентом – маслом, у якості якого використовують дизельне паливо. Абсорбент поглинає з природного газу вуглеводневі фракції C_3+C_5 , насичується ними й стікає у нижню частину колони. Відбензинений газ, що складається з метан-етанової фракції, відводиться зверху абсорбера й постачається споживачам.

Абсорбент виводиться знизу колони й під впливом тиску подається в середню частину абсорбційно-відпарної колони 3, у якій з абсорбенту у нижній частині колони переважно відпарюють розчинені метан-етанові гази. У верхній частині колони 3 проходить процес вилучення з парової фази широкої фракції вуглеводнів регенованим і охолодженим абсорбентом, що подається на верх колони 3 насосом 11, а також збагачення метан-етанової фракції, що відводиться як топковий газ.

Насичений вуглеводнями (ШФВ) абсорбент із нижньої частини колони 3 відводиться в середню частину десорбера 7, у якому у верхній частині виділяється та збагачується широка фракція вуглеводнів, а в нижній частині колони завершується процес регенерації абсорбенту.

Регенований абсорбент охолоджується в теплообмінниках 10 і 12 та насосом 11 подається на зрошення на верхні тарілки в абсорбер 2 та частково в абсорбційно-відпарну колону 3.

2.3 Теоретичні основи процесу абсорбції

Умови протікання процесів абсорбційної взаємодії фаз у системі газ – рідина характеризуються їхньою статикою й кінетикою [36].

Статика процесу абсорбції характеризує умови досягнення рівноважного стану в системі газовий компонент – рідка фаза залежно від вмісту компонента у газовій фазі-носії та приймаючій рідкій фазі, а також від фізико-хімічних властивостей компонента і поглинача та фізичних параметрів системи (температури й тиску).

Кінетика процесу абсорбції характеризує зміну швидкості перенесення (поглинання) речовини з газової фази в рідку фазу залежно від фізико-хімічних властивостей компонента і абсорбента. При цьому враховують умови контактування взаємодіючих фаз в абсорбері (гідродинамічний режим руху фаз та спосіб диспергування потоків), напрям відносного руху фаз, а також параметри процесу (тиск та температуру).

2.3.1 Статика процесів абсорбції

Абсорбція, як типовий дифузійний процес, звичайно протікає у двофазній системі газ (пара речовини) – рідина (поглинач).

При мінімальному числі компонентів у системі три (інертні газ-носії, поглинальний компонент та абсорбент), з газової фази в рідку фазу найчастіше переходить одна речовина – абсорбат.

Відповідно до правила фаз Гіббса в такій системі можна варіювати трьома незалежними параметрами, а саме температурою, тиском і концентрацією речовини – абсорбата в одній із фаз.

У більш складних випадках при абсорбційному вилученні вуглеводневих компонентів із природних газів у системі присутня багатокомпонентна газова суміш та може відбуватися поглинання абсорбентом декількох компонентів, що відповідно збільшує число варійованих параметрів і значно ускладнює розрахунки процесу абсорбції.

Як відомо з курсу термодинаміки, рівноважний стан у двофазній системі настає у випадку рівності всіх параметрів системи у фазах, тобто при рівності температур і парціальних тисків компонентів у фазах, при цьому ентропія системи не змінюється ($dS=0$) [5, 40]. При порушенні такої умови в системі з'являється відповідна рушійна сила (різниця поточного й рівноважного значення параметрів), під дією якої протікають процеси, спрямовані убік досягнення рівноваги в нових умовах.

Фізико-хімічна рівновага у двофазній багатокомпонентній системі також настає при рівності хімічних потенціалів в обох фазах для всіх компонентів системи, при порушенні такої рівності процес протікає в напрямку від більш високих до менших значень хімічного потенціалу.

Хімічний потенціал у системі розчин – газ (пара) може бути виражений через фугитивність (летючість) розчиненого компонента за допомогою залежності [36, 40]

$$\mu_i(p, T) = \mu^o(T) + RT \ln f_i, \quad (2.1)$$

де μ_i – хімічний потенціал речовини в рідкій фазі в умовах процесу; μ^o – стандартний хімічний потенціал ідеального газу при температурі T і одиничному тиску; f_i – фугитивність компонента в рідкій фазі.

В умовах рівноваги системи газ – розчин при відповідній температурі фугитивності кожного компонента в обох фазах повинні бути однакові й отже

$$f_i' = f_i, \quad (2.2)$$

де f_i', f_i – фугитивність компонента в газовій і рідкій фазі відповідно.

Фугитивність компонента в газовій суміші можна представити [36, с.30] залежністю

$$f_i' = f_o' y_i = \gamma' P y_i, \quad (2.3)$$

де y_i – мольна частка компонента в газовій фазі; P – загальний тиск у системі; γ' – коефіцієнт активності речовини в газовій фазі.

Фугитивність компонента в рідкій фазі при тих же температурі й тиску можна визначити за залежністю

$$f_i = f_o x_i \gamma_i, \quad (2.4)$$

де x_i – мольна частка розчиненого компонента в рідині; γ_i – коефіцієнт активності, що залежить від температури, тиску й концентрації розчиненої речовини в рідині.

Для ідеальних розчинів, коли сили взаємодії між молекулами компонентів рівні між собою, коефіцієнт активності $\gamma_i = 1$. На основі рівнянь (2.2) – (2.4) отримано

$$f_i = f_o x_i. \quad (2.5)$$

Рівняння (2.5) у загальному випадку встановлює зв'язок між фугитивністю компонента в рідкій фазі залежно від його вмісту в розчині й фізичних умов процесу (температури й тиску). Його можна видозмінити й записати як для ідеальних розчинів, у яких відбувається конденсація пари речовин (при температурах нижче критичної), так і для розчинів газів у рідинах (при температурах вище критичної) [5, 28, 36].

Фазова рівновага при фізичній абсорбції. На основі рівняння (2.5) отримана залежність, що встановлює умови рівноваги для системи газ – рідина, яка отримала назву *закону Генрі*, відповідно до якого *парціальний тиск компонента в газовій фазі над розчином пропорційний мольній концентрації цього компонента в розчині, при цьому*

$$p_a = \varphi \cdot x_a, \quad (2.6)$$

де x_a – мольна концентрація розчиненого компонента в рідкій фазі, кмоль компонента/кмоль рідини; φ – коефіцієнт пропорційності, що називають коефіцієнтом Генрі.

Закон Генрі добре узгоджується з експериментальними даними при невеликих тисках газу у системі (до 0,5 МПа) і низьких концентраціях розчиненої речовини, що хімічно не взаємодіє з розчинником.

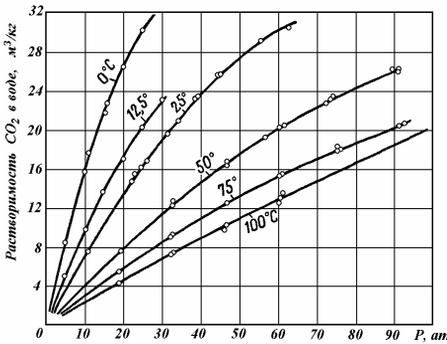
Рівняння (2.6) можна представити у вигляді залежності концентрації розчиненого компонента в абсорбенті від парціального тиску цього компонента в газовій суміші, при цьому отримали

$$x_a = \frac{1}{\varphi} p_a . \quad (2.7)$$

З рівняння (2.7) випливає наступне: *розчинність речовини в розчині прямо пропорційна парціальному тиску компонента в газовій фазі й обернено пропорційна коефіцієнту Генрі.*

Залежність (2.7) узгоджується цілком задовільно, поки парціальний тиск компонента в газовій суміші не перевищує 1 атмосфери.

Розчинність газів у різних розчинниках визначається експериментально й залежить від фізико-хімічних властивостей поглиненої речовини і абсорбенту, а також від температури (досить сильно) і тиску (при високих тисках). Звичайно для практично важливих газів розчинність наведена в таблицях [11, 36] (див. додатки, табл. Д.6) або на графіках.



На *рис. 2.3* подані експериментальні дані щодо розчинності діоксиду вуглецю у воді залежно від температури і тиску.

Рис. 2.3 – Розчинність діоксиду вуглецю у воді в залежності від тиску і температури

Чисельне значення коефіцієнта Генрі звичайно можна обчислити на основі рівняння (2.6), при цьому отримали

$$\varphi = p_a / x_a , \quad (2.8)$$

де φ - коефіцієнт Генрі, що має розмірність одиниць тиску, однакових з розмірністю парціального тиску газу.

Для реальних газів коефіцієнт Генрі звичайно зростає з підвищенням температури (при незмінному тиску в газовій суміші), у цьому випадку рівноважна залежність є нелінійною та розчинність газу в абсорбенті зменшується. У розрахунках процесів фізичної абсорбції рекомендується використовувати експериментальні дані щодо зміни парціального тиску газу над розчином при відповідних концентраціях поглиненої речовини у розчиннику і температурах [21, с. 335].

Залежність коефіцієнта Генрі від температури для деяких поширених газів показана на *рис. 2.4*.

При відсутності експериментальних даних залежність коефіцієнта Генрі від температури розраховують за таким рівнянням [3, 12, 24, 36]

$$\ln \varphi = -\frac{q}{RT} + C , \quad (2.9)$$

де q – диференціальна теплота розчинення газу, кДж/кмоль; R – універсальна газова постійна, $R = 8,314$ кДж/(кмоль·К); T – температура розчинення, К; C - експериментальна константа для індивідуального газового компонента.

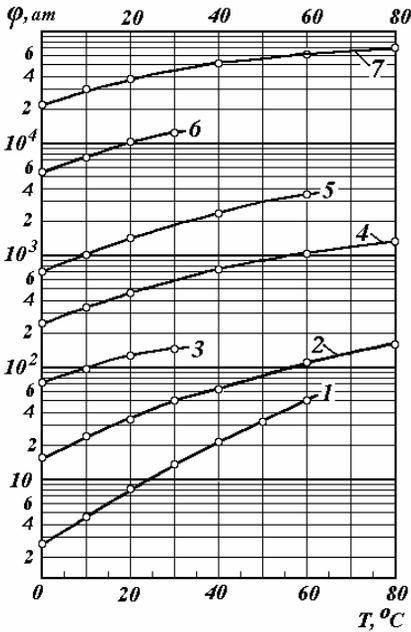


Рис. 2.4 – Залежність коефіцієнта Генрі від температури для деяких поширених газів:

1 – аміак; 2 – діоксид сірки; 3 – ацетилен; 4 – сірководень; 5 – діоксид вуглецю; 6 – етилен; 7 – метан

Як відомо із закону Дальтона, парціальний тиск компонента в газовій суміші пропорційний його мольному вмісту в суміші й загальному тиску у системі, тобто

$$p_a = P \cdot y_a. \quad (2.10)$$

Підставивши рівняння (2.10) у залежність (2.6), одержали рівняння кривої рівноваги, що встановлює взаємозв'язок між мольним (об'ємним) вмістом компонента, що поглинається у газовій фазі, загальним тиском газової суміші та

мольною концентрацією поглиненої речовини у розчині, при цьому

$$P \cdot y_a = \varphi \cdot x_a. \quad (2.11)$$

Розв'язуючи отриману залежність відносно рівноважної концентрації речовини, що поглинається у газовій фазі, знайшли

$$y_a = \frac{\varphi x_a}{P} = m_a x_a, \quad (2.12)$$

де m_a – коефіцієнт розподілу компонента, що поглинається, між газовою й рідкою фазою.

З рівняння (2.12) випливає, що коефіцієнт розподілу показує відношення концентрацій абсорбату у газовій і рідкій фазах відповідно, залежно від фізичних властивостей системи, температури і тиску

$$m_a = y_a / x_a = \frac{\varphi}{P} x_a. \quad (2.12')$$

Залежність (2.12), звично представляють графічно в координатах y_a і x_a для конкретної системи поглинена речовина (ПР) – абсорбент (при заданих температурі та тиску газу) у деякому інтервалі концентрацій, та її називають *рівнянням кривої рівноваги процесу фізичної абсорбції*.

З рівняння (2.12) випливає, що для ідеальних газів (при сталих температурі й тиску) рівноважна залежність являє собою пряму лінію, що проходить через початок координат з кутовим коефіцієнтом, що дорівнює відношенню $m_a = \varphi / P$, при цьому з підвищенням концентрації ПР у газі його розчинність в абсорбенті також збільшується. При підвищенні

загального тиску газової суміші (при незмінній температурі й постійному коефіцієнті Генрі) розчинність газу в рідині також зростає.

Якщо ж константа фазової рівноваги (коефіцієнт Генрі) зростає при підвищенні температури і концентрації ПР у газовій фазі, і отже, розчинність абсорбату у рідині знижується, то рівноважна лінія звичайно є кривольнійною зі зростаючою кривизною.

Якщо константа фазової рівноваги має постійне значення у всьому інтервалі змін робочих концентрацій речовини в газовій і рідкій фазах, то рівноважна лінія є прямою, що є характерним для слабо розчинних газів, таких як діоксид вуглецю, метан та ін.

На *рис. 2.5* показані положення кривих розчинності ПР в абсорбенті для деяких газів з різними фізичними властивостями.

Рівноважна лінія 1 відноситься до компонентів, що слабо поглинаються рідиною (наприклад, для азоту, кисню або метану), крива 2 відноситься до помірно розчинних компонентів газової суміші, крива 3 відноситься до добре розчинного газового компонента.

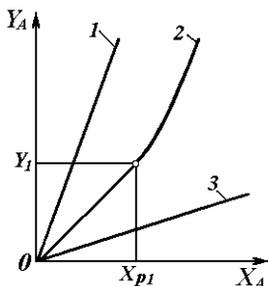


Рис. 2.5 – Типові криві рівноваги у системі газ – рідина для газів з різною розчинністю:

1 – слабо розчинних; 2 – помірно розчинних; 3 – добре розчинних

Розчинність різних газів залежить від їхньої фізичної природи, від властивостей розчинника, тиску й температури. Гази, що вступають у хімічну взаємодію з абсорбентом, звичайно поглинаються краще (наприклад, аміак водою).

Для попередньої оцінки розчинності ПР в абсорбенті вважають, що при значеннях коефіцієнта розподілу $m_a < 1$ газу добре розчиняються в абсорбенті, при значеннях $m_a > 100$ газу є слабо розчинними, при значеннях $1 < m_a < 100$ газу можна розглядати як помірно розчинними.

На *рис. 2.6* показано вплив температури на розчинність газового компонента в рідині (при постійному тиску), а також вплив тиску на розчинність ПР (при постійній температурі). Як бачимо, зі зниженням температури, розчинність ПР в абсорбенті збільшується (*рис. 2.6, а*), з підвищенням тиску розчинність ПР у рідині зростає (*рис. 2.6, б*).

В практичних розрахунках зручніше користуватися не парціальними тисками компонентів, а їх відносними масовими рівноважними концентраціями (кг ПР/кг рідини).

Залежності між відносними масовими й мольними концентраціями ПР у газовій і рідкій фазах виражається співвідношеннями [13, 14, 22]:

$$Y = \frac{y}{1-y}; \quad X = \frac{x}{1-x}; \quad y = \frac{Y}{1+Y}; \quad x = \frac{X}{1+X}; \quad (2.13)$$

де y, V – мольна й масова відносна концентрація ПР у газовій суміші відповідно; x, X – мольна й масова відносна концентрація ПР у рідині (абсорбенті) відповідно.

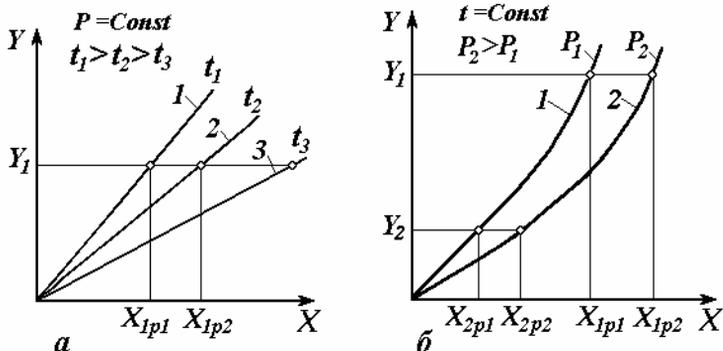


Рис. 2.6 – Залежність розчинності газів в рідинах:
 а – від температури; б – від загального тиску

Припускаючи, що в ідеальних системах парціальний і загальний тиск пов'язані між собою рівнянням стану, можна виразити мольну і масову концентрацію речовини у фазах залежно від молекулярних мас інертного газу, поглиненої речовини й абсорбенту, при цьому для двохкомпонентної системи інертний газ – поглинена речовина одержали

$$y_a = \frac{M_z Y_a}{M_a (1 - Y_a)}; \quad x_a = \frac{M_{жс} \cdot X_a}{M_a (1 - X_a)}; \quad (2.14)$$

$$Y_a = \frac{M_a}{M_z} \cdot \frac{p_a}{(P - p_a)}; \quad X_a = \frac{M_a \cdot x_a}{M_{жс} (1 - x_a)}. \quad (2.15)$$

Після підстановки отриманих співвідношень у рівняння (2.6) одержали [26] наступну рівноважну залежність між масовими концентраціями ПР у газовій і рідкій фазах:

$$Y_a = \frac{\varphi M_{жс} \cdot X_a}{M_z P \left[1 + \frac{M_{жс}}{M_a} \left(1 - \frac{\varphi}{P} \right) X_a \right]}, \quad (2.16)$$

де Y_a – відносна рівноважна концентрація ПР в інертній газовій суміші, кг/кг; X_a – відносна рівноважна концентрація ПР в абсорбенті, кг ПР/кг абсорбенту; $M_a, M_z, M_{жс}$ – молекулярні маси ПР, інертної газової суміші й абсорбенту відповідно; P – загальний тиск газової суміші, атм.

Залежність (2.16) у загальному вигляді на $Y - X$ діаграмі має форму вигнутої кривої, увігнутість якої зростає з підвищенням концентрації ПР в абсорбенті (при постійному тиску в системі).

Вплив теплоти розчинення при фізичній абсорбції. У більшості випадків процеси розчинення (абсорбції) ПР в абсорбенті супроводжу-

ються тепловим ефектом – виділенням теплоти розчинення, що призводить до підвищення температури абсорбенту.

Теплові ефекти при абсорбції характеризуються *диференціальною теплотою розчинення* – кількістю тепла, виділюваного при поглинанні абсорбентом 1 кг поглиненої речовини.

Зміну температури абсорбенту в процесі абсорбції можна знайти на основі рівняння теплового балансу, при цьому

$$q_p L(X_{ki} - X_n) = Lc_{жс}(t_{ki} - t_n), \quad (2.17)$$

де L – масова витрата абсорбенту, кг/с; q_p – диференціальна теплота розчинення ПР в абсорбенті, кДж/кг; X_n – відносна масова концентрація ПР в абсорбенті на початку процесу, кг ПР/кг абсорбенту; X_{ki} – поточна концентрація ПР в абсорбенті; $c_{жс}$ – теплоємність абсорбенту, Дж/(кг·К); t_n – температура абсорбенту на початку процесу абсорбції; t_{ki} – поточна температура абсорбенту.

Рівняння (2.17) дозволяє визначити кінцеву температуру абсорбенту після підвищення в ньому концентрації ПР до значення X_{ki} , при цьому

$$t_{ki} = t_n + q_p(X_{ki} - X_n)/c_{жс}. \quad (2.18)$$

Відзначимо, що диференціальна теплота розчинення газу залежить від температури й тиску: звичайно для поширених газів вона зменшується з підвищенням температури й тиску [36, с.43, 71]

Чисельні величини диференціальної теплоти розчинення деяких газів у водних розчинах наведені в додатках (табл. Д.6).

Таким чином, у результаті аналізу статистики процесу абсорбції, можна розрахувати й побудувати діаграму рівноваги для конкретної системи газ – рідина з урахуванням фізичних властивостей (летючості, розчинності й теплоти розчинення) газу й абсорбенту при різних параметрах процесу (температурах і тисках). Потім з урахуванням концентрацій ПР і питомих витрат абсорбенту можна нанести на діаграму рівноваги положення робочих ліній процесу і провести подальший розрахунок кінетичних параметрів процесу.

Фазова рівновага в процесах хемосорбції. У хемосорбційних процесах молекули газу, що поглинаються рідиною, вступають у хімічну реакцію з розчиненим в абсорбенті активним компонентом (з кислотним або лужним іоном, радикалом та іншими складовими молекули розчиненої речовини). Тому що теплота розчинення газу при хемосорбції набагато більша теплоти розчинення при фізичній абсорбції, то хемосорбція є більш ефективним процесом при малих концентраціях вилучаємого компонента у початковій газовій суміші (наприклад, у процесах очищення природного газу від домішок кислих газів: двоокису вуглецю, сірководню й ін.).

Розчинність газу при хемосорбції залежить, від його фізичної розчинності, стехіометричних співвідношень при реакції, констант рівноваги хімічної реакції, температури й тиску та ін.

При протіканні хімічної реакції між речовиною, що поглинається, і абсорбентом можливі варіанти процесу, коли реакція між ними прохо-

дить незворотно з утворенням нової хімічної сполуки (наприклад, коли з газоповітряної суміші поглинається аміак водними розчинами сірчаної кислоти з утворенням розчину сульфату амонію або при поглинанні з газоповітряної суміші окислів азоту розчином їдкою калію з утворенням нітрату калію та ін.). В інших випадках реакції між поглинаємою речовиною і абсорбентом, що містить активний компонент, протікає зворотно (наприклад, поглинання кислих газів із природного газу розчинами діетиленгліколю), що дозволяє провести регенерацію абсорбенту при зниженому тиску й підвищеній температурі процесу.

При розрахунку фазової рівноваги в процесах хемосорбції враховують фізико-хімічні властивості речовини, що поглинається, і абсорбенту, тип хімічної реакції й характер взаємодії ПР із поглиначем (хімічна реакція, асоціація, дисоціація й ін.), відповідно до них розраховують константу фазової рівноваги. На базі отриманих даних будують графіки залежностей парціальних тисків компонента, що поглинається, залежно від температури й концентрації речовини в абсорбенті [36, с.45].

У літературі наведені дані щодо розчинності поширених газів у воді й у неводних розчинниках, звичайно поданих у формі таблиць [12, 21].

Фазова рівновага при абсорбції декількох компонентів. При переробці природних і попутних нафтових газів абсорбція є одним з основних методів вилучення більш цінних вуглеводневих компонентів газової суміші. Особливістю процесу абсорбції вуглеводневих газів є те, що як газ - носій використовується метан – основний і слабо поглинаємий компонент газової суміші. Компонентами, що поглинаються абсорбентом, є вуглеводневі гази: етан, пропан, бутан, пентан і ін. Як абсорбент використовують зріджені продукти нафтопереробки (бензини, гас, дизельне паливо й ін.) або спеціальні абсорбенти амінової та гліколевої груп (такі як моно- і діетаноламін, ді- і триетиленгліколь та ін.).

У процесі абсорбції природного газу абсорбент поглинає одночасно декілька вуглеводневих компонентів газової суміші, але з різною швидкістю та пропорційно їхній летючості, концентрації компонентів в газовій суміші та коефіцієнту розподілу.

Рівняння фазової рівноваги в багатокомпонентній системі представляються наступною системою [15, 27, 28, 36]:

$$y_i = K_i x_i; \quad P y_i = p_i x_i; \quad K_i = p_i / P, \quad (2.19)$$

де p_i – тиск насиченої пари окремих вуглеводнів у газовій фазі за певної температури, МПа; P – загальний тиск газу у системі; y_i, x_i – мольний вміст окремих вуглеводнів в газовій і рідкій фазі відповідно; K_i – константа фазової рівноваги – константа розподілу компонентів у фазах при заданому тиску і температурі.

Константу фазової рівноваги розраховують за емпіричними рівняннями [15, 36] або знаходять за допомогою номограм.

Тому що в реальних системах константи фазової рівноваги компонентів природних і нафтових газів залежать не тільки від температури й тиску, але від розміру молекул і від сил міжмолекулярної взаємодії в

абсорбенті, то їх розраховують у вигляді відношення коефіцієнтів фугитивності компонентів газової суміші.

Ступінь вилучення компонентів з газової суміші неоднакова. Звичайно ступінь вилучення компонентів обернено пропорційна константам їхньої фазової рівноваги. Компонент, найбільш летючий з максимальним вилученням, називається легким ключовим компонентом, він має найбільшу константу фазової рівноваги й природно він поглинається слабо і вилучається важко. Компонент, найменш летючий і з максимальним вилученням, називається важким ключовим компонентом, він має найменшу константу фазової рівноваги й вилучається легко. При абсорбційному вилученні компонентів із природних газів легким ключовим компонентом звичайно є етан або пропан, важким ключовим компонентом є пентан. Для підвищення ступеня вилучення компонентів в абсорбері знижують температуру частковим відведенням тепла між секціями, а також збільшують молекулярну масу та питому витрату абсорбенту, що пов'язане з додатковими експлуатаційними витратами.

Докладно розрахунок процесів абсорбції вуглеводневих газів викладено у літературі [20, 28].

2.3.2 Кінетика процесу абсорбції

Інтенсивність (швидкість) процесу абсорбції залежить від фізико-хімічних властивостей взаємодіючих фаз, швидкості їхнього відносного руху, гідродинамічного режиму і характеру взаємодії фаз, а також від конструктивних особливостей застосовуваних контактних пристроїв.

Як відзначалося в розділі 1, швидкість процесів масопередачі в цілому, в тому числі і при абсорбції визначається швидкістю окремого процесу, що лімітує процес міжфазового перенесення компоненту, що поглинається, в одній із взаємодіючих фаз.

У загальному випадку швидкість масовіддачі у взаємодіючих фазах при абсорбції найбільш часто розраховують на основі використання критеріальних рівнянь типу [3, 5, 14, 36]

$$Nu_D = A Re^m Pr_D^n, \quad (2.20)$$

де Re – число Рейнольдса, що характеризує режим течії потоку (газу або рідини) у контактному пристрої; Pr_D – число Прандтля дифузійне для відповідної фази; A, m, n – коефіцієнт і показники, що залежать від умов і режиму взаємодії фаз, типу контактної пристрою, висоти шару рідини на тарілці, гідравлічного опору тарілки та ін.

Серед великої кількості різновидів абсорбційного обладнання найбільшого поширення набули абсорбери з фіксованою поверхнею контакту фаз (насадкового й плівкового типу) та з поверхнею контакту фаз, що розвивається в процесі взаємодії фаз (тарілчасті й розпилювальні).

З оглядом на це розглянемо методи розрахунку швидкості процесів масовіддачі в фазах та апаратах насадкового й тарілчастого типу.

Гідродинаміка потоків у насадкових абсорбційних колонах. При протічній русі газу і рідини гідродинамічний режим роботи насадкового абсорбера залежить від швидкості газу й від щільності

зрошення. Залежно від швидкості руху газу і рідини, щільності зрошення й опору шару зрошуваної насадки розрізняють [3–5, 36] такі основні режими взаємодії фаз.

Плівковий режим спостерігається при невеликих щільностях зрошення (до 20 кг/(м²·с) й малих швидкостей газу. Звичайно при плівковому режимі течії рідини інтенсивність масовіддачі невелика.

Режим підвисяння спостерігається при підвищеній щільності зрошення й при більш високих швидкостях газу. Він характеризується гальмуванням рідини в шарі насадки, у результаті чого швидкість течії рідини зменшується, кількість утримуваної в насадці рідини збільшуються, спокійний режим течії плівки порушується, починається завихрювання плівки й бризкоутворення. Робота насадкового абсорбера в режимі підвисяння сприяє збільшенню інтенсивності масообміну.

Режим емульгування виникає в результаті накопичення рідини у вільному об'ємі насадки та затоплення насадки рідиною при високих щільностях зрошення. У цьому випадку з'являються ознаки режиму інверсії фаз – рідина стає суцільною фазою, а газ – дисперсною. Гідрравлічний опір колони різко зростає. Режим емульгування відповідає максимальній ефективності насадкових колон [4, 11, 22].

Більш детально про гідродинамічні режими роботи абсорбційних колон викладено в розділі 4.

Масопередача в насадкових абсорберах. Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі залежить від режиму течії потоку й способу укладання насадки. Для регулярно викладених насадок рекомендовано використовувати критеріальне рівняння [3, с.488; 10, с. 199]

$$Nu_{Dy} = 0,167 Re_y^{0,74} Pr_{Dy}^{0,33} (d_{екв} / h)^{0,47}, \quad (2.21)$$

для неупорядковано засипаних (навалених) насадок застосовують таке критеріальне рівняння [3; 11, с. 294; 14, с. 314]

$$Nu_{Dy} = 0,407 Re_y^{0,65} Pr_{Dy}^{0,33} (d_{екв} / h)^{0,47}, \quad (2.22)$$

де Nu_{Dy} – число Нуссельта дифузійне для газової фази, $Nu_{Dy} = \beta_y d_{екв} / D_y$; Pr_{Dy} – число Прандтля дифузійне для газової фази, $Pr_{Dy} = \mu_g / \rho_g D_y$; D_y – коефіцієнт дифузії речовини, що поглинається, у газовій фазі, м²/с; $d_{екв}$ – еквівалентний діаметр насадки.

При роботі абсорбера в плівковому режимі коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі розраховують із критеріального рівняння

$$Nu_{Dy} = 0,027 Re_y^{0,8} Pr_{Dy}^{0,33}. \quad (2.23)$$

На основі рівнянь (2.21) – (2.23) розраховують число Нуссельта дифузійне та визначають коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі

$$\beta_y = Nu_{Dy} \cdot D_y / d_{екв}, \quad (2.24)$$

де β_y – коефіцієнт масовіддачі ПР у газовій фазі, м/с.

Коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі рекомендовано визначати [3, 11] за допомогою критеріального рівняння

$$Nu_{Dx} = 0,0021 Re_x^{0,75} Pr_{Dx}^{0,5}, \quad (2.25)$$

де Nu_{Dx} – число Нуссельта дифузійне для рідкої фази, $Nu_{Dx} = \beta_x \delta_{nl} / D_x$; D_x – коефіцієнт дифузії ПР у рідкій фазі, м²/с; Re_x – число Рейнольдса для плівки рідини, $Re_x = 4L / S \sigma_{\mu, \varphi}$; S – площа поперечного перерізу апарата; φ – коефіцієнт змочування насадки, що у розрахунках приймають $\varphi = 1,0$; Pr_{Dx} – число Прандтля дифузійне для рідини, $Pr_{Dx} = \mu_{ж} / \rho_{ж} D_x$; β_x – коефіцієнт масовіддачі ПР у рідкій фазі, м/с; δ_{nl} – наведена товщина рідкої плівки на поверхні насадки, $\delta_{nl} = \left(\mu_{ж}^2 / \rho_{ж}^2 g \right)^{0,333}$.

Розв'язуючи рівняння (2.25) відносно коефіцієнту масовіддачі в рідкій фазі, отримали

$$\beta_x = Nu_{Dx} \cdot D_x / \delta_{nl}, \quad (2.26)$$

де β_x – коефіцієнт масовіддачі поглиненої речовини у рідкій фазі, м/с.

За розрахованими значеннями коефіцієнтів масовіддачі визначають лімітуючу стадію процесу абсорбції та за рівняннями (1.52)–(1.53) розраховують коефіцієнт масопередачі для насадкового абсорбера

Гідродинаміка потоків у тарілчастих абсорберах. Дуже поширеними в промисловості є тарілчасті абсорбери, особливістю яких є те, що для створення поверхні контакту фаз використовують тарілки різних типів, на яких організують взаємодію порівняно невисокого шару рідини з газовим потоком, при цьому газ з досить високою швидкістю барботує через шар рідини у вигляді газових пухирців і струменів.

Гідродинамічний режим барботування й інтенсивність взаємодії потоків газу й рідини на тарілці залежать від фізичних властивостей фаз, способу диспергування потоків газу, а також від швидкості витікання газу з отворів тарілок або прорізів ковпачків.

При малих швидкостях руху газу звичайно має місце *пухирцевий режим* барботажу. Зі збільшенням швидкості витікання газу з отворів і прорізів послідовно утворюються струминний, пінний і інжекційний режими барботування. *Струминний і пінний режим* є основними робочими режимами, при яких на тарілці утворюється високий шар ніздрюватої і рухливої піни, у якій досягається інтенсивний масообмін. Якщо швидкість газу в отворах перевищить певну межу, то на тарілці виникає *інжекційний режим*, при якому газові струмени прориваються через шар піни разом з рідиною, підхоплюють її і викидають в міжтарілчастий простір, при цьому піна може захоплюватись і перекидатися через парові патрубки на вище розміщену тарілку. У такому випадку настає режим “захливання”, відбувається вирівнювання концентрацій по висоті апарата та припиняється робота колони через призупинення руху рідини донизу колони.

Масопередача в тарілчастих барботажних абсорберах. В тарілчастих абсорберах масопередача між газовою й рідкою фазою відбувається на контактних елементах – тарілках барботажного типу.

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі залежить від багатьох факторів, у першу чергу від швидкості газу в апараті (швидкості газу в отворах контактних пристроїв), від висоти шару рідини на тарілці, від щільності зрошення, від режиму взаємодії фаз і ін.

Дослідженнями встановлено, що коефіцієнт масовіддачі на всіх типах тарілок (сітчастих, ковпачкових, клапанними та ін.) зростає зі збільшенням щільності зрошення, збільшенням швидкості газу у вільному перетині колони та з підвищенням висоти переливу (глибини зони контакту), при цьому найбільший вплив на величину коефіцієнта масовіддачі чинить висота переливу [33].

Як відзначалося раніше, швидкість масовіддачі в процесах абсорбції в першу чергу залежить від розчинності газу в рідині, а затим уже від гідродинамічних умов протікання процесу.

Звичайно швидкість масовіддачі у фазах розраховують на основі емпіричних критеріальних рівнянь, отриманих у результаті обробки експериментальних даних для конкретних систем газ – абсорбент у конкретних умовах процесу, що враховують гідродинаміку процесу, тип і геометричні розміри контактних елементів та інші фактори.

При розрахунку *коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі* для тарілчастих колон рекомендують [14, с.314] такі критеріальні рівняння:

- для ковпачкових тарілок

$$Nu_{Dy} = 0,265 Re_y^{1,03} Pr_{Dy}^{0,5} We^{-0,32}, \quad (2.27)$$

- для сітчастих тарілок

$$Nu_{Dy} = 2,5 Re_y^{0,72} Pr_{Dy}^{0,5} We^{-0,25}, \quad (2.28)$$

де We – число (критерій) Вебера, $We = \sigma_x / \rho_x h^2 g$; σ_x – поверхневий натяг рідини; h – висота шару рідини на тарілці.

Численні дослідження показали, що коефіцієнт масовіддачі помітно зростає зі збільшенням швидкості газу, при цьому темп зростання змінюється залежно від гідродинамічного режиму течії газу. Крім того, швидкість процесу масовіддачі залежить від висоти шару рідини, пов'язаної із щільністю зрошення, що впливає як на інтенсивність міжфазного масообміну, так і на гідравлічний опір тарілки.

З урахуванням зазначених факторів, для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі в газовій фазі залежно від швидкості потоку газу й гідравлічного опору тарілки, рекомендовані такі формули [33, с. 37; 36, с.571]:

- для ковпачкових тарілок

$$\beta_y = A w_y^{1,32} \Delta p_x, \quad (2.29)$$

- для сітчастих тарілок

$$\beta_y = B w_y^{0,76} \Delta p_x, \quad (2.30)$$

де β_y – коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі, кг-моль/[м²·с (кг-моль ПР/ кг-моль газу)]; A, B – коефіцієнти, що залежать від властивостей поглиненої речовини, $A = (4,4 - 10) \cdot 10^{-3}$; $B = (3 - 6,8) \cdot 10^{-3}$; w_y – швидкість газу у вільному перетині колони, м/с; Δp_x – загальний гідравлічний опір шару рідини на тарілці, Па.

Масовіддачу в рідкій фазі на сітчастих тарілках розраховують за критеріальним рівнянням

$$Nu_{Dx} = 540 Re_x^{0,33} Pr_{Dx}^{0,45}. \quad (2.31)$$

Рівняння (2.31) можна використовувати і для інших типів тарілок, враховуючи, що коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі на порядок менший порівняно з коефіцієнтом масовіддачі в рідкій фазі [14, с.315].

За умови адитивності опорів на межі розділення фаз у процесі фізичної абсорбції коефіцієнт масопередачі для газової фази розраховують за рівнянням (1.52)

$$K_y = 1 / \left[\frac{1}{\beta_y} + \frac{m_a}{\beta_x} \right],$$

а коефіцієнт масопередачі для рідкої фази за рівнянням (1.53)

$$K_x = 1 / \left[\frac{1}{m_a \beta_y} + \frac{1}{\beta_x} \right],$$

де K_y, K_x – коефіцієнт масопередачі щодо газової й рідкої фази відповідно; β_g, β_x – коефіцієнт масовіддачі в газовій і рідкій фазі відповідно; m_a – кутовий коефіцієнт рівноважної лінії (коефіцієнт розподілення поглиненої речовини у фазах).

Рівняння виражають залежність швидкості масопередачі в цілому для процесу (ліва частина) від кінетичних опорів масовіддачі в кожній із фаз (права частина). З рівнянь випливає, що якщо кінетичні опори у фазах – цифри одного порядку, то коефіцієнт масопередачі приблизно рівною мірою залежить від обох коефіцієнтів масовіддачі.

Кінетичний опір в процесі масопередачі помітно більший в тій фазі, де коефіцієнт масовіддачі значно менший, ніж в іншій фазі.

Для добре розчинних газів основний опір масопередачі зосереджений в газовій фазі, при цьому коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі в багато разів більший в порівнянні з коефіцієнтом масовіддачі в газовій фазі й, отже, коефіцієнт масопередачі для процесу в цілому визначається величиною коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі, тобто $K_y \approx \beta_y$.

Для слабо розчинних газів опір масопередачі переважно зосереджений у рідкій фазі. У цьому випадку доданком з більшим коефіцієнтом масовіддачі (наприклад, для газової фази β_y) можна знехтувати через мале значення відношення $1/\beta_y$, і тоді швидкість процесу масопередачі в цілому буде лімітуватися швидкістю масовіддачі в рідкій фазі, при цьому $K_y \approx \beta_x/m_a$. Отже, швидкість процесу масопередачі в цілому лімітується помітно меншим значенням коефіцієнта масовіддачі в одній з фаз.

З рівнянь також випливає, що при добрій розчинності ПР в абсорбенті ($m_a < 10$), коефіцієнти масопередачі в обох фазах – цифри близького порядку, при слабкій розчинності газу константа фазової рівноваги набагато більша одиниці ($m_a > 10$). Отже, відношення $m_a/\beta_x \gg 1/\beta_y$ (при порівняно близьких по величині фазових коефіцієнтах масовіддачі), відповідно швидкість масопередачі в рідкій фазі менша, ніж швидкість масопередачі в газовій фазі.

Коефіцієнти масовіддачі у фазах залежать від багатьох факторів (фізико-хімічних властивостей взаємодіючих фаз, температури й тиску в системі, відносної швидкості руху фаз і ін.). Проте, теоретично докзано й установлено дослідями, що для конкретної системи газ – рідина залежність коефіцієнтів масовіддачі можна подати залежно від коефіцієнтів дифузії ПР у фазах, при цьому $\beta_x \approx D_x^{0,5}$, а $\beta_y \approx D_y^{(0,5-0,67)}$. Звідси випливає, що для добре розчинних газів коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі приблизно на два порядки вищий, ніж коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі при заданих температурах і тиску.

У реальних процесах масопередачі в абсорберах рівноважна лінія переважно є криволінійною, при цьому змінюються по висоті апарата локальні значення рушійної сили процесу, відповідно змінюються й локальні значення коефіцієнтів масопередачі у фазах. Ці особливості процесу бажано враховувати при розрахунку абсорбційних колон.

З рівнянь також випливає, що якщо в процесі абсорбції коефіцієнт розподілу змінюється (рівноважна лінія - увігнута крива в межах змін концентрацій ПР), то швидкість масопередачі в рідкій фазі зменшується, і швидкість процесу абсорбції в цілому буде лімітуватися швидкістю масовіддачі в рідкій фазі.

2.4 Технологічний розрахунок процесу абсорбції

2.4.1 Матеріальний і тепловий баланс абсорбції

В абсорбційних колонах процеси абсорбції переважно протікають у багатоступінчастих протитечійних колонних апаратах, при цьому вихідна газова суміш переважно надходить знизу колони й рухається вгору назустріч потоку абсорбенту, що подається зверху колони.

Масопередача між газовою й рідкою фазою проходить на контактних пристоях різних типів – на шарі насадки, на тарілках різних конструкцій, у барботажних і розбризкуючих апаратах.

На *рис. 2.7* показана схема матеріальних потоків процесу абсорбції в протитечійному абсорбері при постійній витраті взаємодіючих фаз.

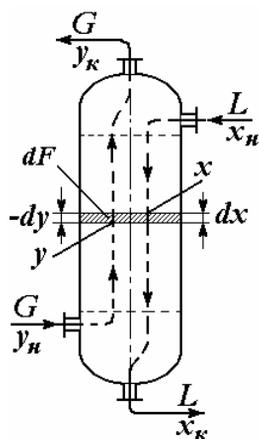


Рис. 2.7 – Схема процесу протитечійної абсорбції в насадковому абсорбері

У вертикальному насадковому абсорбері в шарі насадки виділимо елемент поверхні контакту фаз dF . Позначимо через y і x поточні концентрації ПР у газовій і рідкій фазах на вході у виділений контактний елемент. Зміну концентрації ПР у фазах на виділеному елементі поверхні позначимо через dy і dx відповідно з врахуванням напрямку руху потоків.

Матеріальний баланс процесу, масова витрата потоків. Для виділеного в абсорбері елемента поверхні контакту фаз складемо рівняння матеріального балансу, що має вигляд

$$dM = G \cdot (-dy) = L \cdot dx, \quad (2.31)$$

де dM – кількість речовини, що поглинається та перейшла з газової фази в рідку в локальному перетині апарата, кг/с; G – масова витрата інертних газів, кг/с; dy – зміна концентрації ПР у газовій фазі, кг ПР/кг інертних газів; L – масова витрата абсорбенту, кг/с; dx – зміна концентрації ПР в абсорбенті, кг ПР / кг абсорбенту.

Проінтегрувавши рівняння (2.31) у межах зміни концентрацій ПР у фазах по висоті колони, знайшли:

$$M = \int_0^M dM = \int_{y_k}^{y_n} G \cdot (-dy) = \int_{x_k}^{x_n} L \cdot dx, \\ M = G(y_n - y_k) = L(x_n - x_k), \quad (2.32)$$

де M – масова витрата речовини, що перейшла в абсорбері з газової фази в рідку, кг/с.

Якщо записати рівняння матеріального балансу для нижньої частини абсорбера (нижче виділеного перетину), то одержимо

$$M_n = G(y_n - y) = L(x_k - x), \quad (2.33)$$

де M_n – кількість речовини, що перейшла в нижній частині апарата з газової фази в рідку, кг/с; y, x – поточні концентрації ПР у газовій і рідкій фазах відповідно.

Розв'язавши рівняння (2.32) і (2.33) щодо витрати абсорбенту, отримали

$$L = G \frac{(y_n - y_k)}{(x_k - x_n)} = G \frac{(y_n - y)}{(x_k - x)}. \quad (2.34)$$

З рівняння (2.34) випливає, що витрата абсорбента залежить від витрати газу – носія і зміни концентрації ПР в фазах.

Іноді в процесах абсорбції кінцеву концентрацію поглиненої речовини у газовій фазі розраховують щодо заданого ступеня поглинання (вилучення) цільового компонента, що дорівнює

$$C_n = \frac{y_n - y_k}{y_n} = 1 - \frac{y_k}{y_n}. \quad (2.35)$$

Розв'язавши рівняння (2.35) щодо кінцевої концентрації ПР у газовій фазі на виході з колони, отримали

$$y_k = (1 - C_n)y_n. \quad (2.36)$$

Тепловий баланс процесу неізотермічної абсорбції. Як зазначалося раніше, у процесі абсорбції виділяється теплота розчинення газу в рідині, в окремих процесах вона досягає значних величин, і отже, її необхідно враховувати при розрахунках процесу.

Кількість виділеної при абсорбції теплоти на локальній ділянці апарата або на контактному пристрої визначають на основі рівняння теплового балансу

$$q_a = q_p L (X_{ki} - X_{ni}) = L c_{жс} (t_{ki} - t_{ni}), \quad (2.37)$$

де L – масова витрата абсорбенту, кг/с; q_p – диференціальна теплота розчинення ПР в абсорбенті, кДж/кг; X_{ni} , X_{ki} – початкова й кінцева концентрація ПР в абсорбенті на вході й виході контактного пристрою відповідно, кг ПР/кг абсорбенту; $c_{жс}$ – теплоємність абсорбенту, Дж/(кг·К); t_{ni} , t_{ki} – початкова й кінцева температура абсорбенту на вході й виході контактного пристрою відповідно, °С.

Залежність (2.37) можна використати при визначенні теплоти розчинення газу для абсорбера в цілому, враховуючи відповідну зміну температур і концентрацій ПР в рідкій фазі.

Якщо в реальному процесі абсорбції є можливість визначити розподіл концентрацій ПР в абсорбенті на контактних пристроях, то стає можливим знайти й середню температуру абсорбенту, відповідно до цієї температури можна визначити величини коефіцієнта Генрі й на діаграмі $Y - X$ побудувати рівноважну криву з урахуванням теплоти розчинення ПР в абсорбенті.

2.4.2 Рівняння робочої лінії процесу абсорбції

Розділивши складові частини рівняння (2.34) на витрату газової фази, знайшли

$$l = \frac{L}{G} = \frac{(y_n - y_k)}{(x_k - x_n)} = \frac{(y_n - y)}{(x_k - x)}, \quad (2.38)$$

де l – питома витрата абсорбенту, кг абсорбенту/кг інертного газу; y , x – поточні концентрації ПР у газовій й рідкій фазах у локальному перетині апарата відповідно; y_n , y_k , x_n , x_k – концентрації ПР у газовій й рідкій фазах на вхідній й вихідній ділянках абсорбера відповідно.

Відношення $l = L/G$ називають *питомою витратою абсорбента* та воно показує скільки потрібно абсорбенту для поглинання одного кг цільового компоненту із газової фази-носія.

Рівняння (2.38) можна представити в іншому вигляді, розв'язавши його щодо поточної концентрації поглиненої речовини у газовій фазі, при цьому після нескладних перетворень отримали

$$y = lx + (y_n - lx_k) = lx + b. \quad (2.39)$$

Рівняння (2.39) називають *рівнянням робочої лінії процесу абсорбції*. Воно показує, що при незмінному відношенні масових витрат абсорбенту й інертної газової фази – носія (*при $l = Const$*) зміни поточних робочих концентрацій поглиненої речовини у обох фазах по висоті абсорбера відбуваються відповідно з правилом лінійності.

Як видно з рівняння (2.39), робоча лінія процесу є прямою, що проходить через початкові (по ходу газу) й кінцеві концентрації ПР у обох фазах, з кутом нахилу, тангенс якого дорівнює питомій витраті абсорбенту та відтинає на осі ординат *відрізок* $b = (y_n - lx_k)$.

Рівняння (2.39) також показує, що зміною питомої витрати абсорбенту (збільшуючи або зменшуючи її) можна впливати на значення поточних концентрацій речовини в рідкій фазі й на швидкість поглинання компонента, що вилучається з газової фази.

Так, якщо прийняти, що при протитечійному процесі абсорбції кінцева концентрація речовини в абсорбенті досягне граничної величини – рівноважної концентрації та при цьому $x_k = x_{кр}$, то положення робочої лінії зміниться. Вона прийме гранично низьке положення (при заданих концентраціях ПР у газовій фазі) і витрата абсорбенту в цьому випадку буде дорівнювати мінімальному значенню, тобто

$$l_{min} = \frac{y_n - y_k}{x_{кр} - x_n}, \quad (2.40)$$

де $x_{кр}$ – кінцева рівноважна концентрація ПР в абсорбенті, кг ПР /кг абсорбенту.

Величину l_{min} називають *мінімальною питомою витратою* абсорбенту.

У реальних абсорбційних апаратах рівноважна концентрація речовини в абсорбенті практично не досягається, тому робоча питома витрата абсорбенту завжди більша мінімальної питомої витрати.

В розрахунках абсорбційних колон робочу питому витрату абсорбента прийнято виражати залежністю

$$l = \beta l_{min}, \quad (2.41)$$

де β – коефіцієнт надлишку абсорбенту, для продукційних абсорбційних колон $\beta = 1,1 - 1,2$; для абсорберів санітарного очищення викидних газів $\beta = 10 - 20$.

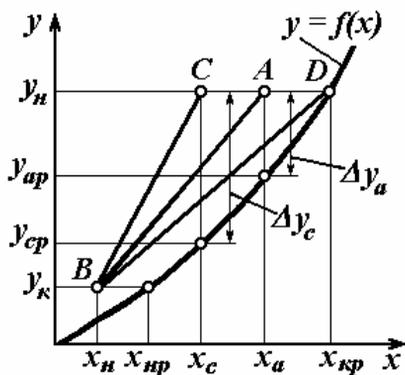
При заданих концентраціях ПР на вході газу в колону й на виході з неї, а також при відомій (або прийнятій) питомій витраті абсорбенту, кінцеву концентрацію поглиненої речовини в абсорбенті на виході з колони визначають за залежністю

$$x_k = x_n + (y_n - y_k) / l. \quad (2.42)$$

З урахуванням рівнянь (2.40) і (2.41), загальна витрата абсорбенту для поглинання заданої кількості цільового компонента дорівнює

$$L = l \cdot G = \beta \cdot l_{min} \cdot G = \beta \cdot G \frac{(y_n - y_k)}{(x_{кр} - x_n)}. \quad (2.43)$$

де β – коефіцієнт надлишку абсорбенту; y_n, y_k – початкова й кінцева концентрації ПР у газовій суміші відповідно; $x_n, x_{кр}$ – початкова й кінцева рівноважна концентрація ПР в абсорбенті відповідно.



На *рис. 2.8* показано положення робочих ліній процесу протитечійної абсорбції при різних питомих витратах абсорбенту.

Рис. 2.8 – Положення робочих ліній процесу абсорбції при різних питомих витратах абсорбента

При мінімальній питомій витраті абсорбенту робоча лінія процесу абсорбції BD займає гранично низьке положення, при цьому кінцева концен-

нтрація ПР в абсорбенті може досягти максимальної величини, рівної $x_{кр}$.

При більшій питомій витраті абсорбенту, що відповідає положенню робочої лінії процесу AB , кінцева концентрація ПР у рідині (абсорбенті) на виході з абсорбера досягне величини x_a .

Збільшивши питому витрату абсорбенту ще більше, що відповідає робочій лінії BC , кінцева концентрація ПР в абсорбенті складе x_c .

Отже, збільшуючи питому витрату абсорбенту, можна регулювати кінцеву концентрацію ПР у абсорбенті в деякому певному діапазоні її значень, що використовують в промислових абсорбційних установках, особливо для санітарного очищення викидних газів.

Як було показано раніше, питома витрата абсорбенту вирішальним чином впливає на гідродинаміку і кінетику процесу масопередачі, а також й на розміри абсорбера.

Приклад 2.1. В абсорбційну колону подається газоповітряна суміш при температурі 25°C під тиском $P = 0,12$ МПа з об'ємною витратою 5400 $\text{nm}^3/\text{г}$, висхідна концентрація хлориду водню в газовій суміші $y_n = 0,15$, ступінь вилучення HCl із суміші $C_n = 96\%$.

Побудувати рівноважну та робочу лінії процесу протічечної абсорбції хлориду водню водою з врахуванням теплоти розчинення. Визначити витрату абсорбенту – води, що подається з температурою $t_{нв} = 20^\circ\text{C}$, та кінцеву концентрацію соляної кислоти в абсорбенті, яка складає 95% від рівноважної.

Розв'язання. Оскільки процес абсорбції хлориду водню не є ізотермічним, то потрібно врахувати кількість виділюваного тепла і побудувати криву рівноваги з урахуванням температури підвищення розчину за рахунок виділення теплоти розчинення HCl у воді. Розрахунок виконаємо без врахування випарювання деякої кількості абсорбенту, що звичайно відбувається в реальному процесі абсорбції [36, с.281].

1. Визначимо кінцеву концентрацію HCl у газовій суміші, що виходить із абсорбера. За рівнянням (2.36) знаходимо $y_k = (1 - C_n)y_n = (1 - 0,96) 0,15 = 0,006$.

2. Визначимо об'ємну витрату поглиненого хлориду водню в процесі абсорбції за рівнянням $V_{хв} = V_z(y_n - y_k) = 5400(0,15 - 0,006) = 777,6$ $\text{nm}^3/\text{г}$,

відповідно масова витрата хлориду водню складає

$$M_{хв} = V_{хв} \rho_{хв} = 777,6 \cdot 1,639 = 1274,5 \text{ кг/г} = 0,354 \text{ кг/с},$$

де $\rho_{хв}$ – густина хлориду водню за нормальних умов, $\rho_{хв} = 1,639$ кг/м^3 (табл. Д.5).

4. Кінцева температура розчину соляної кислоти при розчиненні хлориду водню у воді визначається за формулою (2.18)

$$t_{ki} = t_n + q_p (X_{ki} - X_n) / c_{зс},$$

де t_n , t_{ki} – початкова та кінцева температура води відповідно, $^\circ\text{C}$; q_p – теплота розчинення хлориду водню у воді; X_{ki} , X_n – кінцева (поточна) та початкова масова концентрація хлориду водню у воді відповідно, $\text{кг HCl/кг H}_2\text{O}$. За умов задачі $X_n = 0$.

З табл. Д.6 (див. додатки) для хлориду водню знаходимо теплоту розчинення його у воді, при цьому $q_p = 1232$ кДж/кг [36, с. 283].

5. За даними табл. Д.6 (див. додатки) будемо графік залежності коефіцієнта Генрі від температури – рис. 2.9.

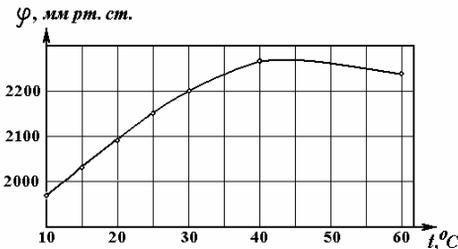


Рис. 2.9 – Залежність коефіцієнта Генрі від температури для водних розчинів хлориду водню

6. Парціальний тиск хлориду водню над водними розчинами соляної кислоти в умовах фазової рівноваги визначаємо за формулою Генрі (2.6), при цьому $p^* = \phi X$.

7. Відносну масову концентрацію хлориду водню у газоповітряній суміші визначаємо за формулою

$$Y = \frac{M_{xв}}{M_n} \cdot \frac{p^*}{P - p^*}$$

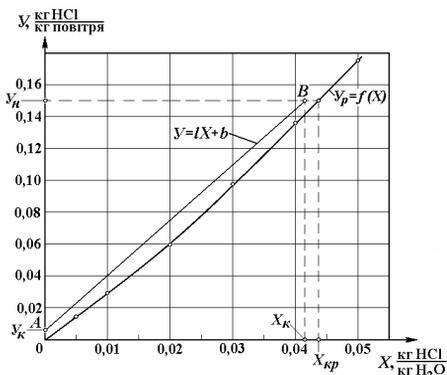
У нашому випадку
$$Y = \frac{36,45}{29} \cdot \frac{p^*}{P - p^*} = 1,257 \frac{\phi X}{P - \phi X},$$

де $M_{xв}$, M_n – молекулярні маси хлориду водню і повітря відповідно; ϕ – коефіцієнт Генрі для хлориду водню в залежності від температури, мм рт. ст.; X – відносна масова концентрація хлориду водню у воді; p^* – парціальний тиск хлориду водню над водними розчинами, мм рт. ст.; P – загальний тиск газоповітряної суміші, мм рт. ст.

8. Результати розрахунків параметрів процесу абсорбції подані в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Розрахункові дані щодо розчинності хлориду водню у воді

X , кг HCl / кг H_2O	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
t , °C	21,47	22,94	25,88	28,8	31,76	34,7
ϕ , мм рт. ст.	2108	2130	2160	2180	2220	2240
p^* , мм рт. ст.	10,54	21,3	43,2	65,4	88,8	112
Y , кг HCl / кг повітря	0,015	0,030	0,062	0,097	0,135	0,176



9. За даними табл. 2.1 побудована крива рівноваги $Y_p = f(X)$ для конкретних умов процесу абсорбції хлориду водню у воді, а також розраховані рівноважна і кінцева концентрації соляної кислоти та побудована робоча лінія для процесу абсорбції за умовами задачі.

Рівноважна і робоча лінії процесу абсорбції подані на рис. 2.10.

Рис. 2.10 – Крива рівноваги та робоча лінія процесу абсорбції хлориду водню водою

10. Мінімальна питома витрата абсорбенту у процесі абсорбції складає

$$l_{\min} = \frac{Y_n - Y_k}{X_{кр}} = \frac{0,15 - 0,006}{0,0437} = 3,295 \text{ кг води/кг хлориду водню}$$

де $X_{кр}$ – рівноважна кінцева концентрація хлориду водню в абсорбенті, $X_{кр} = 0,0437$.

11. Робоча кінцева концентрація хлориду водню в абсорбенті за умовами задачі складає $X_k = 0,95 X_{кр} = 0,95 \cdot 0,0437 = 0,0415$ кг хлориду водню / кг води

12. Робоча питома витрата абсорбенту для процесу абсорбції складає $l = (Y_n - Y_k) / X_k = (0,15 - 0,006) / 0,0415 = 3,47$.

13. Кількість поглиненого хлориду водню в процесі абсорбції складає

$$M_{xв} = L (X_k - X_n) = L (X_k - 0) = 1274,5 \text{ кг/г},$$

при цьому повна витрата абсорбенту складає

$$L = M_{xв} / X_k = 1274,5 / 0,0415 = 30710,84 \text{ кг/г}.$$

Відповідь: 1. Кінцева концентрація хлориду водню в абсорбенті складає $X_K = 0,0415$ кг хлориду водню/кг води. 2. Витрата абсорбенту (води) складає $L = 30710,84$ кг/г.

2.5 Принципові схеми абсорбції, зображення процесів на діаграмах рівноваги

У технологічних абсорбційних установках застосовують такі принципи схеми взаємодії потоків: протитечійні, прямотечійні, одноступінчасті й багаступінчасті з рециркуляцією газу або рідини, та ін.

Схеми руху потоків і зображення процесів на діаграмах $Y - X$ для протитечійної і прямотечійної абсорбції показані на *рис. 2.11*.

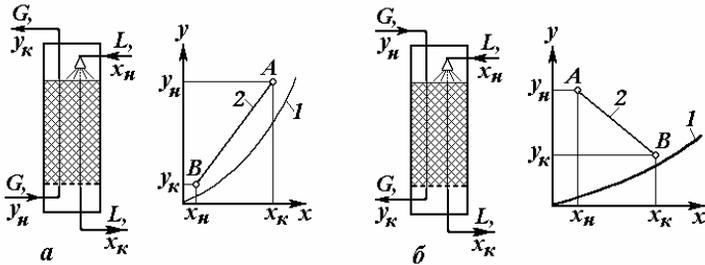


Рис. 2.11 – Схеми і діаграми процесів однокомпонентної абсорбції: а – протитечійної; б – прямотечійної; 1 – крива рівноваги; 2 – робоча лінія процесу

При протитечійній взаємодії потоків (*рис. 2.11, а*) абсорбент подається в апарат зверху й під дією гравітаційних сил рухається донизу, взаємодіючи на контактних пристроях з потоком газу, що рухається знизу угору. При протитечійній взаємодії потоків компонент, що поглинається, вилучається з газової фази найбільшою мірою, та при цьому може бути досягнута досить низька концентрація ПР в очищеному газі, що відводиться зверху колони. Крім того, звичайно досягається найбільш висока кінцева концентрація ПР в абсорбенті, що відводиться знизу колони, тому протитечійну абсорбцію застосовують для одержання висококонцентрованих розчинів. У схемах із протитечійною абсорбцією питома витрата абсорбенту звичайно менша, ніж в інших схемах, однак при цьому число контактних елементів помітно більше.

При прямотечійній абсорбції (див. *рис. 2.11, б*) газовий потік і абсорбент рухаються паралельно в одному напрямку (наприклад, зверху донизу при низхідному потоці або знизу догори при висхідному потоці).

Прямоточну абсорбцію використовують в установках для поглинання абсорбентом добре розчинних газів. Звичайно в таких установках не потрібно досягати високих концентрацій ПР у газі, що відводиться з установки, тому питома витрата абсорбенту в прямотечійних установка значно вища. Перевагою прямотечійних абсорберів є їхня невелика висота, тому що в таких апаратах потрібна всього одна теоретична тарілка. Звичайно прямотечійну абсорбцію застосовують в установках сані-

тарного очищення викидних газів, що відходять, при значних питомих витратах абсорбенту.

Змішана і перехресна течії взаємодіючих фаз при абсорбції спостерігається на тарілчастих контактних пристроях, коли рідина рухається по тарілці від одного переливного пристрою до іншого, а газ барботує через шар рідини у вертикальному напрямку (на ситчастих і ковпачкових тарілках) або в напрямку руху рідини (на клапанних і струминних тарілках).

Ефективність взаємодії фаз на контактних елементах зі змішаною і перехресною течією звичайно нижча ефективності протитечійних апаратів.

Установки з рециркуляцією рідини й газу. При необхідності підвищити щільність зрошення або регулювати температурний режим у процесі абсорбції застосовують абсорбційні установки з рециркуляцією газу або рідини (абсорбенту) – див. *рис. 2.12*.

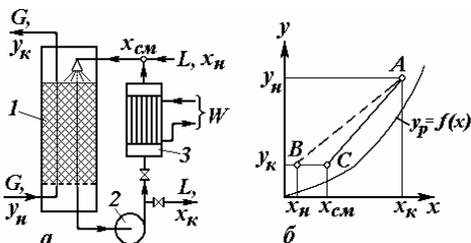


Рис. 2.12 – Схема абсорбційної установки з однократною рециркуляцією абсорбенту:

a – схема установки; *б* – зображення процесу на $y-x$ діаграмі:

1 – абсорбер; 2 – насос циркуляційний; 3 – теплообмінник

Схема абсорбції з рециркуляцією рідини передбачає повернення в абсорбер частини насиченого й охолодженого абсорбенту. У цьому випадку досягаються такі переваги процесу абсорбції: можливе зниження температури процесу за рахунок відведення в додатковому теплообміннику теплоти розчинення газу; збільшується щільність зрошення колони, що сприяє поліпшенню щільності зрошення насадки та збільшенню швидкості абсорбції (коефіцієнта масопередачі).

Важливим показником процесу абсорбції є кратність циркуляції, що характеризує об'ємне (або масове) відношення витрати циркулюючого абсорбенту до витрати свіжого абсорбенту.

Складемо рівняння матеріального балансу для процесу без рециркуляції та з рециркуляцією абсорбенту, при цьому одержали:

$$\Delta M = L(x_k - x_n) = (L + G_p)(x_k - x_{cm}), \quad (2.44)$$

де L – витрата свіжого абсорбенту, кг/с; G_p – витрата циркулюючого абсорбенту, кг/с; x_n, x_k – концентрація ПР у свіжому та відведеному абсорбенті відповідно; x_{cm} – концентрація ПР в абсорбенті після змішування висхідного й циркулюючого потоків.

Якщо позначити відношення $(L + G_p)/L = n_{ц}$, підставити його в рівняння (2.44) та розв'язати його щодо кратності циркуляції й концентрації рідини в точці змішування потоків, то отримаємо:

$$n_{ц} = (x_k - x_n)/(x_k - x_{cm}), \quad (2.45)$$

$$x_{cm} = [x_n + (n_u - 1)x_k] / n_u, \quad (2.46)$$

де n_u – кратність циркуляції абсорбенту, кг рідини / кг свіжого абсорбенту.

З урахуванням змінюваної кратності циркуляції абсорбенту можна виконати оптимізаційний розрахунок абсорбера [31].

Схеми абсорбційних установок з багатоступінчастою циркуляцією газу й абсорбенту подані в книгах [3, 14].

2.6 Послідовність розрахунку процесу абсорбції

Технологічний розрахунок процесу фізичної абсорбції проводять у такій послідовності.

1. Формулюють основні вимоги до процесу абсорбції, при цьому задають склад висхідної газової суміші та продуктивність установки, назву та степінь вилучення цільового компоненту, умови роботи абсорбера (температуру і тиск), характеристику абсорбенту (назву, склад та температуру), бажаний тип абсорбера (насадковий чи тарілчастий).

2. За практичними рекомендаціями вибирають технологічну схему абсорбційної (або абсорбційно-десорбційної) установки і описують принцип її роботи. Зображують розрахункову схему абсорбера й наносять на неї всі висхідні та потрібні розрахункові параметри процесу.

3. Розраховують та будують діаграму рівноваги для системи поглинений компонент – абсорбент в робочих умовах процесу з урахуванням тиску в абсорбері та теплоти розчинення ПР у абсорбенті.

4. Розраховують рівняння матеріального балансу, визначають питому і робочу витрату абсорбенту, наносять рівняння робочої лінії процесу на фазову діаграму рівноваги. Визначають об'ємну та масову витрату взаємодіючих фаз в робочих умовах процесу. Визначають локальну та середню рушійну силу процесу абсорбції.

5. Вибирають тип контактної пристрою та визначають робочу швидкість газу (пари) в вільному перетині абсорбера. Розраховують діаметр абсорбера, вибирають виконавчий діаметр відповідно з рядом стандартних циліндричних апаратів та уточнюють швидкість газу і рідини, щільність зрошення.

6. Розраховують коефіцієнти масовіддачі в фазах, коефіцієнти масопередачі та визначають розрахункову поверхню масопередачі (висоту шару насадки або число контактних пристроїв – тарілок).

7. Визначають розрахункову висоту робочої частини абсорбера та проводять розрахунки гідравлічного опору колони в робочих умовах.

2.7 Десорбція

Процес зворотного виділення поглиненої речовини (ПР) з абсорбенту називають *десорбцією*. Десорбцію проводять як із метою виділення поглинених компонентів, так і для відновлення поглинальних властивостей (регенерації) абсорбенту та для його повторного й багаторазового використання в абсорбційно-десорбційних установках [1, 3, 20].

У фізико-хімічному відношенні десорбція є процесом зворотним до абсорбції при однакових умовах (температурі, тиску та складі взаємодіючих фаз) і відповідно при десорбції ПР переходить із рідкої фази в газову або парогазову фазу. Робоча лінія процесу десорбції на діаграмі рівноваги розміщується під кривою рівноваги, і її місце положення залежить від відношення масових витрат фаз рідина – пар.

З огляду на те, що при десорбції часто змінюються умови процесу, (температура й тиск), як правило, десорбція протікає значно швидше, ніж процес абсорбції, а число контактних елементів (число теоретичних тарілок) звичайно в десорбері менше, ніж в абсорбері.

Десорбцію проводять такими основними способами:

- нагріванням абсорбенту до заданої підвищеної температури, що знижує розчинність абсорбтиву й сприяє його переносу в парову фазу;
- зниженням тиску в апараті і одночасним нагріванням абсорбенту, що збільшує летючість газу (пари) поглиненої речовини;
- шляхом взаємодії потоку абсорбенту з потоком водяної пари, нагрітого повітря або інертного газу, що подаються в десорбер знизу.

Найбільшого поширення внаслідок своєї простоти при десорбції набуло *нагрівання абсорбенту* через теплообмінну поверхню, при цьому теплоносії і абсорбент розділені стінкою та не змішуються один з одним. Пара ПР, що виділяються при десорбції, не розбавляється водяною парою, що звичайно спостерігається при використанні гострої водяної пари, як теплоносія. Утворювана при десорбції газопарова суміш подається в конденсатор, у якому вона конденсується повністю або частково. При частковій конденсації звичайно відділяються водяний конденсат та відводиться неконденсована газова фаза поглиненого компонента. При повній конденсації обох компонентів отриманий конденсат залежно від їхніх властивостей компонентів направляють на розділення: на відстоювання (при одержанні рідких компонентів, що не змішуються між собою,) або на ректифікацію (при утворенні однорідного бінарного розчину).

Варто враховувати, що використання теплових процесів при десорбції пов'язане з підвищеними енерговитратами (при нагріванні) та відведенням тепла в навколишнє середовище (при конденсації), що призводить до теплового забруднення навколишнього середовища.

Більш ефективною (але іноді потребуючою додаткових витрат) є десорбція з *одночасним нагріванням абсорбенту й зниженням тиску* в десорбері. Цей спосіб особливо вигідний у випадку, коли процес абсорбції проводять при підвищеному тиску, а регенерацію абсорбенту проводять при атмосферному тиску, використовуючи теплоносії з порівняно невисокими температурами кипіння. Саме такий спосіб десорбції часто використовують у газороздільних установках при регенерації абсорбентів - амінів і гліколей. Якщо зниження тиску й нагрівання в десорбері зробити в декілька ступенів, то цей захід в газороздільних установках дозволяє виділити декілька частково збагачених фракцій окремих компонентів. Наприклад, на першому ступені зниження тиску

виділяються етан-етиленові фракції, на другому ступені – пропанові фракції, на третьому – бутан-пентанові фракції.

Десорбцію в потоці інертного газу (найчастіше повітря) проводять у випадку, коли ПР може бути відділений від інертного газу з допомогою конденсації в поверхневих конденсаторах, охолоджуваних водою або захопленням розсолем з холодильних установок.

Десорбцію в потоці гострої водяної пари проводять в тому випадку, коли поглинений компонент не розчиняється у воді й не конденсується в конденсаторі, охолоджуваному повітрям або водою.

Розрахунок процесу десорбції проводять аналогічно розрахунку процесу абсорбції за допомогою діаграми фазової рівноваги (розчинності компоненту в абсорбенті) з огляду на робочу температуру й тиск в адсорбері. Необхідно мати на увазі, що концентрація ПР в абсорбенті після десорбції повинна відповідати вимогам до висхідного абсорбенту.

Використання комплексних абсорбційно-десорбційних установок дозволяє реалізувати замкнений цикл, у якому абсорбент за допомогою насосів циркулює між абсорбером і десорбером, при цьому помітно знижуються втрати абсорбенту, трудо- і енерговитрати.

На газопереробних заводах для більш повного вилучення із природного газу широкої фракції вуглеводнів усе ширше використовують низькотемпературні абсорбційно-десорбційні установки, що працюють при температурі мінус 20–40 °С під тиском 3,5 – 4,5 МПа.

Це дозволяє більш повно вилучити легкі вуглеводні складу $C_3 + C_5$, використовуючи холодильні установки із пропановим циклом охолодження, збільшити ступінь відпарювання поглинутих компонентів зниженням тиску в десорбері, збільшити степінь використання рекуперативного теплообміну, підвищити температуру низу десорбційної колони.

Запитання і вправи для самоконтролю

- 1. У яких випадках застосовують процеси абсорбції? У чому полягає фізична сутність процесів абсорбції й десорбції?*
- 2. Нарисуйте принципову схему абсорбційно-десорбційної установки й розкажіть принцип її роботи.*
- 3. Якими основними законами описують умови рівноваги між фазами при абсорбції?*
- 4. Які основні фактори та як впливають на умови рівноваги в процесах абсорбції?*
- 5. Які речовини застосовують як абсорбенти, які вимоги пред'являють до абсорбентів?*
- 6. Назвіть основні стадії процесу абсорбції. Які стадії процесу абсорбції такими, що лімітують процес в цілому?*
- 7. Що є рушійною силою процесу абсорбції, як визначити величин локальної й середньої рушійної сили процесу?*
- 8. Як розраховують швидкість окремих стадій масовіддачі при абсорбції?*
- 9. Які бувають гідродинамічні режими взаємодії фаз при абсорбції?*
- 10. Як розраховують коефіцієнти масопередачі у фазах при абсорбції?*
- 11. Від яких факторів залежить швидкість процесу масопередачі при абсорбції?*
- 12. Запишіть рівняння матеріального балансу процесу абсорбції. Як впливає на процес абсорбції питома витрата абсорбенту?*
- 13. Запишіть рівняння робочої лінії процесу абсорбції. Що описує рівняння робочої лінії процесу абсорбції, які фактори і як саме впливають на її положення?*
- 14. Які схеми установок використовують у процесах абсорбції, у чому їхні переваги?*

15. *Нарисуйте й розкажіть, як працює абсорбційна установка з рециркуляцією абсорбенту, у чому її переваги й недоліки?*
16. *Які процеси називають десорбційними, у чому полягає їхня фізична сутність, з якою метою їх використовують?*

3.1 Загальні відомості про процеси дистиляції і ректифікації

У харчовій, нафтохімічній, хімічній і багатьох інших галузях промисловості часто виникає необхідність розділяти складні однорідні рідкі суміші – розчини на окремі чисті компоненти або на фракції, збагачені окремими компонентами. Характерними прикладами таких процесів є розділення водно-спиртових розчинів, органічних сполук, нафти на окремі продукти і фракції, зрідженого повітря або зрідженого природного газу на окремі корисні компоненти [1, 3, 20, 29, 32].

Для розділення складних однорідних рідких сумішей на індивідуальні компоненти або окремі збагачені фракції широкого поширення набули процеси дистиляції і ректифікації.

Дистиляцією (від лат. *distillatio*) називають процес розділення рідкої однорідної суміші на окремі фракції шляхом часткового випаровування рідини і конденсації пари, що при цьому утворилася. У результаті проведення процесу випаровування і конденсації пари одержують збагачену легкокиплячим компонентом (ЛКК) рідину – *дистилят* і збагачену високиплячим компонентом (ВКК) частину рідкої суміші, що не випарувалася – *кубовий* залишок. У вітчизняній літературі, як аналог методу дистиляції, часто використовують термін *перегонка* – процес *перерозподілу компонентів* між рідкою і паровою фазами при зміні параметрів процесу (складу рідини, температури і тиску).

Перегонка вперше була використана алхіміками для очищення рідин і одержання з вина етилового спирту, а затим вона набула дуже широкого застосування як метод первинної переробки нафти.

Дистиляцію звичайно використовують для попереднього, відносно грубого методу розділення рідкої суміші на окремі фракції, збагачені деякими компонентами. Залежно від складу вихідної суміші і вимог до продуктів розділення розрізняють *просту (одноразову)* і *складну – багаторазову дистиляцію*. Проте, використання дистиляції не дозволяє одержувати практично чисті речовини [29, 32].

Більшого поширення в різноманітних технологіях розділення складних однорідних розчинів набула ректифікація.

Ректифікацією називають процес розділення рідких сумішей на практично чисті компоненти шляхом застосування методу багаторазової (багатоступінчастої) протитечійної дистиляції, проведеної в ректифікаційній колоні. Застосування ректифікації дозволяє одержувати практично чисті речовини високого ступеня чистоти і навіть розділяти рідкі суміші ізотопної складу (наприклад, ректифікацією виділяти з рідкого водню дейтерій, або виділяти із простої води важку воду та ін.).

3.2 Деякі властивості бінарних розчинів та їхньої пари

Дистиляцію та ректифікацію використовують для переробки рідких сумішей – розчинів, що складаються з декількох компонентів, частково або повністю взаємно розчинних. У найпростішому випадку рідкий розчин, що складається із двох рідких компонентів, називають *бінарним*. Якщо компоненти суміші повністю взаємно розчинені одна у другій в будь-яких масових відношеннях, то такий розчин називають *ідеальним*. Рідкі однорідні розчини, що містять кілька розчинених компонентів, називаються *багатокомпонентними*. Звичайно вважають, що утворення ідеальних розчинів відбувається без хімічної взаємодії компонентів, без зміни їх об'єму і без теплових ефектів розчинення.

Найважливішою характеристикою будь-якого розчину є його хімічний та компонентний склад, що включає назву хімічних речовин, які входять до складу розчину, а також їх вміст у розчині – концентрацію.

Через малий обсяг даної книги обмежимося розглядом рівноважних співвідношень для бінарних розчинів. Детально про розділення багатокомпонентних розчинів викладено в монографіях [28, 32].

Концентрація компонентів суміші. Склад бінарного розчину звичайно виражається багатьма способами, але найбільш зручно в практичних розрахунках користуватися мольною та масовою концентрацією компонентів у складі суміші. Мольну частку компонента A в рідкій фазі звичайно прийнято позначати через X_a , мольну частку цього ж компонента в паровій фазі позначають через Y_a .

Мольна частка компонента в суміші показує, яка частина даного компонента, що виражена через його мольну масу, належить саме цьому компоненту, при цьому для багатокомпонентного розчину:

$$X_a = \frac{N_a}{\sum_1^k N_i}, \quad X_b = \frac{N_b}{\sum_1^k N_i}, \quad X_c = \frac{N_c}{\sum_1^k N_i}, \quad (3.1)$$

де X_a, X_b, \dots, X_c – мольна частка компонентів A, B, C відповідно, які перебувають у складі розчину; N_a, N_b, N_c – число молів компонентів A, B, C , які перебувають у складі розчину; k – число компонентів, з яких утворений розчин.

Масова частка компонента у складі розчину показує, яка частина загальної маси суміші належить даному компоненту, при цьому

$$m_a = \frac{G_a}{\sum_1^k G_i}, \quad m_b = \frac{G_b}{\sum_1^k G_i}, \quad m_c = \frac{G_c}{\sum_1^k G_i}, \quad (3.2)$$

де m_a, m_b, m_c – масова частка компонентів A, B, C відповідно, що перебувають у складі розчину; G_a, G_b, G_c – маса компонентів A, B, C відповідно, що перебувають у складі всієї суміші, яка складається з k компонентів.

У подальших розрахунках масову частку окремих (індивідуальних) компонентів у складі маси всієї суміші будемо позначати через x_i і y_i для рідкої або парової фази відповідно.

Між масою компонента і його мольною часткою в складі всієї суміші існує певний зв'язок. Так, число молів окремого певного компонента пов'язане з його масою залежностями

$$N_a = \frac{G_a}{M_a}, \quad \dots\dots\dots N_i = \frac{G_i}{M_i}, \quad (3.3)$$

де M_a, \dots, M_i – молекулярна маса окремого компонента суміші відповідно.

Загальне число молів у складі багатокомпонентної суміші дорівнює

$$\sum_1^k N_i = \sum_1^k \left(\frac{G_i}{M_i} \right). \quad (3.4)$$

На основі рівнянь (3.3) і (3.4) мольна частка індивідуального компонента в суміші пов'язана з масою й молекулярною масою часток індивідуальних компонентів залежностями

$$X_a = \left(\frac{G_a}{M_a} \right) / \sum_1^k \left(\frac{G_i}{M_i} \right), \quad X_b = \left(\frac{G_b}{M_b} \right) / \sum_1^k \left(\frac{G_i}{M_i} \right). \quad (3.5)$$

Масові частки компонентів у розчині пов'язані з мольними частками співвідношеннями

$$x_a = \frac{X_a M_a}{\sum_1^k (X_i M_i)}, \quad x_b = \frac{X_b M_b}{\sum_1^k (X_i M_i)}. \quad (3.6)$$

Для бінарних сумішей концентрація одного компонента в суміші повністю визначає вміст іншого компонента, тому що $m_a + m_b = 1$ і відповідно $m_b = 1 - m_a$, тоді рівняння (3.5) і (3.6) записують у спрощеному вигляді, при цьому масова частка компонента A становить [1, 3, 11, 14]

$$x_a = \frac{M_a X_a}{M_a X_a + M_b (1 - X_a)}, \quad (3.7)$$

відповідно мольна частка цього компонента в суміші дорівнює:

$$X_a = \frac{(x_a / M_a)}{\frac{x_a}{M_a} + \frac{(1 - x_a)}{M_b}}. \quad (3.8)$$

Аналогічні залежності одержані для перерахування концентрацій компонентів у паровій фазі, та на підставі законів фазової рівноваги встановлено зв'язок між концентраціями речовини у фазах залежно від температури і тиску.

Існують і інші способи вираження концентрацій у складних системах, що докладно викладені в літературі [11, 20, 22].

Процеси розділення рідких сумішей методами дистиляції і ректифікації засновані на різних фізико-хімічних властивостях індивідуальних компонентів та різниці сил їх міжмолекулярної взаємодії.

Найбільш значущими властивостями компонентів однорідної рідкої суміші є різниця в фізико-хімічних властивостей компонентів, температурах кипіння і пружності (летючості) пари компонентів при однакових температурі і тиску в системі.

Сили міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші. Бінарний розчин характеризується тим, що молекули компонентів мають різний хімічний склад, різний діаметр, рівномірно розподілені в об'ємі розчину і певним чином вступають у міжмолекулярні взаємодії. Якщо сили взаємодії між молекулами компонента A дорівнюють силам взаємодії між молекулами речовини B , та дорівнюють силам взаємодії молекул A і B між собою, тобто $f_a = f_b = f_{ab}$, то така рідка суміш є *ідеальною*, а компоненти суміші взаємно розчинні одна у другій у будь-яких відношеннях.

Якщо співвідношення між силами молекулярної взаємодії між компонентами суміші не відповідають попередній умові, то можуть утворюватися розчини із частковою розчинністю компонентів, частково або повністю розшаровані.

Летючість пари компонентів. Процеси розділення бінарних розчинів засновані на різній летючості пари індивідуальних компонентів розчину при однаковій температурі, а також на різниці між температурами кипіння індивідуальних хімічних речовин, що утворюють розчин.

Речовину, що входить до складу розчину і має низьку температуру кипіння щодо іншої речовини, звичайно називають *низькокиплячим компонентом (НКК)*, іншу речовину при цьому називають *висококиплячим компонентом (ВКК)*. Як правило, при однаковій температурі НКК має більш високу пружність пари і одночасно є *легколетючим компонентом (ЛЛК)* відносно іншої речовини, що має меншу пружність пари при однаковій температурі, та є *важколетючим компонентом (ВЛК)*. Звичайно, у бінарному розчині низькокиплячий компонент (НКК) є одночасно і легколетючим компонентом (ЛЛК), в той час як другий компонент залишається висококиплячим і важколетючим відносно першого.

Відносною летючістю компонентів називають відношення пружності пари НКК (ЛЛК) до пружності пари ВКК (ВЛК) при однаковій температурі, при цьому $\alpha_L = P_A/P_B$. Для розділюваних методами дистиляції розчинів чим більший коефіцієнт відносної летючості пари компонента, тим легше розділяється суміш.

Температуру кипіння індивідуальних речовин звичайно визначають за експериментальним даними з урахуванням тиску над рідиною.

Звичайно рідина закипає, коли пружність її насиченої пари відповідає загальному тиску. Температуру кипіння рідин при атмосферному тиску знаходять за таблицями [12, 21] або графіками [11], але також існують наближені формули для розрахунків температури кипіння [16].

Густина і в'язкість пари. Густину пари індивідуальних компонентів визначають на основі рівняння Клапейрона – Менделєєва, вважаючи, що пара речовини є складовою газової фази, і отже має також властивості, що підкоряються законам ідеального газу:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 P}{T P_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273,15 \cdot P}{(273,15 + t_1) \cdot P_0}, \quad (3.9)$$

де ρ_0, ρ – густина пари речовини при нормальних і робочих умовах відповідно; M – мольна маса речовини, кг/кмоль; T_0, T – температура пари при нормальних і робочих умовах відповідно, К; P_0, P – тиск пари при нормальних і робочих умовах відповідно, $P_0 = 760$ мм рт. ст. = $1,013 \cdot 10^5$ Па = 0,1013 МПа.

Густина суміші пари різних речовин з достатньою точністю визначають відповідно з правилом адитивності, при цьому [11, 12]

$$\rho_{\text{см}} = \rho_1 \cdot y_1 + \rho_2 \cdot y_2 + \dots = \sum_1^n \rho_i \cdot y_i, \quad (3.10)$$

де y_1, \dots, y_i – мольні (об'ємні) частки компонентів парової суміші; ρ_1, \dots, ρ_i – густина компонентів суміші відповідно при робочих умовах.

В'язкість пари індивідуальних речовин знаходять за експериментальними даними, що представлені у таблицях, або визначають за допомогою номограм [11, 12].

Зміну динамічної в'язкості газів (пари) залежно від температури найчастіше враховують формулою Сатерлэнда [11, 12]

$$\mu_t = \mu_0 \left(\frac{273 + C}{T + C} \right) \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5}, \quad (3.11)$$

де μ_0 – в'язкість пари речовини при нормальних умовах (0°C і $P = 760$ мм рт. ст.); C – постійна Сатерлэнда, що враховує індивідуальні властивості пари речовини [11, с. 513].

Для визначення в'язкості пари деяких речовин залежно від температури побудована номограма, яка представлена у книзі [12, с.107].

Для наближених розрахунків динамічної в'язкості газових і парових сумішей використовують рівняння [11]

$$\mu_{\text{см}} = M_{\text{см}} / \sum_1^n (M_i \cdot y_i / \mu_i), \quad (3.12)$$

де $M_i, M_{\text{см}}$ – мольна маса окремих компонентів і їх суміші в цілому; y_i – об'ємні частки компонентів парової суміші; μ_i – відповідні динамічні коефіцієнти в'язкості парів окремих компонентів.

Питома теплота фазових переходів характеризує кількість тепла, виділюваного (або споживаного) при фазовому переході одиниці маси речовини. Величина питомої теплоти фазового переходу залежить від індивідуальних конститутивних властивостей речовини, тиску і температури. У більшості випадків з підвищенням тиску і температури питома теплота фазового переходу зменшується (див. додатки, табл. Д.11).

Кількість тепла, виділювана при переході 1 кг речовини з парової фази в рідку, називають *питомою теплотою конденсації*. При зворотному фазу переході (випарюванні) 1 кг рідини в парову фазу потрібно затратити тепло, що дорівнює *питомій теплоті випарювання*, яка чисельно дорівнює теплоті конденсації. Питома теплота випарювання (конденсації) – конститутивна властивість індивідуальної речовини.

Запропоновані методи розрахунку питомої теплоти випаровування [12, 15, 16]. Експериментальні значення питомої теплоти фазових переходів рідин представлені в літературі [12].

Ентальпію (тепломісткість) пари індивідуальних речовин звичайно визначають із урахуванням температури і тиску, як правило, ентальпія парів збільшується з підвищенням тиску.

Ентальпію насиченої пари індивідуального компонента визначають у результаті підсумовування зміни ентальпій речовини при її плавленні, нагріванні до температури кипіння (випаровування), і питомої теплоти фазового переходу, при цьому

$$H_{нт} = H_p + r_u = H_o + c_{ж} (t_u - t_o) + r_u, \quad (3.13)$$

де $H_{нт}$, H_o – ентальпії насиченої пари і речовини при температурі плавлення відповідно; $c_{ж}$ – середня теплоємність рідини при нагріванні, Дж/кг; t_o , t_u – температури плавлення і випаровування відповідно; r_u – питома теплота випаровування рідини, Дж/кг.

Ентальпію суміші насиченої пари декількох речовин визначають на основі правила адитивності для газових сумішей, при цьому

$$H_{см} = \sum_1^n H_i x_i, \quad (3.14)$$

де H_i – ентальпія індивідуальних компонентів суміші, Дж/кг; x_i – масова частка індивідуальних компонентів суміші.

Рекомендації щодо розрахунку теплофізичних властивостей сумішей рідин і пари наводяться в спеціальній літературі [12, 15, 16].

3.3 Принцип простої (одноразової) дистиляції

Дистиляція базується на перерозподілі концентрації речовин між рідкою і паровою фазами відповідно до законів рівноваги. Якщо бінарний розчин, що складається з компонентів з різною летючістю, нагріти до певної температури, то над розчином утвориться парова фаза, що також містить обидва компоненти розчину. Але тому що пружність пари НКК при однаковій температурі завжди вища, ніж пружність пари ВКК, то відповідно вміст НКК у паровій фазі також буде більшим, ніж вміст ВКК у паровій фазі. Отже, при нагріванні ідеальної рідкої суміші парова фаза, що утворилася над розчином, завжди буде збагачуватися легколетючим компонентом. Після конденсації пари, що утворилася при кипінні, отриманий конденсат – дистилят також буде збагачений низькокиплячим компонентом порівняно з початковим розчином.

Саме на цій властивості розчинів утворювати при нагріванні парову фазу, збагачену легколетючими компонентами, заснований принцип простої (одноразової) перегонки – дистиляції.

Як відзначалося раніше, летючість пари компоненту є величиною, що характеризує пружність пари індивідуальної речовини залежно від її концентрації в розчині і температури.

Закон Рауля. Для ідеальних розчинів летючість компонента пропорційна мольній концентрації цього компонента в розчині і дорівнює

$$f_i = k_i \cdot X_i, \quad (3.15)$$

де k_i – коефіцієнт пропорційності, що враховує зміну летючості пари чистого розчинника залежно від мольної частки компонента в розчині за певної температури і тиску над розчином; X_i – мольна концентрація компонента в розчині.

Для ідеальних розчинів при невисокому тиску летючість пари компонента звичайно замінюють її парціальним тиском, відповідно коефіцієнт пропорційності було представлено тиском насиченої пари чистого компонента, при цьому одержали рівняння [5, 20, 29, 40]

$$p_i = P_i^* \cdot X_i, \quad (3.16)$$

де P_i^* – тиск (пружність) насиченої пари чистого компонента над розчином за певної температури.

Рівняння (3.16) є математичною формою опису закону Рауля, запропонованого (1886 р.) стосовно до ідеальних розчинів.

Відповідно до закону Рауля, парціальний тиск пари індивідуального компонента над розчином за певної температури прямо пропорційний пружності насиченої пари і мольній концентрації компонента в розчині.

Отже, у відповідності з рівнянням (3.16), парціальний тиск пари компонента в ідеальному розчині за певної температури змінюється лінійно залежно від концентрації та досягає максимальної величини в чистому компоненті ($X_i = 1,0$). Лінії, що відображають залежність парціального тиску пари компонента над розчином від його концентрації в розчині при різних температурах розчину, називають ізотермами.

3.4 Фазова рівновага в бінарних системах рідина - пара

Розглянемо умови фазової рівноваги в бінарній системі пара – рідина, що знаходиться в закритій посудині 1 (див. рис. 3.1) при температурі t_1 , при цьому мольна концентрація НКК у рідині дорівнює X_{a1} , відповідно вміст ВКК у рідині складає $X_{b1} = (1 - X_{a1})$.

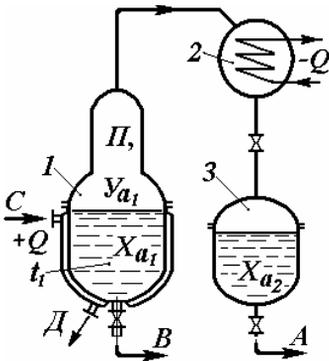


Рис. 3.1 – Схема установки простої дистиляції для пергонки бінарного розчину:

Потоки: A – дистилат; B – кубовий залишок; C – гріюча пара; D – конденсат гріючої пари; 1 – куб-випарник; 2 – конденсатор; 3 – збірник дистилату

Розчинений компонент A бінарної системи є легколетючим, відповідно компонент B є важколетючим, при цьому залежності тисків (пружності) насиченої пари над розчином від температури розчину (t_1) на діаграмі $\Pi - t$ відбиваються відповідними кривими для компонентів розчину (див. рис. 3.2).

У результаті нагрівання розчину над ним утворюється парова фаза, що містить Y_{a1} мол. часток НКК та $Y_{b1} = (1 - Y_{a1})$ мол. часток ВКК. Загальний тиск пари компонентів над розчином дорівнює Π .

Відповідно до закону Рауля, парціальний тиск НКК компонента A в паровій фазі над розчином пропорційний пружності насиченої пари і мольній концентрації X_a цього компонента в розчині

$$p_a = P_a \cdot X_a, \quad (3.17)$$

де p_a – парціальний тиск компонента A в паровій фазі; P_a – тиск насиченої пари компонента A (пружність пари) за даної температури.

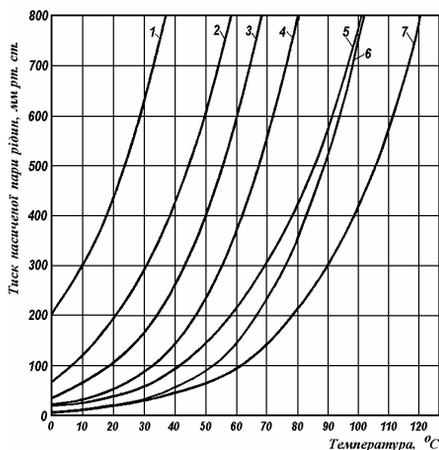


Рис. 3.2 – Тиск насиченої пари деяких компонентів розчину залежно від температури:

1 – діетиловий ефір; 2 – ацетон; 3 – метиловий спирт; 4 – етиловий спирт; 5 – мурашина кислота; 6 – вода; 7 – оцтова кислота

Подібним чином, записавши закон Рауля для висококиплячого компонента, отримали

$$p_b = P_b \cdot X_b = P_b \cdot (1 - X_a), \quad (3.18)$$

де p_b – парціальний тиск компонента B у паровій фазі над розчином при температурі розчину t_i ; P_b – пружність насиченої пари компонента B при тій же температурі; X_a, X_b – концентрація НКК та ВКК у розчині відповідно, мол. частки.

Загальний тиск пари над розчином, відповідно до **закону Дальтона**, дорівнює сумі парціальних тисків пари індивідуальних компонентів, і отже

$$P = p_a + p_b. \quad (3.19)$$

Одночасно, відповідно до наслідку з закону Дальтона, парціальний тиск компонента в газовій (паровій) фазі пропорційний загальному тиску та його концентрації в суміші, і отже

$$p_a = Y_a \cdot P, \quad (3.20)$$

$$p_b = Y_b \cdot P = (1 - Y_a)P, \quad (3.21)$$

де Y_a, Y_b – концентрація компонентів A і B у паровій фазі над розчином, мол. частки; P – загальний тиск пари над розчином.

Розв'язавши рівняння (3.20) відносно Y_a з врахуванням залежності (3.17), одержали

$$Y_a = \frac{p_a}{P} = \frac{P_a}{P} X_a. \quad (3.22)$$

Підставивши в рівняння (3.19) формули (3.17) і (3.18) для бінарного розчину, одержали залежність

$$P = P_a \cdot X_a + P_b(1 - X_a). \quad (3.23)$$

Розв'язавши залежність (3.23) відносно концентрації X_a , знайшли

$$X_a = \frac{P - P_b}{P_a - P_b}. \quad (3.24)$$

Підставивши в рівняння (3.22) залежність (3.23), отримали

$$Y_a = \frac{P_a}{P} X_a = \frac{P_a \cdot X_a}{P_a X_a + (1 - X_a) P_b}. \quad (3.25)$$

Теоретичні залежності (3.24) і (3.25) устанавлюють взаємозв'язок між рівноважними концентраціями низькокиплячого компонента в рідині і паровій фазі одночасно з урахуванням температури розчину, пружності насиченої пари компонентів і загальним тиском у системі, і отже ці залежності є рівняннями рівноваги у системі бінарний розчин – парава фаза.

На основі цих рівнянь для конкретної бінарної системи будують графіки рівноважних залежностей у різних системах координат.

На рис. 3.3 представлена діаграма в координатах тиск – концентрація ($P - X$) для ідеального бінарного розчину.

Лінії A_1B_1 і A_2B_2 побудовані на основі законів Рауля і Дальтона у відповідності з рівняннями (3.23) та показують зміну загального тиску пари над бінарним розчином при різних температурах кипіння розчину залежно від концентрації НКК у розчині, при цьому $T_2 > T_1$.

Лінії, що враховують зміну загального тиску пари над розчином залежно від концентрації компонентів у розчині та отримані при постійній температурі кипіння розчину, називають ізотермами.

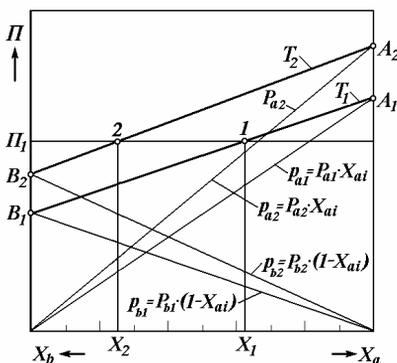


Рис. 3.3 – Діаграма залежності тиск – концентрація ($P - X$) для ідеальної суміші:

A_1B_1 – ізотерма для температури T_1 ;
 A_2B_2 – ізотерма для температури T_2

Якщо побудувати ряд ізоTERM, а потім задати певний зовнішній тиск пари над розчином (наприклад, тиск P_1), то можна помітити, що заданий тиск досягається при температурі кипіння розчину T_1 (точка 1) або при температурі кипіння розчину T_2 (т. 2). У першому випадку (для т. 1) концентрація НКК у розчині більша, ніж у другому випадку (для т. 2), тобто $X_1 > X_2$.

Звідси випливають досить важливі висновки для складних однорідних ідеальних розчинів: 1) температура кипіння бінарного розчину буде тим нижчою, чим вища концентрація НКК у розчині; 2) тиск пари над розчином зростає більшою мірою за рахунок збільшення концентрації НКК у розчині.

У реальних бінарних розчинах спостерігаються відхилення від теоретичних розрахункових залежностей, установлених на основі закону Рауля, і тому реальні ізотерми бувають опуклими або ввігнутими [29].

3.5 Діаграми рівноваги бінарних розчинів

В однорідному розчині, що складається із двох взаємнорозчинних компонентів, незалежно змінюваними параметрами є концентрація і температура. Залежно від властивостей компонентів і температури в паровій фазі над розчином створюється певний загальний тиск пари.

Відповідно до правила Гіббса, така система має два ступені вільності, тобто за двома відомими змінними параметрами (наприклад, за певних концентрації і температури розчину) третій параметр повинен установитися мимовільно з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів. У результаті варіювання властивостей основних (і залежних від них) параметрів системи рідкої фази відповідно до законів рівноваги також будуть установлюватися певні фізико-хімічні і термодинамічні параметри системи в паровій фазі.

На основі законів термодинамічної рівноваги для багатьох бінарних розчинів побудовані діаграми рівноваги, як при варіюванні основних, так і похідних параметрів системи. Для бінарних розчинів відомі такі діаграми рівноваги: тиск – концентрація ($P - X$); температура – концентрація рідкої і парової фаз ($T - X - Y$); фазова діаграма відносно концентрацій речовин у паровій і рідкій фазах ($Y - X$); теплова діаграма ентальпії – концентрація ($I - X$); комбінована діаграма ($I - T - X$) та ін.

Найбільш часто в практичних розрахунках використовують такі діаграми фазової рівноваги: температура – концентрація речовини в фазах в координатах ($T - X - Y$), а також діаграми в координатах $Y - X$ (концентрація речовин у паровій та рідкій фазах).

Як правило, такі діаграми будують на основі експериментальних даних, а в деяких випадках - на основі розрахункових залежностей.

На рис. 3.4 а представлена діаграма в координатах температура (T) – концентрація компонентів у рідкій (X) і паровій (Y) фазах відповідно для трьох різних тисків пари над розчином, при цьому $P_3 > P_2 > P_1$.

Нижня крива $T_{b1} - A_1 - T_{a1}$ (див. рис. 3.4 а) називається *лінією кипіння* та показує зміну температури кипіння бінарного розчину при атмосферному тиску (P_1) залежно від концентрації НКК у суміші. Точка T_{b1} визначає температуру кипіння чистого ВКК; т. T_{a1} відбиває температуру кипіння чистого НКК; т. A_1 відбиває температуру кипіння рідкої бінарної суміші з концентрацією $X_a = 30\%$ мол. НКК, що відповідає концентрації ВКК у розчині $X_b = (100 - 30) = 70\%$ мол.

Верхня обмежувальна крива $T_{b1} - B_1 - T_{a1}$ показує вміст НКК у паровій фазі над розчином відповідної концентрації та називається *лінією конденсації* пари. Поле між лініями кипіння і конденсації є двофазною областю, у якій одночасно існують рідка і парова фази. Процес випаровування-конденсації протікає у двофазній області при постійній температурі.

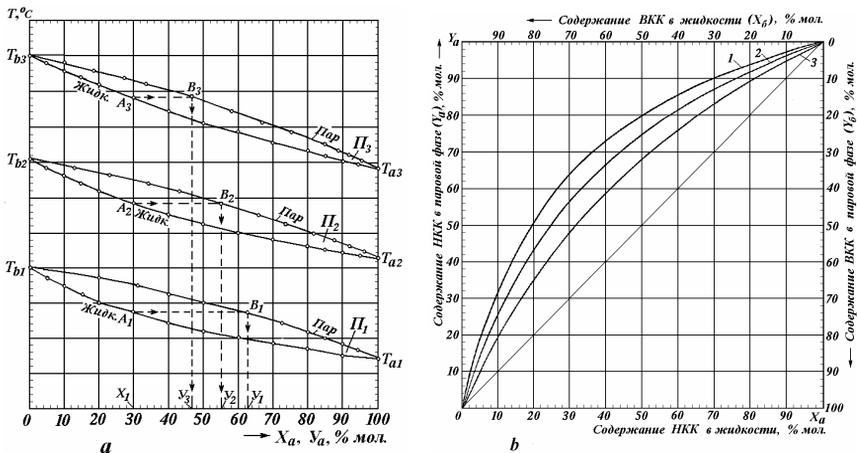


Рис. 3.4 – Діаграми рівноваги для ідеальних бінарних розчинів:
 а – залежність температур кипіння і конденсації пари (Y) від концентрації розчину (X) в координатах $T-X-Y$ при різних тисках $P_3 > P_2 > P_1$;
 б – діаграма рівноваги $Y-X$ для різних тисків: 1 – P_1 ; 2 – P_2 ; 3 – P_3

Наприклад, для т. A_1 , що визначає температуру кипіння рідини з концентрацією $X_1 = 30\%$ НКК, процес конденсації пари відбувається по ізотермі – лінії $A_1 - B_1$, концентрація НКК у паровій фазі визначається положенням т. B_1 і відповідно дорівнює $Y_1 = 63\%$ мол. НКК.

Подібним чином для системи, що знаходиться під тиском $P_2 > P_1$, температура кипіння розчину такої ж концентрації для т. A_2 ($X_1 = 30\%$ НКК) вища, ніж у першому випадку. Процес випаровування – конденсації відбувається по ізотермі $A_2 - B_2$. Концентрація НКК у паровій фазі визначається положенням т. B_2 і відповідно дорівнює $Y_2 = 55\%$ мол. НКК. Відзначимо, що при збільшенні загального тиску пари над розчином і підвищенні температури його кипіння, одночасно знижується концентрація НКК у паровій фазі.

На основі діаграми $T-X-Y$ будують діаграму рівноваги бінарної системи в координатах $Y-X$ (див. рис. 3.4 б).

Положення ліній рівноваги визначається пружністю пари і концентрацією компонентів, що входять до складу бінарного розчину, а також загальним тиском пари над розчином. Як бачимо з рис. 3.4 б залежність концентрації НКК у паровій фазі від його вмісту в рідкій фазі та від загального тиску пари над розчином проявляється в більш явному вигляді: для меншого тиску ($P_1 < P_2$) крива рівноваги 1 знаходиться вище кривої 2. Отже, при зниженні тиску над розчином підвищується в першу чергу пружність пари низькокиплячого компонента над розчином, що збільшує його летючість і вміст у паровій фазі, тим самим полегшується процес розділення бінарної суміші методами дистиляції і ректифікації.

Дані щодо фазової рівноваги у бінарних розчинах при атмосферному тиску наведені в табл. Д.12 (див. додатки).

Якщо рівноважна лінія для бінарного розчину при певному вмісті НКК у суміші перетинає допоміжну лінію – діагональ, то точку перетину називають *азеотропною точкою*, а суміш відповідної сполуки називають *азеотропом*. В азеотропній точці зміст компонентів суміші в паровій і рідкій фазах рівні, отже азеотропна суміш не може бути розділена на окремі компоненти звичайними методами дистиляції. Поділ азеотропних сумішей досягається спеціальними методами перегонки (зниженням тиску над розчином, додаванням у систему третього компонента та ін.)

3.6 Дистиляційні методи розділення розчинів

Існує багато різних дистиляційних методів розділення однорідних бінарних і складних багатокомпонентних розчинів, але через обмежений об'єм даної книги розглянемо тільки деякі з них.

Дистиляцією поділяють бінарні і багатокомпонентні розчини та залежно від властивостей поділюваної суміші застосовують одноразову і багаторазову дистиляцію, дистиляцію з дефлегмацією і фракціонуванням, дистиляцію у струмі водяної пари або інертного газу, та ін.

Відзначимо, що дистиляційні методи розділення сумішей переважно застосовують тоді, коли компоненти суміші помітно відрізняються між собою пружністю пари і температурами кипіння, а також до одержуванних продуктів (фракцій) не пред'являються високі вимоги щодо обмеження концентрацій окремих компонентів.

Одноразову (однократну) дистиляцію (перегонку) проводять у періодичному або безперервному режимі, при цьому вихідну суміш завантажують у перегінний куб і нагрівають через теплообмінну поверхню гарячим теплоносієм – насиченою водяною парою, гарячими рідинами або топковими газами. При нагріванні частина низькокиплячих компонентів випаровується, пара НКК надходить у поверхневий конденсатор і конденсується при охолодженні, після конденсації рідина поступає в збірник конденсату. Склад продуктів (дистилату і кубової рідини) визначається заданою кінцевою температурою википання суміші.

Якщо рідка суміш багатокомпонентна, то проводять *фракційну дистиляцію*, при цьому у міру підвищення температури кипіння суміші конденсат, що утворюється, відводять в окремі збірники дистилату. В такому разі в кожному з наступних збірників одержують фракції, що містять продукти википання у певному діапазоні температур. По закінченні процесу кубовий залишок зливають із перегінного куба та завантажують у нього нову порцію поділюваної суміші.

Процес простої перегонки також проводять у напівбезперервному режимі, при якому в перегінний куб подають окремими порціями або з певною витратою вихідну суміш, а з куба відводять певну кількість кубового залишку. Ступінь поділу вихідної суміші і чистоту одержуваного дистилату звичайно підвищують *дистиляцією із застосуванням*

дефлегмації – часткової конденсації пари та поверненням частини конденсату – флегми у перегінний куб.. У цьому випадку в конденсаторі в першу чергу конденсуються пари ВКК, збагачена ними флегма повертається назад у перегінний куб. Залишкова пара, звичайно збагачена низькокиплячим компонентом, конденсується в окремому конденсаторі-холодильнику і продукт відводиться в збірник дистиляту.

Дистиляцію в струмі водяної пари застосовують для поділу суміші компонентів, що киплять при високих температурах і не розчиняються у воді (наприклад, жирних кислот, нафти, ефірних масел та ін.).

Після нагрівання початкової суміші глухою парою в перегінному кубі усередину куба через барботер у рідку суміш подають гостру (перегріту або насичену) водяну пару. Пару, що утворюється та збагачена НКК, направляють у конденсатор-холодильник, дистилят затим надходить у збірник, де нерозчинні одна у другій рідини різної густини розділяють відстоюванням та зливають в окремі ємності – сховища.

Багаторазова дистиляція застосовується для одержання досить концентрованих дистиляту або кубового залишку, якщо вміст одного з компонентів у вихідній суміші незначний. При необхідності одержати НКК високої концентрації використовують метод *багаторазового часткового випаровування і повної конденсації* пари. У результаті процесу у хвостовому збірнику одержують дистилят з високим вмістом НКК.

Якщо необхідно одержати досить чистий ВКК, то використовують метод *багаторазової часткової конденсації і повного випаровування*. У результаті кожного процесу випаровування і часткової конденсації пари у рідині поступово збільшується концентрація ВКК, у підсумку у хвостовому збірнику отримують рідину з високим вмістом ВКК.

3.7 Ректифікація, фізична сутність і принцип процесу

Використання процесів багаторазової дистиляції є енергетично невідповідним і не дозволяє розділити навіть бінарні розчини на практично чисті індивідуальні компоненти. Більш сучасним у багатьох відношеннях (у технологічному, апаратурному, енергетичному та ін.) є метод багаторазової дистиляції в одному апараті, що одержав назву ректифікації.

Ректифікація, як метод розділення складних розчинів на майже чисті індивідуальні компоненти, базується на процесах часткового випару рідких сумішей різного складу та часткової або повної конденсації пари. Ці процеси багаторазово повторюються на контактних пристроях шляхом протитечійного і багаторазового контактування парової і рідкої фаз нерівноважного складу. У результаті таких багаторазово повторюваних процесів, що відбуваються в колонних апаратах – ректифікаційних колонах, висхідна парова фаза по висоті колони поступово збагачується низькокиплячим компонентом і з верхньої частини колони відводиться майже чиста пара НКК. З іншого боку, рідка фаза, що стікає по колоні зверху вниз, збагачується висококиплячим компонентом і знизу ректифікаційної колони виводиться практично чистий ВКК.

Таким чином, *фізична сутність процесу ректифікації* базується на багаторазовій протічній взаємодії парової і рідкої фаз нерівноважних концентрацій, у результаті якої на контактних пристроях відбуваються процеси конденсації і випаровування фаз, а також термодифузійний масообмін речовинами між взаємодіючими фазами.

Процеси випаровування рідини, що чергуються і багаторазово повторюються, та конденсації отриманої пари проходять на спеціальних контактних пристроях, розміщених у вертикальному колонному апараті, що називається *ректифікаційною колоною*.

Схематичний устрій ректифікаційної колони безперервної дії для розділення бінарної суміші показано на *рис. 3.5*.

Ректифікаційна колона являє собою вертикальний циліндричний апарат, що закритий зверху кришкою і знизу днищем. По висоті колони на певній відстані одна від другої встановлені масообмінні контактні пристрої – тарілки, або колона заповнена насадкою.

Колона безперервної дії звичайно складається із двох частин: верхньої – зміцнювальної (концентраційної) 1 і нижньої – вичерпної (відгінної) 2.

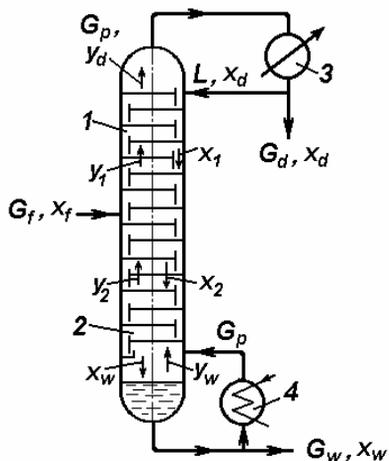


Рис. 3.5 – Схема роботи ректифікаційної колони для розділення бінарної суміші:

- 1 – верхня (концентраційна) частина колони;
- 2 – нижня (відгінна) частина колони;
- 3 – конденсатор-дефлегматор;
- 4 – кип'ятильник-випарник

Початкова суміш надходить до колони звичайно підігрітою до температури кипіння та подається на тарілку живлення, розташовану в середній частині між нижньою і верхньою колоною. Пара, що утворюється при кипінні, піднімається вгору по колоні та контактує з рідиною, що стікає зверху вниз. Під час руху пари із середньої частини колони у верхню частину відбувається процес поступового збагачення парової фази низькокиплячим компонентом. Висококонцентрована парова фаза виводиться із колони в конденсатор – дефлегматор 3, отриманий в результаті конденсації конденсат частково виводиться як готовий продукт - дистилат, а частково подається на верхню тарілку колони у вигляді флегми.

Подача флегми на верхню тарілку колони забезпечує в колоні сталість складу фаз, що взаємодіють на контактних елементах верхньої колони. При перетіканні флегми з тарілки на тарілку зверху вниз відбувається збіднення рідини низькокиплячим компонентом і збагачення висококиплячим компонентом.

На тарілці живлення досягаються концентрації речовини у фазах, що дорівнюють концентраціям початкової суміші.

У нижній кубовій частині колони відбувається процес вилучення (відгону) низькокиплячого компонента в парову фазу з початкової суміші. Цей процес проходить за рахунок тепломасообміну між потоками стікаючої рідини і пари, що утворюється у нижній частині колони при випаровуванні рідини та піднімається вгору. Випаровування частини кубової рідини (ВКК) відбувається у виносному кип'ятильнику - випарнику 4 у результаті подачі в нього гарячого теплоносія. Пари ВКК, що утворилися, подаються під нижню тарілку відгінної частини колони, контактують з рідиною, що стікає зверху, при цьому рідина кипить на тарілці та створює висхідний потік пари ВКК відповідної концентрації при температурі кипіння рідини на тарілці.

Отже, ректифікаційна колона являє собою тепломасообмінний апарат, у якому по висоті колони знизу вгору на тарілках знижується температура кипіння рідини від максимальної в кубовій частині до мінімальної на верхній тарілці концентраційної колони. Унизу колони температура практично дорівнює температурі кипіння ВКК при відповідному тиску в колоні, на верхній тарілці колони температура практично дорівнює температурі кипіння НКК. На кожній тарілці колони встановлюється відповідна концентрація компонентів у рідині та відповідна температура кипіння рідини. Параметри роботи колони залежать від властивостей розділюваної суміші, тиску в колоні, типу контактних пристроїв і режиму роботи тарілки в певних гідродинамічних умовах.

Принцип ректифікації. Схема протитечійної взаємодії потоків пари і рідини на тарілках ректифікаційної колони показана на *рис. 3.6*.

Якщо в кубову частину колони підвести тепло в кількості Q , то рідина з концентрацією X_1 закипить і виділить парову фазу в кількості G_n складу U_1 , збагачену НКК. Парова суміш поступає на контактний пристрій – тарілку і барботує через шар рідини, що перебуває на тарілці. При взаємодії пари з рідиною відбувається часткова або повна конденсація пари, при цьому концентрація НКК у рідині підвищується до величини X_2 (при повній конденсації). Одночасно при конденсації пари виділяється теплота конденсації, під дією якої рідина закипає і виділяє нову парову фазу, збагачену НКК. Рідина, що кипить, при цьому збагачується ВКК і по переливному пристрою перетікає вниз. Потік пари, що виділилася, з *концентрацією* U_2 надходить на вище розміщену тарілку і процес конденсації пари – кипіння рідини повторюється.

Після багаторазового повторення процесу по висоті колони з верхньої тарілки виводиться пара з концентрацією НКК, що дорівнює U_0 . Пара надходить у холодильник-конденсатор, де конденсується, утворюючи дистилат. Одночасно з нижньої частини колони відводиться кубовий залишок G_w , що представляє собою практично чистий ВКК.

Таким чином, контактні пристрої – тарілки ректифікаційної колони можна розглядати як свого роду тепломасообмінні елементи конденсаторів - випарників, у яких одночасно протікають теплообмінні процеси (конденсації парової фази і випаровування рідини), та відбуваються масообмінні процеси між взаємодіючими паровою і рідкою фазами.

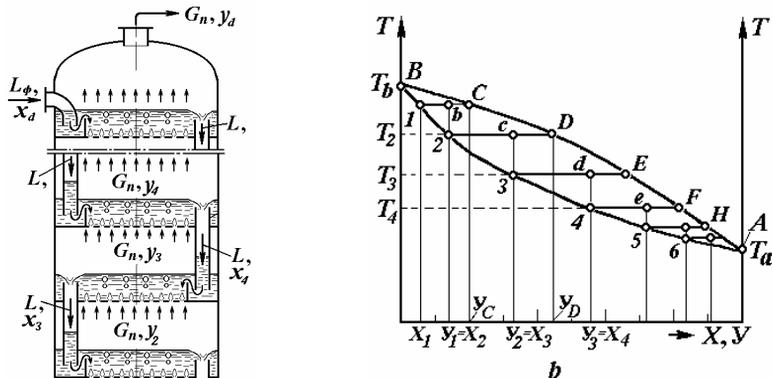


Рис. 3.6 – Ректифікація бінарної суміші:
a – схема процесів конденсації - випарювання на тарілках ректифікаційної колони; *b* – хід процесів на тарілках у діаграмі $T - X - Y$;
 Потoki: L – рідка фаза; G_n – парова фаза; W – кубовий залишок; Q – теплоносій

На *рис. 3.6 б* показаний хід процесів фазового переходу (випаровування і конденсації) на тарілках ректифікаційної колони в координатах діаграми температура – концентрація ($T - X - Y$) при певному тиску.

Нижня крива $T_b-1-2-3-4-5-6-T_a$ відбиває зміну температур кипіння бінарного розчину на тарілках залежно від концентрації розчину.

Верхня крива $BCDEFHA$ відбиває температури конденсації та концентрацію компонентів у паровій фазі, що має рівноважний склад з киплячою рідиною. Горизонтальні лінії між кривими відображують процеси фазового переходу, що протікають на тарілках залежно від температури і концентрації речовин у фазах.

Розглянемо роботу однієї з тарілок ректифікаційної колони (наприклад, другої тарілки знизу). На цю тарілку знизу надходить парова фаза складу y_1 з температурою T_2 (т. 2 на *рис. 3.6 б*). При контакті пари з рідиною на тарілці відбувається її часткова (процес $2 - c$) або повна (процес $2 - D$) конденсація, при цьому залежно від степеня конденсації пари на тарілці утворюється конденсат складу $x_3 = y_2$ (при частковій конденсації) або y_D (при повній конденсації пари). Процес конденсації супроводжується виділенням тепла, тому рідина нагрівається та починається процес її випаровування. Відповідно до інтенсивності процесів тепломасообміну на тарілці змінюється (звичайно знижується знизу вверх) температура кипіння рідини. На реальній тарілці положення т. *c* визна-

час співвідношення між робочими концентраціями речовини у фазах, при цьому за правилом важеля відрізок $2 - c$ визначає частку НКК, що перейшов у парову фазу, а відрізок $c - D$ визначає частку НКК, що залишилася у паровій фазі. Процеси конденсації і випаровування на тарілках, що знаходяться вище, проходять за подібною схемою.

Положення точок (b, c, d, \dots) на лініях кипіння – конденсації не є фіксованим і визначається швидкістю руху потоків (пари і рідини), швидкістю випаровування (конденсації), температурою і концентрацією компонентів у фазах, а також конструкцією тарілки.

На реальних тарілках практично ніколи не досягаються значення рівноважних концентрацій НКК у фазах. На теоретичній тарілці концентрація НКК у паровій фазі досягла б величини рівноважної концентрації, що визначається положенням кривої конденсації $BCDEFHA$.

Звичайно, описана схема роботи ректифікаційної колони є певною мірою умовною, тому що температури на сусідніх тарілках відрізняються незначною величиною, а частки конденсованої та випарованої фази на тарілках залежать як від властивостей компонентів суміші, масової витрати потоків і тиску в колоні, так і від конструкції та ефективності роботи контактних пристроїв.

3.8 Принципова схема ректифікаційної установки

Принципова схема ректифікаційної установки безперервної дії для розділення бінарної суміші показана на *рис. 3.7*.

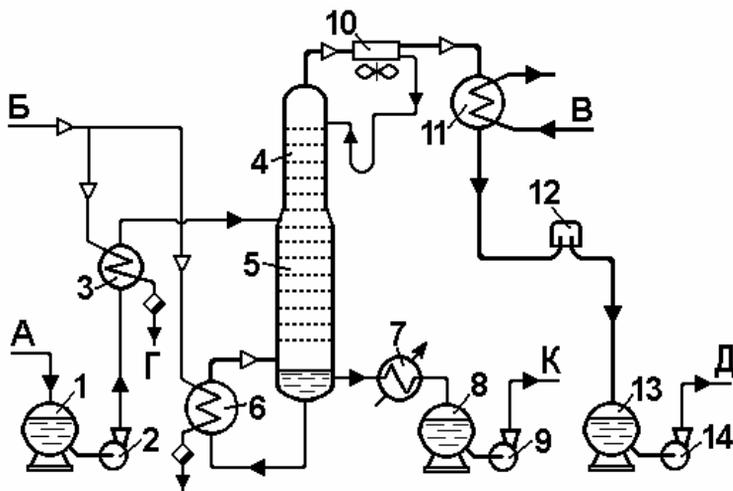


Рис. 3.7 – Схема ректифікаційної установки безперервної дії:

Потоки: A – вихідна суміш; B – гріюча пара; C – вода; D – дистилат; K – кубовий залишок; G – конденсат гріючої пари;

1, 8, 13 – ємності-сховища; 2, 9, 14 – відцентрові насоси; 3 – підігрівач; 4, 5 – верхня і нижня частини ректифікаційної колони; 6 – кип'ятильник; 7 – холодильник; 10 – конденсатор; 11 – конденсатор-холодильник; 12 – концентратовимірник

Вихідна суміш із ємності-сховища 1 насосом 2 подається в підігрівник 3, де підігрівається насиченою водяною парою до температури кипіння, підігріта суміш подається в середню частину ректифікаційної колони на тарілку живлення.

Ректифікаційна колона безперервної дії складається із двох частин верхньої (концентраційної) частини 4 і нижньої (вичерпної) частини 5.

У нижній частині колони з рідини вилучається НКК при взаємодії на тарілках пари, що піднімається по колоні знизу вверх, зі стікаючою зверху рідиною. Пара в нижній частині колони утворюється за рахунок випаровування частини кубового залишку в теплообміннику-випарнику 6, що обігрівається насиченою водяною парою. Кубовий залишок виводиться з нижньої частини колони, і після охолодження в холодильнику 7 надходить у ємність-сховище 8, звідки відцентровим насосом 9 відкачується на подальшу переробку.

У верхній частині колони відбувається підвищення концентрації парової фази НКК за рахунок взаємодії пари, що піднімається по колоні, зі стікаючою флегмою, що подається на верхню тарілку колони. Висококонцентрована пара НКК з колони надходить у конденсатор 10, де частково конденсуються, конденсат у вигляді флегми повертається в колону. Частина пари, що складається переважно із чистого НКК, поступає в конденсатор-холодильник 11, де повністю конденсується, при цьому отримують цільовий продукт - дистилат. Концентрацію дистилату контролюють концентратоміром 12, дистилат відводять у ємність-сховище 13 і насосом 14 відкачують на подальшу переробку.

Ректифікаційні установки звичайно є вельми енерговитратними, тому при проектуванні установок велику увагу приділяють утилізації тепла і автоматизації виробництва. Зокрема, існують установки, у яких теплота конденсації пари дистилату використовується для підігрівання вихідної суміші.

3.9 Технологічний розрахунок ректифікаційної колони

В основу технологічних розрахунків ректифікаційної установки покладені рівняння матеріальних і теплових балансів. На базі рівнянь матеріальних балансів визначають масові витрати цільових продуктів залежно від загальної продуктивності колони, концентрації вихідної суміші і одержуваних продуктів.

На *рис. 3.8* подана схема взаємодії матеріальних потоків у простій ректифікаційній колоні.

При розрахунку ректифікаційних колон приймають *наступні допущення*, що незначно змінюють умови протікання процесу, але значною мірою спрощують розрахунок:

1) вихідна (поділювана) суміш подається в колону на тарілку живлення підігрітою до температури кипіння, що виключає різкі зміни температур і концентрацій речовин у паровій і рідкій фазах;

2) концентрація НКК у парі, що виводиться з верху колони в дефлегматор, і концентрація НКК у флегмі, що надходить з дефлегматора у колону, рівні між собою, тобто $Y_d = X_d$;

3) концентрація НКК у парі, що надходить у колону з кип'ятильника, дорівнює концентрації НКК у кубовій рідині, тобто $Y_w = X_w$;

4) поділювана суміш підкоряється правилу Трутона, відповідно з яким відношення мольної теплоти випаровування (конденсації) речовини до її абсолютної температури кипіння для всіх речовин суміші є

$$\text{величиною сталою, тобто } \frac{r_1}{T_1} = \frac{r_2}{T_2} = \dots = \frac{r_{cm}}{T_{cm}} \approx \text{const}.$$

Звідси випливає, що мольна витрата пари, що піднімається (у кіломолях) по висоті колони у будь-якому її перетині, є величиною сталою.

3.9.1 Матеріальний баланс колони, вихід продуктів

Для простої ректифікаційної колони запишемо рівняння матеріальних балансів щодо маси взаємодіючих потоків

$$G_f = G_d + G_w, \quad (3.26)$$

та щодо масових витрат компонентів поділюваної бінарної суміші

$$G_{\text{нкк}} = G_f x_f = G_d x_d + G_w x_w, \quad (3.27)$$

$$G_{\text{вкк}} = G_f (1 - x_f) = G_d (1 - x_d) + G_w (1 - x_w), \quad (3.28)$$

де G_f, G_d, G_w – масова (або мольна) витрата вихідної суміші, дистилату і кубової рідини відповідно, кг/с або кмоль/с; $G_{\text{нкк}}, G_{\text{вкк}}$ – масова (мольна) витрата низькокиплячого (НКК) і висококиплячого (ВКК) компонентів у вихідній суміші відповідно, кг/с або кмоль/с; x_f, x_d, x_w – концентрація НКК у вихідній суміші, у дистилаті і у кубовому залишку відповідно, масові (або мольні) частки.

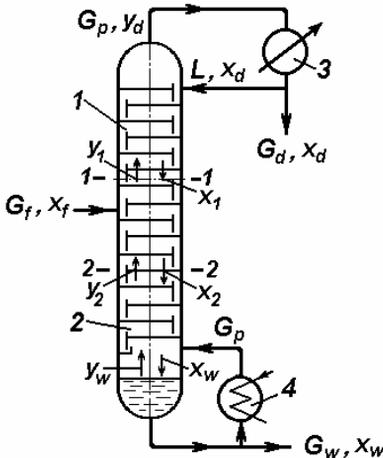


Рис. 3.8 – Схема руху матеріальних потоків у простій ректифікаційній колоні для розділення бінарної суміші:

1 – верхня (концентраційна) частина колони; 2 – нижня (відгонна) частина колони; 3 – конденсатор – дефлегматор; 4 – кип'ятильник – випарник

Розв'язавши рівняння (3.26) і (3.27) спільно, отримали вихід продуктів розділення відносно маси вихідної бінарної суміші, а саме:

- щодо дистилату

$$G_d = G_f (x_f - x_w) / (x_d - x_w), \quad (3.29)$$

- щодо кубового залишку

$$G_w = G_f (x_d - x_f) / (x_d - x_w). \quad (3.30)$$

При сталому режимі роботи ректифікаційної колони матеріальний баланс взаємодіючих потоків на окремій тарілці, виділеній у верхній частині колони, запишемо в наступному вигляді:

$$\text{щодо потоків} \quad G_{n+1} + L_{n-1} = G_n + L_n, \quad (3.31)$$

щодо низькокиплячого компонента

$$\Delta M_n = G_{n+1} \cdot dy = L_{n-1} \cdot (-dx), \quad (3.32)$$

де ΔM_n – масова витрата переданої речовини на тарілці, кг/з; G_{n+1} , G_n – масові витрати парової фази, що надходить на тарілку та відходить з тарілки відповідно; L_{n+1} , L_n – масові витрати рідкої фази, що надходить на тарілку та виходить з тарілки відповідно; dy , dx – зміни концентрацій низькокиплячого компонента в паровій і рідкій фазі на тарілці відповідно.

Масова витрата НКК, яким обмінялися парова і рідка фази в межах верхньої частини колони, відповідно дорівнює

$$\Delta M_g = G_p (y_d - y_f) = L (x_d - x_f), \quad (3.33)$$

де y_f , y_d – концентрація низькокиплячого компонента в паровій фазі на вході в колону і виході з неї відповідно; x_d , x_f – концентрація НКК у флегмі, що поступає в колону зверху, та у вихідній суміші на вході в середню частину колони відповідно.

Залежність (3.33) називають рівнянням матеріального балансу верхньої (концентраційної) частини ректифікаційної колони відносно НКК.

Звичайно вважають, що відведена з верхньої частини колони пара подається в дефлегматор і в ньому повністю конденсується, а отриманий конденсат поділяється на два потоки: один з них виводиться як готовий продукт-дистилят, а інший - флегма повертається на верхню тарілку колони для її зрошення.

3.9.2 Робочі лінії процесу ректифікації

Для верхньої частини колони запишемо рівняння матеріального балансу, що зв'язує між собою масові витрати потоків пари і рідини,

$$G_p = G_d + L, \quad (3.34)$$

де G_p , G_d – масова витрата пари, що піднімається по колоні, та продукту-дистиляту відповідно, кмоль/с (або кг/с); L – масова витрата флегми, що повертається в колону.

Записавши рівняння матеріального балансу НКК для концентраційної частини колони від перетину 1 - 1 до верху, отримали

$$(G_d + L)(y_d - y_1) = L(x_d - x_1), \quad (3.35)$$

де y_1 , x_1 – поточні концентрації НКК у паровій і рідкій фазі відповідно, мол.(мас.) частки; y_d , x_d – концентрації НКК у паровій фазі, що виходить з колони, та в дистиляті відповідно, звичайно в розрахунках припускають $y_d = x_d$.

В технологічних розрахунках більш зручно представляти масові витрати потоків, що взаємодіють в колоні, відносно кількості дистиляту, що отримують як цільовий компонент, тобто витрати всіх потоків відносять до кількості отриманого дистиляту.

В цьому разі *відношення витрат флегми до дистиляту* отримало назву флегмового числа ректифікаційної колони, тобто

$$R = L / G_d. \quad (3.36)$$

Флегмове число показує, яка маса флегми повертається в колону на зрощення відносно одиниці маси дистилляту, що отримують в колоні.

Подібним чином одержані також такі числа:

$$\begin{aligned} - \text{число живлення колони} & F = G_f / G_d; \\ - \text{кубове число колони} & W = G_w / G_d; \\ - \text{парове число} & P = G_p / G_d = (L + G_d) / G_d = R + 1. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Число живлення показує масу вихідної суміші, що витрачається для одержання одиниці маси дистилляту, **кубове число** показує відношення маси кубової рідини до одиниці маси одержуваного дистилляту, **парове число** показує масу пари, що рухається у колоні, віднесено до одиниці маси отриманого дистилляту.

Рівняння матеріального балансу колони через числа має вигляд

$$F = 1 + W. \quad (3.37')$$

Отже, розділивши обидві частини рівняння (3.35) на витрату дистилляту і замінивши відношення L/G_d флегмовим числом, одержали рівняння матеріального балансу верхньої (концентраційної) частини колони в розрахунку на один кмоль (кг) одержуваного дистилляту:

$$(1 + R)(y_d - y_1) = R(x_d - x_1). \quad (3.38)$$

З огляду на припущення $y_d = x_d$ та після відповідної заміни, розв'язавши рівняння (3.38) відносно поточної концентрації НКК у паровій фазі, для верхньої частини колони одержали

$$y_1 = \frac{R}{R+1} x_1 + \frac{x_d}{R+1}. \quad (3.39)$$

Залежність (3.39) називають *рівнянням робочої лінії верхньої частини ректифікаційної колони*. Це рівняння встановлює взаємозв'язок між поточними концентраціями НКК у паровій і рідкій фазі відповідно на різних тарілках по висоті колони. Як видно, це рівняння прямої лінії з кутовим коефіцієнтом нахилу, що дорівнює відношенню $m_e = R/(R + 1)$ та яка відтинає на осі ординат відрізок величиною $b_e = x_d/(R + 1)$.

Подібним чином, склали рівняння матеріального балансу нижньої (відгінної) частини колони від перетину 2 – 2 до низу колони, при цьому одержали

$$G_p(y_2 - y_w) = (G_f + L)(x_2 - x_w), \quad (3.40)$$

де G_f – масова витрата вихідної суміші, що надходить у колону; G_p – масова витрата пари, що піднімається у нижній частині колони; y_2, x_2 – поточні концентрації НКК у паровій і рідкій фазі відповідно; y_w, x_w – рівноважні концентрації НКК у паровій і рідкій фазі в кубовій частині колони, звичайно в розрахунках припускають $y_w = x_w$.

Як відзначалося вище, одним з основних припущень, застосовуваних при розрахунку ректифікаційних колон, є допущення про сталість витрати мольної маси пари, що піднімається по колоні у будь-якому її перетині, і *отже* $G_p = (G_d + L)$. З урахуванням припущення, обґрунтованого за допомогою рівнянь теплового балансу для окремої тарілки нижньої колони, рівняння (3.40) переписали в такому вигляді

частина якої (відрізок AB) є робочою лінією верхньої концентраційної частини колони. З'єднавши точки A і C , одержали пряму CA , що є робочою лінією нижньої (відгінної) частини ректифікаційної колони. Пряма AC при її продовженні відтинає на осі ординат відрізок OD , що чисельно дорівнює вільному члену рівняння (3.43), при цьому відрізок $OD = b_n = -(F - 1)x_w / (R + 1)$ і розташовується нижче початку осей координат.

При відомому положенні робочих ліній звичайно визначають число теоретичних тарілок у кожній із частин ректифікаційної колони.

3.10 Флегмове число і його визначення

Відображення робочих ліній процесу ректифікації на діаграмі $y - x$ залежить від властивостей поділюваної бінарної суміші, а також від величини флегмового числа, що може змінюватися від мінімального значення, що відповідає положенню робочої лінії FB , до максимального, що відповідає положенню робочої лінії NB (див. рис. 3.9).

Вибір оптимального флегмового числа є одним із основних завдань при розрахунках ректифікаційної колони, тому що саме від його величини залежить як число тарілок, так і діаметр колони.

Відповідно до поняття про кутовий коефіцієнт прямої FB , мінімальну питому витрату флегми можна визначити із залежності

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_d - y_f}{x_d - x_f}. \quad (3.44)$$

Розв'язавши рівняння (3.42) щодо мінімального флегмового числа, знайшли

$$R_{\min} = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f}, \quad (3.45)$$

де x_f, y_f – рівноважний вміст НКК у рідкій фазі на тарілці живлення та в паровій фазі відповідно.

При мінімальному флегмовому числі діаметр колони є також мінімальним, тому що при цьому є мінімальна об'ємна витрата пари в колоні.

У той же час, у зв'язку з тим, що середня рушійна сила процесу при цьому також є мінімальною, особливо на тарілці живлення, число робочих тарілок колони є досить великим. У принципі при мінімальному флегмовому числі робота ректифікаційної колони неможлива, тому в практичних розрахунках для багатьох колон робоче флегмове число звичайно вибирають у відповідності з рівнянням

$$R = \beta \cdot R_{\min}, \quad (3.46)$$

де β – коефіцієнт надлишку флегми, що вибирають в інтервалі $1,2 < \beta < 2,5$.

Найбільш обґрунтованим є вибір оптимального флегмового числа для проведення процесу ректифікації на основі оцінки наведених витрат, що враховують витрати на обладнання, енергетичні, експлуатаційні і капітальні витрати залежно від величини флегмового числа. Мінімум наведених витрат відповідає оптимальному флегмовому числу.

Існує декілька методів визначення оптимального флегмового числа, з них досить обґрунтованим є метод графічного інтегрування [11, 33].

На базі цього методу розроблена програма розрахунку, що дозволяє визначити R_{opt} з використання персонального комп'ютера [30].

Сутність розрахунку полягає в тому, щоб методом графічного інтегрування визначити число одиниць перенесення для верхньої і нижньої частин колони залежно від наперед заданих флегмових чисел та величини рушійної сили процесу перенесення речовини в фазах на контактних елементах. Потім залежно від об'ємної витрати пари, що піднімається по колоні, і флегмових чисел, що їй відповідають, будують графік, мінімум на якому відповідає оптимальному значенню флегмового числа.

Надалі на основі обраного флегмового числа визначають масові і об'ємні витрати взаємодіючих фаз, роблять розрахунки теплових балансів колони та вибирають теплообмінне обладнання.

3.11 Визначення числа теоретичних і практичних тарілок

Теоретичною тарілкою масообмінної колони називають такий контактний пристрій, що забезпечує одержання рівноважних концентрацій компонентів у взаємодіючих фазах, тобто певній концентрації НКК на тарілці в рідині відповідає певний рівноважний вміст НКК у паровій фазі над тарілкою, тобто теоретична тарілка забезпечує повне використання рушійної сили процесу в обох взаємодіючих фазах.

Якщо положення робочої лінії процесу і рівноважної лінії визначені, то одна теоретична тарілка звичайно відповідає прямокутному трикутнику, у якому катети з'єднують робочу точку процесу з рівноважними концентраціями речовини в рідкій і паровій фазі.

Число теоретичних тарілок у цьому випадку знаходять шляхом побудови прямокутних трикутників між робочою і рівноважною лініями на ділянці масообмінного процесу (наприклад, у верхній частині колони). Число побудованих трикутників визначає кількість теоретичних тарілок. Для умов процесу, що наведений на *рис. 3.9*, число теоретичних тарілок (ЧТТ) для верхньої частини колони дорівнює $N_v = 3$, загальне ЧТТ для всієї колони дорівнює $N_{чтт} = 6,6$.

У тарілчастих апаратах на реальних тарілках ніколи не досягаються значення рівноважних концентрацій речовини у фазах, степінь використання рушійної сили процесу у фазах звичайно оцінюють через ККД реальної тарілки. Для різних типів тарілок, залежно від властивостей взаємодіючих фаз і гідродинамічних умов процесу, реальний ККД змінюється по висоті колони в широкому діапазоні $\eta_r = 20 - 80 \%$ [15].

Існує декілька методів наближеного визначення ККД для різних типів масообмінних контактних пристроїв [6; 11, с.323;], наведені також графіки зміни ККД на тарілках різних типів [15, 37], однак ці дані носять в основному інформаційний характер, тому що вони не дозволяють визначити середній ККД для пакету тарілок.

Більш обґрунтованим методом визначення числа практичних тарілок є метод побудови кінетичної кривої процесу, при цьому враховують як

ефективність масообміну на окремих тарілках по висоті колони, так і бризковинесення рідини з тарілок парою, що піднімається по колоні [33].

Про метод побудови кінетичної кривої і визначення числа практичних тарілок викладено в [30].

Приклад 3.1. В ректифікаційній колоні розділяють суміш бензол – толуол, продуктивність колони $G_f = 3600$ кг/г, концентрація бензолу в початковій суміші $x_f = 24$ %, концентрація бензолу в дистилляті $x_d = 96,8$ %, концентрація толуолу в кубовому залишку $x_w = 97,2$ % (%% мас.). Визначити масові витрати отримуваних продуктів, пари, що піднімається по колоні, та флегми, якщо коефіцієнт надлишку флегми $\beta = 1,25$. Визначити також число теоретичних тарілок ректифікаційної колони.

Розв'язання. 1. На основі рівнянь матеріальних балансів знаходимо:

- продуктивність колони щодо цільового продукту – дистилляту за формулою (3.29)

$$G_d = G_f(x_f - x_w)/(x_d - x_w) = 3600(0,24 - 0,028)/(0,968 - 0,028) = 811,9,$$

де x_w – концентрація бензолу в кубовому залишку, $x_w = (1 - x_{wm})$;

- продуктивність колони щодо кубового залишку за формулою (3.30)

$$G_w = G_f(x_d - x_f)/(x_d - x_w) = 3600(0,968 - 0,24)/(0,968 - 0,028) = 2788,1.$$

2. Визначимо мольні концентрації компонентів в початковій суміші і в продуктах розділення через масові концентрації, використовуючи рівняння (3.8), при цьому отримали:

- для початкової суміші

$$X_n = \frac{(x_n / M_b)}{\frac{x_n}{M_b} + \frac{(1 - x_n)}{M_m}} = \frac{(0,24 / 78)}{\frac{0,24}{78} + \frac{(1 - 0,24)}{92}} = 0,27;$$

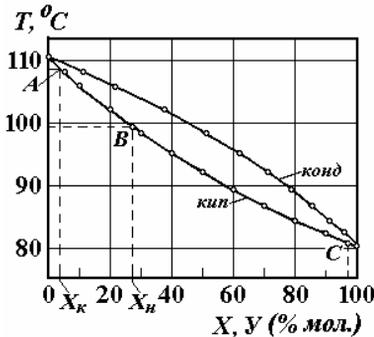
- для дистилляту

$$X_d = \frac{(x_d / M_b)}{\frac{x_d}{M_b} + \frac{(1 - x_d)}{M_m}} = \frac{(0,968 / 78)}{\frac{0,968}{78} + \frac{(1 - 0,968)}{92}} = 0,973;$$

- для кубового залишку

$$X_k = \frac{(x_k / M_b)}{\frac{x_k}{M_b} + \frac{(1 - x_k)}{M_m}} = \frac{(0,028 / 78)}{\frac{0,028}{78} + \frac{(1 - 0,028)}{92}} = 0,0329;$$

де M_b, M_m – мольні маси бензолу і толуолу відповідно, $M_b = 78$, $M_m = 92$.



3. Для бінарної суміші бензол – толуол на базі даних табл. (див. додатки, табл. Д. 12) будемо діаграми $T - X - Y$ (рис. 3.10) та $Y - X$ (див. рис. 3.11), визначаємо температури кипіння суміші і цільових продуктів – бензолу і толуолу.

Рис. 3.10 – Діаграма $T - X - Y$ для суміші бензол – толуол
Температури кипіння (°C):
 $T_A = 108,5$; $T_B = 98,4$; $T_C = 80,4$

4. Наносимо на діаграму $Y - X$ задані мольні концентрації бензолу в початковій суміші, в дистилаті і кубовому залишку відповідно.

5. На основі формули (3.43) знаходимо величину мінімального флегмового числа

$$R_{\min} = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f} = \frac{0,973 - 0,470}{0,470 - 0,270} = 2,515,$$

де y_f - рівноважна концентрація бензолу у паровій фазі над тарілкою живлення, $y_f = 0,47$.

6. На базі формули (3.46) знаходимо робоче флегмове число

$$R = \beta \cdot R_{\min} = 1,25 \cdot 2,515 = 3,144.$$

7. Записуємо рівняння робочих ліній ректифікаційної колони:

- для верхньої (укріплюючої) частини колони

$$y_1 = \frac{R}{R+1}x_1 + \frac{x_d}{R+1} = \frac{3,144}{1+3,144}x_1 + \frac{0,973}{1+3,144} = 0,7587x_1 + 0,2348,$$

- для нижньої частини колони

$$y_2 = \frac{F+R}{R+1}x_2 - \frac{(F-1)x_w}{R+1} = \frac{3,965+3,144}{1+3,144}x_2 - \frac{(3,965-1) \cdot 0,0329}{1+3,144} = 1,715x_2 - 0,0235,$$

де F - мольне число живлення ректифікаційної колони, $F = (X_d - X_w)/(X_f - X_w) = 3,965$.

8. На діаграмі $Y - X$ (рис. 3.11) нанесені положення робочих ліній процесу ректифікації заданої суміші, при цьому пряма BC відображує положення робочої лінії верхньої частини колони, а пряма AB - положення робочої лінії нижньої частини колони.

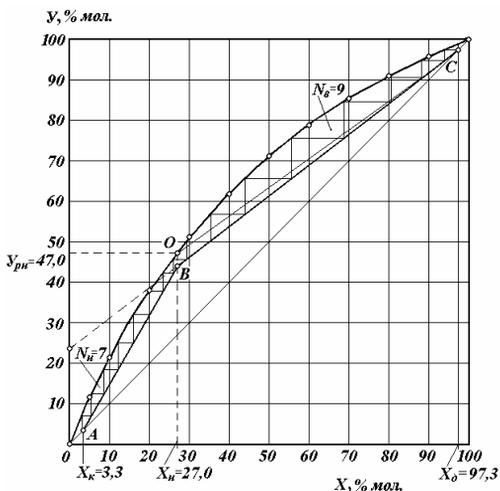


Рис. 3.11 – Визначення положень робочих ліній та числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони

9. Визначаємо число теоретичних тарілок (ЧТТ), побудувавши трикутники фазової рівноваги між рівноважною і робочими лініями процесу, при цьому знайшли

- для верхньої частини колони $N_v = 9$;

- для нижньої частини колони $N_n = 7$.

Загальне число теоретичних тарілок для ректифікаційної колони $N_{\text{чтт}} = 16$.

10. За формулою (3.37) визначаємо витрату флегми, при цьому знайшли

$$G_{\text{ф}} = G_d \cdot R = 811,9 \cdot 3,144 = 2552,6 \text{ кг/г} = 0,709 \text{ кг/с}.$$

11. За формулою (3.37) визначаємо масову витрату пари, що рухається по колоні,

$$G_n = G_d \cdot (R + 1) = 811,9 \cdot (3,144 + 1) = 3364,5 \text{ кг/г} = 0,9346 \text{ кг/с}.$$

Відповідь. 1. Масові витрати продуктів такі: дистилату $G_d = 811,9 \text{ кг/г} = 0,2255 \text{ кг/с}$; кубового залишку $G_w = 2788,1 \text{ кг/г} = 0,7745 \text{ кг/с}$; флегми $G_{\text{ф}} = 2552,6 \text{ кг/г} = 0,709 \text{ кг/с}$; пари, що піднімається по колоні $G_n = 3364,5 \text{ кг/г} = 0,9346 \text{ кг/с}$. 2. Число теоретичних тарілок для ректифікаційної колони $N_{\text{чтт}} = 16$.

3.12 Тепловий баланс ректифікаційної колони

На базі рівнянь теплового балансу ректифікаційної колони звичайно визначають витрату гріючої пари (або іншого теплоносія) та витрату холодоагентів для нормальної роботи теплообмінного обладнання (конденсатора-дефлегматора, холодильників кубової рідини і дистилляту).

Схема теплових потоків простої ректифікаційної колони наведена на рис. 3.12.

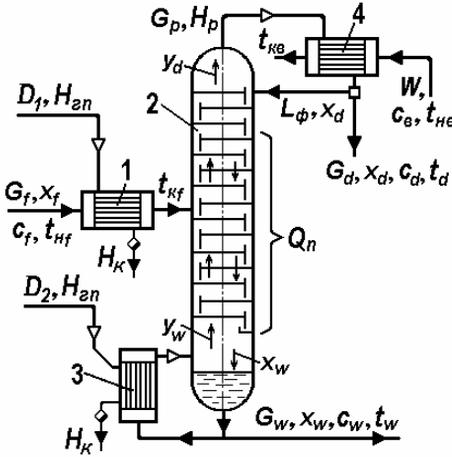


Рис. 3.12 – Схема теплових потоків ректифікаційної колони:

1 – теплообмінник-підігрівник;
2 – колона ректифікаційна; 3 – кип'ятильник-випарник;
4 – конденсатор-холодильник

Підведення *тепла* в ректифікаційну колону безперервної дії реалізується через такі масові потоки.

1. З вихідною сумішшю, що підігрівається до температури кипіння і подається в середню

частину колони,

$$Q_1 = D_1(H_{zn} - H_k) + G_f c_f t_{kf},$$

де D_1 – витрата гріючої пари у підігрівнику, кг/с; H_{zn} , H_k – ентальпії гріючої пари і конденсату відповідно, Дж/с.

Оскільки конденсат гріючої пари звичайно виводять із теплообмінних апаратів при температурі конденсації, то попереднє рівняння представимо в наступному вигляді

$$Q_1 = D_1 \cdot r_{zn} + G_f c_f t_{kf}. \quad (3.47)$$

2. З парою, що надходить у колону з кип'ятильника-випарника 3,

$$Q_2 = D_2(H_{zn} - H_k) = G_p r_w,$$

або

$$Q_2 = D_2 \cdot r_{zn} = G_d(R + 1) \cdot r_w. \quad (3.48)$$

3. З флегмою, що подається на верхню тарілку колони,

$$Q_3 = L_\phi c_d t_d = G_d R \cdot c_d t_d. \quad (3.49)$$

Витрату гріючої пари у підігрівнику 1 для підігрівання вихідного розчину від початкової температури до температури кипіння можна визначити на базі рівняння теплового балансу для підігрівника, при цьому

$$Q_{zn1} = D_1 r_{zn} = G_f c_f (t_{kf} - t_{hf}), \quad (3.50)$$

розв'язавши яке щодо витрати гріючої пари, знайшли

$$D_1 = G_f c_f (t_{kf} - t_{nf}) / r_{zn} . \quad (3.51)$$

Для випаровування частини кубового залишку в кип'ятильнику-випарнику 3 рівняння теплового балансу має вигляд

$$Q_{2zn} = D_2 (H_{zn} - H_k) = G_d (R + 1) \cdot r_w . \quad (3.52)$$

З рівняння (3.52) також можна визначити витрату гріючої пари у кип'ятильнику-випарнику 3

$$D_2 = G_d (R + 1) r_w / r_{zn} , \quad (3.53)$$

де r_w – питома теплота випаровування кубового залишку, що звичайно приймають рівною теплоті випаровування ВКК, Дж/кг; r_w – питома теплота конденсації гріючої пари.

Загальна витрата гріючої пари (без врахування теплових втрат) на нагрівання розчину і випаровування частини кубової рідини дорівнює

$$D_{zn}^* = D_1 + D_2 .$$

Витрата тепла з урахуванням всіх потоків включає такі статті.

1. З кубовим залишком, що відводять унизу колони,

$$Q_4 = G_w c_w t_w ; \quad (3.54)$$

2. З парою, що виводиться із верхньої частини колони в конденсатор 4,

$$Q_5 = G_p H_p = G_d (R + 1) H_p ; \quad (3.55)$$

3. На відшкодування теплових втрат у навколишнє середовище Q_6 .

У рівняннях (3.47) – (3.55) прийняті такі позначення: G_f, G_d, G_w – масова витрата вихідної суміші, дистилляту і кубового залишку відповідно, кг/с; R – флегмове число; L_f – витрата флегми, кг/с; c_f, c_d, c_w – теплоємності вихідної суміші, дистилляту і кубового залишку відповідно; t_{nf}, t_d, t_w – температури вихідної суміші, дистилляту і кубового залишку відповідно, °С; H_p – ентальпія пари, що виходить із колони в конденсатор-холодильник, Дж/кг; r_{zn} – питома теплота конденсації гріючої пари, Дж/кг; r_w – питома теплота випаровування кубового залишку (ВКК), Дж/кг; Q_n – теплові втрати колони в навколишнє середовище, при ретельній теплоізоляції теплові втрати становлять 3-5 % від загальних корисних витрат тепла.

Порівнюючи статті приходу і витрат тепла, одержали рівняння теплового балансу ректифікаційної колони

$$Q_1 + Q_1 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 . \quad (3.56)$$

Підставивши в залежність (3.56) відповідні формули, одержали таке рівняння теплового балансу ректифікаційної колони

$$D_1 r_{zn} + G_f c_f t_{nf} + D_2 r_{zn} + G_d R \cdot c_d t_d = G_w c_w t_w + G_d (R + 1) H_p + Q_6 .$$

Розв'язавши отримане рівняння щодо загальної витрати гріючої пари для нормальної роботи ректифікаційної колони, знайшли

$$D_{zn} = \frac{G_d (R + 1) H_p - G_d R \cdot c_d t_d - G_f c_f t_{nf} + G_w c_w t_w + Q_6}{r_{zn}} , \quad (3.57)$$

де D_{zn} – загальна витрата гріючої пари для роботи ректифікаційної колони, кг/с; G_f, G_d, G_w – масова витрата вихідної суміші, дистилляту і кубового залишку відповідно, кг/с; H_p – ентальпія пари, що виходить із колони в конденсатор-дефлегматор, та яку можна

визначити за наближеною формулою $H_p = c_d \cdot t_d + r_d$, Дж/кг; r_d – питома теплота випаровування (конденсації) дистилляту при заданому тиску в колоні, Дж/кг.

Спростивши отриману залежність (3.57) і з огляду на теплові втрати в кількості 5% від загальних корисних витрат тепла, знайшли витрати гріючої пари для роботи ректифікаційної колони (без утилізації тепла)

$$D_{en} = \frac{1,05 \{ G_d [(R+1)r_d + c_d t_d] - G_f c_f t_{uf} + G_w c_w t_w \}}{r_{en}}. \quad (3.58)$$

Тепловий потік, що відводиться при конденсації пари у конденсаторі-холодильнику 4 за допомогою холодної води, дорівнює

$$Q_{кx} = W c_e (t_{кв} - t_{не}) = G_d (R+1) (H_p - c_d t_d), \quad (3.59)$$

де H_p – ентальпія пари, що подається із колони в конденсатор, Дж/кг; c_d – теплоємність дистилляту, що виводиться із конденсатора; t_d – температура дистилляту; $(H_p - c_d t_d)$ – кількість тепла, що відводиться холодною водою при конденсації пари в конденсаторі – холодильнику, Дж/кг. Оскільки дистиллят виводиться із конденсатора при температурі конденсації, з достатньою точністю можна вважати $(H_p - c_d t_d) = r_d$.

Розв'язавши рівняння (3.59) щодо витрати води, одержали

$$W = G_d (R+1) r_d / c_e (t_{кв} - t_{не}), \quad (3.60)$$

де c_e – теплоємність холодної води; $t_{не}$, $t_{кв}$ – початкова і кінцева температури холодної води.

Частину тепла, що відводиться із ректифікаційної установки, можна утилізувати (наприклад, використати тепло конденсації пари у дефлегматорі або тепло кубового залишку для підігрівання вихідної суміші). У цьому випадку можна знизити витрату гріючої пари, але ускладнюється обв'язка колони трубопроводами і додатковим обладнанням.

3.13 Вибір теплообмінного обладнання ректифікаційної установки

Основним теплообмінним обладнанням ректифікаційної колони є кип'ятильник-випарник і конденсатор-дефлегматор.

Теплове навантаження кип'ятильника визначають за залежністю (3.52), поверхню теплообміну кип'ятильника визначають із основного рівняння теплопередачі, при цьому

$$F_2 = \frac{Q_2}{K_{к} \cdot \Delta t_{cp}}, \quad (3.61)$$

де $K_{к}$ – коефіцієнт теплопередачі в кип'ятильнику, Вт/(м²·К); Δt_{cp} – середня різниця температур у кип'ятильнику, у цьому випадку $\Delta t_{cp} = (t_{к} - t_u)$; $t_{к}$, t_u – температури конденсації гріючої пари та кипіння ВКК відповідно.

Теплове навантаження конденсатора-дефлегматора визначають за залежністю (3.59), відповідно до основного рівняння теплопередачі поверхня конденсатора – холодильника дорівнює

$$F_{кд} = \frac{Q_{кx}}{K_{кx} \cdot \Delta t_{срd}}, \quad (3.62)$$

де $K_{кx}$ – коефіцієнт теплопередачі в конденсаторі-дефлегматорі, Вт/(м²·К); $\Delta t_{срd}$ – середня логарифмічна різниця температур у конденсаторі-дефлегматорі, °С.

Розрахунок коефіцієнтів теплопередачі в теплообмінних апаратах проводять за звичайною методикою [6, 7, 10, 11, 15], вибір конструкції теплообмінника роблять за каталогами на теплообмінне обладнання.

Приклад 3.2. Для умов прикладу 3.1 визначити теплові навантаження кипятильника - випарника і конденсатора, витрати грючої пари, що подають в кипятильник під тиском $P_{zn} = 0,3$ МПа, та витрати води в конденсаторі, якщо флегма подається в ректифікаційну колону при температурі конденсації бензолу.

Розв'язання. 1. За формулою (3.52) визначасмо кількість тепла, що потрібна для випаровування частини кубового залишка в кип'ятильнику,

$$Q_{2,zn} = G_d(R+1) \cdot r_w = \frac{811,9}{3600}(3,144+1) \cdot 362 = 338,32 \text{ кВт},$$

де r_w – питома теплота випаровування толуолу, $r_w = 363$ кДж/кг [див. додатки, табл. Д.13].

2. Витрату грючої пари в кип'ятильнику визначаємо за формулою (3.53), при цьому отримали

$$D_2 = G_d(R+1)r_w / r_{zn} = Q_{2,zn} / r_{zn} = 338,32 / 2171 = 0,1558 \text{ кг/с} = 561 \text{ кг/г},$$

де r_{zn} – питома теплота конденсації грючої пари, $r_{zn} = 2171$ кДж/кг [табл. Д.4].

3. Визначимо теплове навантаження конденсатора за формулою (3.59)

$$Q_{кx} = G_d(R+1)(H_p - c_d t_d) = G_d(R+1) \cdot r_d = \frac{811,9}{3600}(3,144+1) \cdot 393,8 = 368 \text{ кВт},$$

де r_d – питома теплота конденсації бензолу в холодильнику - конденсаторі, $r_d = 393,8$ кДж/кг [див. додатки, табл. Д.13].

4. Визначимо витрату холодної води в конденсаторі за формулою (3.60)

$$W = G_d(R+1)r_d / c_w(t_{кв} - t_{нс}) = Q_{кx} / c_w(t_{кв} - t_{нс}) = 368 / 4,19(38 - 22) = 5,49 \text{ кг/с},$$

де $t_{нс}$, $t_{кв}$ – початкова і кінцева температури охолоджувальної води відповідно, прийнято $t_{нс} = 22^\circ\text{C}$, $t_{кв} = 38^\circ\text{C}$.

Відповідь. 1. Теплові навантаження апаратів такі: кипятильника $Q_{2,zn} = 338,32$ кВт; холодильника - конденсатора $Q_{кx} = 368$ кВт. 2. Витрата грючої пари в кипятильнику складає $D_{zn} = 0,1558$ кг/с = 561 кг/г; витрата холодної води в конденсаторі складає $W = 5,49$ кг/с = 19764 кг/г.

3.14 Послідовність розрахунку ректифікаційної колони

Розрахунок ректифікаційної установки (РУ) безперервної дії для розділення бінарної суміші є складним багатоетапним завданням.

На першому етапі звичайно проводять технологічний розрахунок процесу ректифікації і технологічний розрахунок колони, на другому етапі виконують конструктивний розрахунок колони, на третьому етапі проводять вибір допоміжного теплообмінного обладнання.

Вихідними даними для розрахунку РУ є: назва і концентраційний склад вихідної суміші, продуктивність установки і вміст компонентів у продуктах поділу, температура вихідної суміші і використовуваний в колоні тиск, а також температура продуктів поділу, що відводяться.

Розрахунковими величинами є: витрата і склад продуктів поділу, витрата потоків взаємодіючих фаз у колоні; витрата теплоносіїв (грючої пари, води або повітря для охолодження); кількість теоретичних і практичних тарілок залежно від типу контактних пристроїв, діаметр колони, висота окремих частин колони і апарата в цілому.

Проектний розрахунок РУ виконують у такій послідовності:

1) вибирають технологічну схему РУ на базі практики експлуатації подібних установок у промисловості, попередньо обґрунтовують та вибирають тип контактних пристроїв ректифікаційної колони;

2) визначають та уточнюють дані щодо фізико-хімічних властивостей поділюваної суміші з урахуванням тиску в колоні, будують криві рівноваги для бінарної суміші в координатах $T-X-Y$ та $Y-X$ для заданого тиску, визначають середні параметри властивостей рідини і пари в петлинах колони (густина, в'язкість, коефіцієнти дифузії та ін.);

3) визначають масові витрати одержуваних продуктів з урахуванням заданих концентрацій компонентів;

4) проводять розрахунок оптимального флегмового числа та визначають витрати внутрішніх матеріальних потоків у колоні (масові і об'ємні витрати пари, витрати рідини і флегми), проводять побудову робочих ліній процесу у верхній і нижній частинах колони;

5) визначають робочу швидкість пари в колоні з урахуванням типу контактної пристрою і розраховують діаметр колони;

6) визначають витрати енергоносіїв (грюючої пари і холодоагентів) для нормальної роботи РУ.

Проектно-конструкторський і гідравлічний розрахунок колони включає такі етапи:

1) вибір відстані між тарілками з урахуванням типу тарілок, необхідності їх очищення і періодичного ремонту;

2) уточнення робочих швидкостей пари по висоті з урахуванням кількості стікаючої рідини у верхній і нижній частинах колони;

3) остаточний вибір діаметра нижньої і верхньої частин колони;

4) проводять розрахунок коефіцієнтів масовіддачі і масопередачі у взаємодіючих фазах по висоті колони;

5) будують кінетичну криву процесу ректифікації і визначають число практичних тарілок;

6) проводять розрахунок гідравлічного опору для всієї колони;

7) визначають розрахункову висоту колони з урахуванням додаткових пристроїв і сепараційних просторів;

8) проводять розрахунок і вибір допоміжного обладнання РУ.

3.15 Ректифікація багатоконпонентних сумішей

Ректифікацію багатоконпонентних рідких сумішей із взаємно розчинними компонентами звичайно проводять послідовно в декількох колонках, при цьому в першій колоні виділяється один із компонентів суміші з температурою кипіння, що помітно відрізняється від температур кипіння інших компонентів. Отриману і відведену з першої колони складну суміш розділяють методами ректифікації в наступній колоні і ці процеси багаторазово повторюють.

Кількість ректифікаційних колон в багатоступеневих РУ на одиницю менша числа компонентів, що входять у поділювану складну суміш.

Деякі з можливих схем ректифікаційних установок для поділу трьох- і чотирьохкомпонентних сумішей подані на *рис. 3.13*.

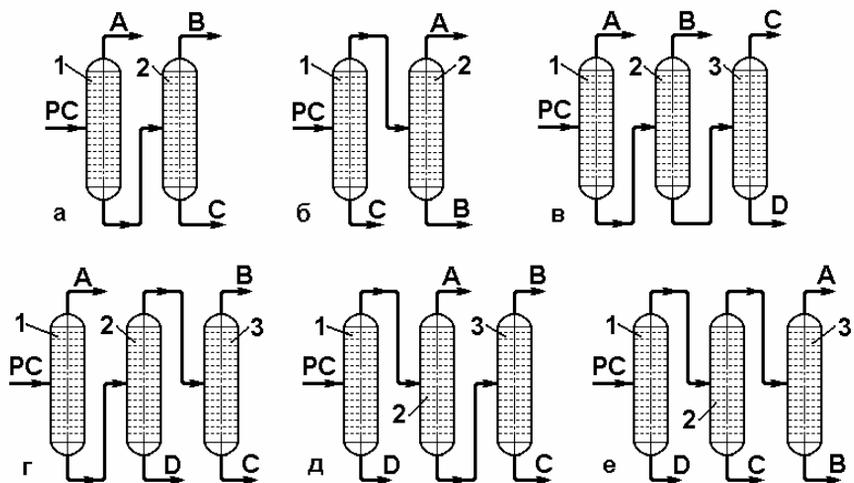


Рис. 3.13 – Принципові схеми з'єднань ректифікаційних колон для розділення трьох – і чотирьохкомпонентних сумішей:
 Потoki: PC – розділювана вихідна суміш; A, B, C, D – компоненти суміші при поступовому підвищенні їхніх температур кипіння відповідно;
 а, б – трьохкомпонентні суміші; в, г, д, е – чотирьохкомпонентні суміші;
 1, 2, 3 – умовні номери ректифікаційних колон

При виборі схеми з'єднань колон РУ враховують індивідуальні властивості компонентів поділюваної суміші.

Так, на *рис. 3.13 а* компоненти B і C є менш летючими, ніж компонент A, тому цей компонент відразу виділяють в першій колоні, а кубовий залишок, що містить компоненти B і C, розділяють в другій колоні.

На схемі (*рис. 3.13 б*) висококиплячий (важколетючий) компонент C стікає в кубовий залишок і тому він виділяється в першій колоні. В парову фазу йдуть компоненти A і C, які розділяються в другій колоні, при цьому компонент A є більш летючим, ніж компонент B.

Зі збільшенням числа компонентів у поділюваній суміші зростає і число варіантів схем з'єднання колон. Так, на схемах *в – е* подані варіанти з'єднання колон для поділу чотирьохкомпонентної суміші з температурою кипіння компонентів, що поступово підвищується від A до D.

На схемі (*рис. 3.13 в*) у кожній наступній колоні виділяються компоненти з температурою кипіння, що підвищується, у той час, як на *рис. 3.10 е* в першій колоні в кубовій частині виділяють висококиплячий компонент D, а в подальших колонах виділяють компоненти з температурою кипіння, що поступово знижується. У таких установках також можливе

зниження тиску в напрямку від першої колони до останньої (установки зі спадним режимом тиску), що покращує розділову здатність колон.

В практиці нафтопереробної промисловості для розділення багатокомпонентних сумішей знайшли застосування складні ректифікаційні колони, які замінюють ланцюжок послідовно з'єднаних простих колон, з'єднаних певним способом в єдиний агрегат.

На *рис. 3.14 а* показана складна колона з відбиранням додаткових продуктів із окремих частин колони потоками бічними погонів, що відбирають у вигляді парової фази, яку згодом направляють на конденсацію. Таким чином, ця складна колона являє собою три окремі колони, які з'єднані в одному агрегаті, що значно спрощує обв'язку колони і вимагає менше місця для її установлювання і обслуговування.

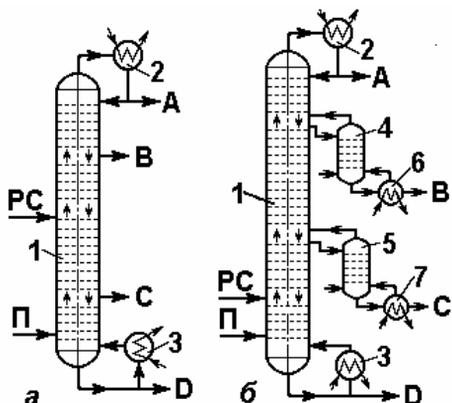


Рис. 3.14 – Схеми складних ректифікаційних колон:

а – з боковим відбором продуктів;
б – з відбором продуктів із стріппінг-секцій;

Потоки: РС – розділована суміш; А, В, С, D – компоненти суміші; П – пара водяна;

1 – основна колона; 2 – конденсатор;
3, 6, 7 – випарник; 4, 5 – відпарні колони (стріппінг-секції)

На *рис. 3.14 б* показана складна колона іншого типу, що представляє собою агрегат, у якому на закріплювальну частину першої колони встановлюють закріплювальна частина другої колони та т.д. Відгінні частини другої і наступної колон виконуються у вигляді окремо винесених апаратів, які називають відпарними секціями (стріппінг-секціями), що пов'язані з основними потоками рідини і пари у колоні.

Всі секції основної складної колони служать як концентраційні частини простих колон, відгінними частинами колони є відпарні секції, цілові продукти відводяться з нижньої частини стріппінг-секцій.

Для додаткового обігрівання і збільшення чіткості поділу продуктів у колону, а також у стріппінг-секції подають водяну пару, що знижує об'ємну витрату висхідної пари виділених вуглеводнів.

Складні колони в основному застосовують для розділення багатокомпонентної суміші на продукти, коли не потрібна висока чіткість поділу продуктів.

Розрахунок процесу ректифікації багатокомпонентної суміші в складній колоні проводять як для декількох простих ректифікаційних колон, у кожній з яких сировина, що надходить, ділиться на два продукти. Кожний із продуктів ототожнюється з умовним низькокиплячим компонентом (НКК), що йде в ректифікат, і умовним висококиплячим

компонентом (ВКК), що йде в кубовий залишок. Ці умовно прийняті продукти називають ключовими компонентами і стосовно них ведуть розрахунок числа тарілок колони, хоча такий розрахунок значною мірою є наближеним [15, 20, 27, 28].

Найбільш надійним методом розрахунку колон для поділу багатокомпонентних сумішей є розрахунок від тарілки до тарілки на основі фазової рівноваги в окремих системах пара – рідина, а також з використанням рівнянь матеріального і теплового балансу щодо окремих компонентів поділюваної суміші.

3.16 Спеціальні методи поділу сумішей ректифікацією

Необхідність розділення сумішей із близькими температурами кипіння компонентів і з невеликими значеннями пружності пари, а також сумішей, що утворюють азеотропи, призвело до розробки спеціальних методів. До таких методів належить азеотропна, екстрактивна і сольова ректифікація.

Азеотропом називають бінарний розчин з певною концентрацією компонентів у рідині, при кипінні якого концентрація компонентів у паровій і рідкій фазах залишається однаковою, і отже, парова фаза не збагачується легколетючим компонентом.

Застосування *азеотропної ректифікації* передбачає руйнування початкового азеотропу за допомогою використання додаткового легколетючого агенту, що утворює із компонентами вихідної суміші або правильний трикомпонентний розчин або новий азеотроп з іншим співвідношенням розділюваних компонентів порівняно з вихідною сумішшю. При утворенні трикомпонентного розчину останній розділяють звичайними методами ректифікації у двоколонній установці. Зниження тиску в ректифікаційній колоні також може перемістити азеотропну точку і сприяти розділенню азеотропної суміші. В іншому випадку ректифікацією виділяють один з компонентів, а азеотропну суміш розділяють іншими методами (наприклад, відстоюванням і декантацією).

При *екстрактивній ректифікації* у вихідну суміш додають новий (розділовий – екстрагуючий) компонент, що вибірково поглинає один з компонентів вихідної суміші, або змінює летючість компонентів у новоутвореній трьохкомпонентній суміші. Наприклад, для руйнування азеотропної суміші етанол – вода при концентрації в ній біля 94 % етанолу, використовують бензол, який утворює з етанолом більш летючий розчин і трикомпонентний азеотроп з водою. Утворений розчин і азеотроп розділяють у двоколонній ректифікаційній установці, при цьому обезводнений етанол виводять із кубової частини першої колони.

Як допоміжний розділовий компонент іноді використовують сіль, яка добре розчиняється в одному з компонентів вихідної суміші, при цьому знижується пружність пари цього компонента над розчином. Процес використання добре розчинних солей з метою зміни летючості пари компонентів над розчином та розділення його методами ректифікації називають *сольовою ректифікацією* [1, 9, 41].

Наприклад, використанням хлориду кальцію при ректифікації розчину етанол - вода можна одержати на установці абсолютний етиловий спирт. Найбільш ефективною сферою використання процесу сольової ректифікації є відділення речовин із розбавлених розчинів. Позитивною якістю цього методу є економна витрата тепла та можливість отримання цільового компонента високої чистоти без домішки розділяючого агенту.

Запитання і справи для самостійної роботи

1. Який процес називають дистиляцією, у чому полягає його фізична сутність?
2. Який процес називають ректифікацією, у чому полягає його фізична сутність? У чому полягають відмінності між дистиляцією і ректифікацією?
3. Які фізичні властивості компонентів розчину характеризують їх розділову здатність при дистиляції?
4. Які фізичні закони використовують при оцінці фазової рівноваги в системах рідина - пар? Запишіть і сформулюйте закони Рауля і Дальтона.
5. Які параметри процесу і як впливають на фазову рівновагу в системі рідина - пар?
6. Які діаграми фазової рівноваги Ви знаєте? Нарисуйте основні з них і поясніть правила користування ними.
7. Нарисуйте і розкажіть принцип роботи установки простої дистиляції. Які методи простої дистиляції і коли використовують у промисловості?
8. Нарисуйте і поясніть принцип дії установки безперервної ректифікації.
9. Нарисуйте схему ректифікаційної колони, розкажіть про принцип ректифікації і про взаємодію потоків у ректифікаційній колоні.
10. Складіть рівняння матеріального балансу ректифікаційної колони і виведіть залежності для визначення кількості одержуваних продуктів.
11. Який продукт називають дистилятом, а який кубовим залишком та де їх одержують? Чим відрізняються між собою дистилят і кубовий залишок?
12. Виведіть рівняння робочої лінії процесу ректифікації для верхньої частини колони? У чому полягає фізична сутність рівняння робочої лінії?
13. Побудуйте на діаграмі $Y - X$ криву рівноваги для бінарного розчину і робочі лінії процесу безперервної ректифікації. Як впливає тиск у колоні на положення кривої рівноваги і на температури кипіння розчину?
14. Що називають флегмою і яку роль вона відіграє в роботі колони? Що називають флегмовим числом ректифікаційної колони?
15. Що виражають мінімальне, робоче і оптимальне флегмові числа ректифікаційної колони, як вони впливають на розміри (діаметр та висоту) колони?
16. Як знайти кількість теоретичних і практичних тарілок ректифікаційної колони безперервної дії?
17. Складіть систему рівнянь теплового балансу ректифікаційної колони. Як визначити витрату гріючої пари для роботи ректифікаційної колони?
18. Складіть рівняння теплового балансу для кип'ятильника ректифікаційної колони. Навіщо, що і скільки випаровують у кип'ятильнику ректифікаційної колони?
19. Складіть рівняння теплового балансу для конденсатора-дефлегматора ректифікаційної колони? Навіщо, що і скільки конденсують у дефлегматорі?
20. Яким чином з допомогою ректифікації розділяють багатоконпонентні суміші? Нарисуйте схеми з'єднань ректифікаційних колон для розділення трикомпонентної суміші і розкажіть про принцип їх роботи.

Колонні масообмінні апарати переважно призначені для проведення процесів абсорбції, десорбції, дистиляції і ректифікації. Принципово ці апарати влаштовані однаково, відмінність між ними складається в типі контактних пристроїв, у наявності всередині апарата додаткових вузлів, а також у наявності додаткових патрубків для уведення сировини в колону і відведення проміжних потоків і продуктів.

Класифікаційні ознаки масообмінних колон (МК). Існує декілька методів класифікації контактних пристроїв, найбільш розгорнутими є класифікація за В.В. Кафаровим [4] і за В.Н. Стабніковим [38]. Загальноприйнятої класифікації дотепер нема, та й навряд чи це доцільно через надзвичайно велику кількість класифікаційних ознак, віднесених до тієї або іншої групи.

Сучасні колонні апарати класифікують за наступними основними класифікаційними ознаками:

- за технологічним призначенням (абсорбційні, десорбційні, ректифікаційні) та відносному напрямку руху потоків (протитечіні, прямоточні, зі змішаним рухом та ін.);
- за способом створення поверхні контакту фаз: з фіксованою поверхнею або з поверхнею, утвореною в процесі роботи;
- за способом організації контакту між газом (паром) і рідиною: плівкові, емульгуючі, барботажні, розпилюючі, ежекторні та ін.;
- за типом колони і устрійом контактних пристроїв: порожнисті (розпилюючі); насадкові; тарілчасті; інжекційно-контактні; пристрої із зовнішнім підведенням енергії (відцентрові, пульсаційні, вібраційні) та ін.;
- залежно від застосовуваного робочого тиску в колоні (вакуумні, атмосферні та працюючі під надлишковим тиском).

При виборі конструкції колони та типу контактних пристроїв перевагу віддають тим апаратам, які мають відносно просту конструкцію та забезпечують високу ефективність при різних робочих навантаженнях, надійність роботи, низький гідравлічний опір апарата, можливість роботи на забруднених середовищах, низьку металоємність, низьку трудомісткість при виготовленні, монтажі та ремонті [6, 24].

У зв'язку з обмеженим обсягом даної книги розглянемо найпоширеніші типові конструкції МК.

Серед великої кількості різновидів масообмінного обладнання найбільше поширення отримали колони з фіксованою поверхнею контакту фаз (насадкові та плівкового типу), а також з поверхнею контакту, що розвивається в процесі взаємодії фаз (тарілчасті та розпилюючі).

4.1 Будова і принцип роботи масообмінних колон

Особливості технології різних технологічних процесів пояснюють різноманіття конструкцій використовуваних масообмінних колонних апаратів [1, 3, 20]. Крім того, у конструкціях масообмінних апаратів відбиваються специфічні особливості проведених у них процесів. Тому нижче розглянуті основні типи та пристрої абсорбційно-десорбційних і ректифікаційних колон, що знайшли широке застосування в хімічній і газонафтопереробних галузях промисловості.

4.1.1 Масообмінні колонні насадкові апарати

Насадкові колони широко застосовують у промисловості як апарати з безперервним контактом взаємодіючих фаз, при цьому поверхня контакту фаз утворюється на поверхні шару насадки – тілах певного розміру і спеціальної форми, завантажених навалом або викладених організовано на опорно-розподільних решітках.

На *рис. 4.1* показані деякі типи насадкових абсорберів.

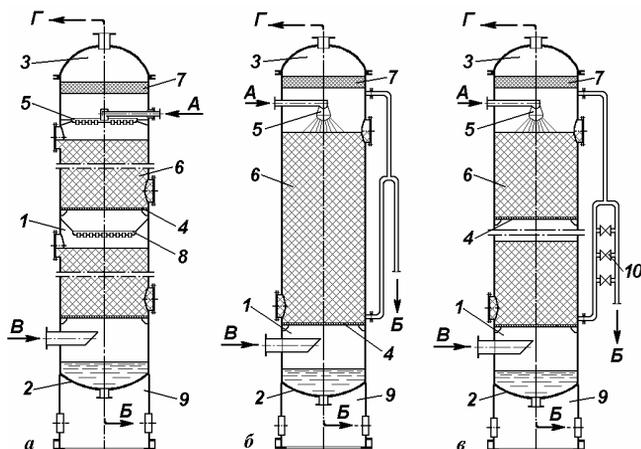


Рис. 4.1 – Будова насадкових абсорберів типів: а – плівкового; б – емульгаційного; в – емульгаційного секціонованого;

Потоки: А – подача абсорбенту; Б – відведення абсорбенту; В – подача газової суміші; Г – відведення очищеного газу;

1 – корпус; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – решітка опорна; 5 – розподільний пристрій (тарілка типу ТСН-III); 6 – шар насадки; 7 – бризковловлювач; 8 – перерозподільюча тарілка типу ТСН-II; 9 – опора; 10 – вентиль

Типовий абсорбер складається із суцільнозварного циліндричного корпусу 1, закритого днищем 2 і знімною кришкою 3, усередині корпусу на опорній решітці 4 завантажена насадка 6, на яку за допомогою розподільної тарілки 5 подається абсорбент. Абсорбент стікає вниз по шару насадки і взаємодіє з потоком газу (пари), при цьому між газом і рідиною відбувається масообмін, у результаті якого поглинається

компонент, що переходить із газової фази в рідину і насичує її, насичений абсорбент відводиться знизу колони. Очищений газ після проходження бризковловлювача 7 відводиться з абсорбера зверху.

В абсорберах, у яких загальна висота шару насадки $H_n > 5D_a$, насадки розміщують окремими шарами і устанавлюють між ними перерозподільні пристрої 8, основним призначенням яких є відведення абсорбенту від стінок до центра колони та перерозподіл рідини для створення рівномірної щільності зрошення насадки.

Застосовувані в абсорберах різноманітні види насадок характеризуються типом, питомою поверхнею (σ , $\text{м}^2/\text{м}^3$), еквівалентним діаметром ($d_{\text{ек}}$) насадкових тіл, їх формою і вільним об'ємом (ϵ , $\text{м}^3/\text{м}^3$), а також матеріалом і його змочуваністю.

До насадок пред'являються такі основні вимоги: вони повинні мати велику питому поверхню і достатній вільний об'єм, малу насипну густину і низьку вартість, добру змочуваність, високу корозійну стійкість до абсорбенту та компонентів газової фази.

Зовнішній вигляд деяких типів насадок показано на *рис. 4.2*.

Серед багатьох типів насадок в промисловості найбільшого поширення набули керамічні і металеві кільця Рашига і кільця Палля, насадка з керамічних сідел Бюрля, сідел "Інталлокс" та ін.

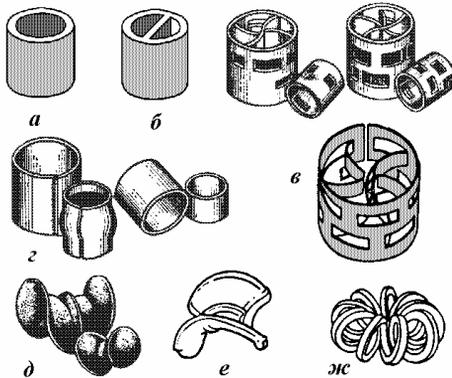


Рис. 4.2 – Зовнішній вигляд деяких типів насадок:

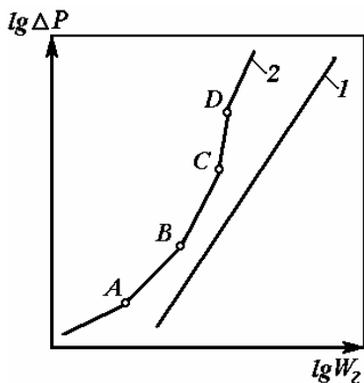
Керамічні: *a* – кільця Рашига; *б* – кільця Лессінга з перегородками; *д* – сідла Бюрля; *е* – сідла «Інталлокс»; металеві: *в* – кільця Палля; *з* – кільця Рашига; *ж* – поліетиленові розетки Теллера

Основними перевагами насадкових абсорберів є: порівняно простий устрій і конструкція, невисокий гідравлічний опір шару насадки, достатня ефективність. Недоліками насадкових абсорберів є невисокі швидкості газового потоку, нерівномірність зрошення шару насадки і можливість її забивання при надходженні забруднених газів та спікання при кислих властивостях абсорбенту.

Гідродинаміка насадкових колон. При протитечійному русі рідини і газу гідродинамічний режим роботи насадкових масообмінних колон залежить від швидкості газу (пари) і від щільності зрошування, при цьому також змінюється і інтенсивність міжфазної взаємодії потоків.

Залежно від швидкості руху газу, щільності зрошування і опору шару зрошуваної насадки (див. *рис. 4.3*) розрізняють [3, 4, 14, 20] чотири режими роботи апаратів і руху фаз у насадкових колонах.

Плівковий режим роботи масообмінних колон спостерігається на ділянці AB при малих швидкостях газу, невеликих питомих витратах рідини, невеликих щільностях зрошення. При цьому рідина рівномірно змочує насадку і стікає поверхнею насадки у вигляді тонкої плівки. Кількість затримуваної в насадці рідини мало залежить від швидкості газу (пари), процес масопередачі між газовою і рідкою фазами відбувається на поверхні плівки, поверхню контакту фаз в апараті в цьому випадку приймають рівною поверхні насадки, що змочується. Вважають, що плівковий режим роботи насадкових апаратів, заповнених кільцями Рашига, відбувається при питомих витратах абсорбенту в межах $(0,2 - 10) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [36].



Звичайно плівковому режиму роботи відповідає ламінарний режим руху газу і рідини в каналах шару насадки.

Рис. 4.3 – Залежність гідравлічного опору насадки від швидкості газу в абсорбері:

1 – суха насадка; 2 – зрошувана насадка;
 Режими роботи: AB – плівковий; BC – підвисання; CD – емульгування (інверсії фаз);
 D – точка початку виносу рідини

У міру збільшення швидкості руху газу і щільності зрошення насадки відбувається гальмування стікаючої рідини потоком газу, у результаті чого швидкість руху рідини зменшується, товщина плівки на поверхні насадки і кількість утримуваної в насадці рідини збільшуються, спокійний рух плівки порушується, з'являються завихрення плівки і бризкоутворення. Такий режим роботи насадкових колон називають *режимом підвисання*, він відбувається на ділянці BC і характеризується високими швидкостями взаємодії фаз. Звичайно в міру збільшення швидкості газу на ділянці BC спостерігається турбулентний режим руху газу і рідини в шарі насадки, при цьому більшою мірою зростає опір шару насадки. З подальшим збільшенням швидкості руху газу при роботі колони в режимі *підвисання* в шарі насадки відбувається інверсія фаз – режим роботи, коли суцільна газова фаза розбивається на велику кількість струменів і пухирців газу, які барботують через шар потоку рідини, тобто газова фаза стає дисперсною, а потік рідини стає суцільною фазою. Робота колонних апаратів у режимі *підвисання* характеризується високою інтенсивністю масообміну.

У книгах [14; 22] швидкість газу, що відповідає початку *підвисання* рідини, рекомендують визначати за формулою

$$Re_z^* = 0,045 Ar^{0,57} (G/L)^{0,43}, \quad (4.1)$$

де Re_z^* – число Рейнольдса для потоку газу, що відповідає початку підвисання рідини, $Re_z^* = 4w_z \rho_z \varepsilon / \sigma_n \mu_z$; Ar – число Архімеда, розраховане для еквівалентного діаметра

насадки з урахуванням в'язкості газу, $Ar = d^3 \rho_g \rho_l (\rho_l - \rho_g) / \mu_l^2$; G, L – масові витрати газу і рідини відповідно, кг/с.

При швидкостях газу, що відповідає положенню точки C , у насадковій колоні настає режим *емульгування* – утворення газорідного пінного шару. Режим емульгування розвивається на ділянці CD у міру збільшення швидкості газу і накопичення рідини у вільному об'ємі насадки. В колонних апаратах, що працюють у режимі емульгування, навіть при порівняно невеликих швидкостях газу (0,3-0,5 м/с) зростає опір насадки і підсилюється поздовжнє перемішування рідини, що зменшує рушійну силу процесу масопередачі. Швидкість газу, при якій взаємодія потоків переходить у режим емульгування, звичайно вважають верхньою межею усталеної роботи колони. Хоча режим емульгування відповідає максимальній ефективності роботи насадкових колон, він є нестійким і тому робочу швидкість газу вибирають дещо меншою.

При збільшенні швидкості газу більше значення, що відповідає положенню т. D , у шарі насадки настає режим *захлинання і винесення* рідини потоком газу. Режим захлинання характеризується тим, що через високий напір потоку газу рідина практично припиняє рух донизу і у вигляді газорідної емульсії рухається вгору та виноситься із апарата. Робота колон в режимі захлинання практично не використовується.

Для зменшення ефекту поздовжнього перемішування рідини в насадкових колонах, що працюють у режимі емульгування, в апаратах створюють кілька секцій шляхом розміщення насадки на окремим решітках декількома шарами (рис. 4.2 в). Висоту газорідного шару емульсії в апараті регулюють за допомогою вентилів 10.

Хоча масообмінні насадкові апарати найбільше ефективно працюють у режимі емульгування, цей режим відноситься до нестійкого, і тому при розрахунках діаметра колони вибирають робочу швидкість газу [3, 11, 22, 27] у межах

$$w_p = (0,75-0,9) w_{np}, \quad (4.2)$$

де w_{np} – гранична швидкість газу, що відповідає режиму емульгування і знаходиться за такою формулою [4, 11]

$$\lg \left[\frac{w_{np}^2 \sigma_n \rho_y}{g \varepsilon^3 \rho_x} (\mu_x)^{0,16} \right] = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0,125}, \quad (4.3)$$

де w_{np} – гранична швидкість газу, при якій настає режим захлинання (інверсії) фаз; σ_n – питома поверхня насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ε – вільний об'єм насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$; ρ_y, ρ_x – густини газу і рідини відповідно, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ_x – в'язкість рідини, $\text{мПа} \cdot \text{с}$ (сПз); A – коефіцієнт, який обирається залежно від виду насадки і типу процесу, для насадки з кільця Рашига і спіралей стосовно абсорбції $A = 0,022$, для процесу ректифікації $A = -0,125$; L, G – масові витрати потоків рідини і газу відповідно, $\text{кг}/\text{с}$.

У роботах [4, 20, 36] представлена більш докладна характеристика гідродинамічних режимів і перехідних точок у насадкових колонах, що працюють у режимі нижче точки інверсії фаз. Режим, у якому звичайно експлуатуються насадкові колони, визначається по співвідношенню між фактичною швидкістю газу і швидкістю газу в точці інверсії фаз:

- для *плівкового режиму*, при якому рідина рухається від елемента до елемента насадки у вигляді плівки і крапель, а взаємодія між фазами відбувається на поверхні змочених елементів насадки, при цьому $w_z \leq 0,45w_{np}$;

- для *режиму підвисання*, спостережуваного при струминно-плівковому русі рідини, взаємодія між фазами відбувається на поверхні плівки і струменів у точках контакту рідини з окремими елементами насадки, при цьому $0,45w_{np} \leq w_z \leq 0,85w_{np}$;

- для *режиму емульгування* і турбулентного руху фаз, при якому рідина все в більшій кількості утримується висхідним потоком газу і взаємодія між фазами відбувається на поверхні турбулізованої плівки, $0,85w_{np} \leq w_z \leq w_{np}$.

Масообмін у насадкових колонах. Інтенсивність масообміну в насадкових колонах залежить від режиму руху потоків газу (пари) і рідини, фізико-хімічних і дифузійних властивостей взаємодіючих фаз, а також від характеристик і способу укладання насадок.

Коефіцієнт масовіддачі в газовій (паровій) фазі розраховують на основі експериментальних даних або на базі критеріальних рівнянь.

Для розрахунків коефіцієнтів масообміну у насадкових колонах використовують критеріальні рівняння, наведені в розділі 2.

Для *регулярно викладених насадок* використовують критеріальне рівняння (2.21), при цьому

$$Nu_{Dy} = 0,167 Re_y^{0,74} Pr_{Dy}^{0,33} (d_{екв} / h)^{0,47},$$

для *невпорядковано засипаних (навалюванням) насадок* застосовують критеріальне рівняння (2.22) [1, с. 495; 11, с.294]

$$Nu_{Dy} = 0,407 Re_y^{0,65} Pr_{Dy}^{0,33},$$

де Nu_{Dy} – число Нуссельта дифузійне для газової фази, $Nu_{Dy} = \beta_y d_{екв} / D_y$; Pr_{Dy} – число Прандтля дифузійне для газової фази, $Pr_{Dy} = \mu_z / \rho_z D_y$; D_y – коефіцієнт дифузії речовини, що поглинається, у газовій фазі, м²/с; $d_{екв}$, h – діаметр та висота елемента насадки.

При *роботі колонної апаратури в плівковому режимі* коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі розраховують за рівняння [14, с. 313]

$$Nu_{Dy} = 0,023 Re_y^{0,83} Pr_{Dy}^{0,44}. \quad (4.4)$$

На основі наведених рівнянь розраховують коефіцієнт масовіддачі речовини в газовій (паровій) фазі $\beta_y = Nu_{Dy} \cdot D_y / d_{екв}$,

де β_y – коефіцієнт масовіддачі поглиненої речовини у газовій (паровій) фазі, м/с.

Якщо коефіцієнт масовіддачі визначають у розмірності (кг/(м²·с)), то отриману величину потрібно домножити на густину газу (пари)

$$\beta_{ym} = \beta_y \cdot \rho_y. \quad (4.5)$$

Коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі рекомендовано [1, 3; 11] визначати за допомогою критеріального рівняння (2.25)

$$Nu_{Dx} = 0,0021 Re_x^{0,75} Pr_{Dx}^{0,5},$$

де Nu_{Dx} – число Нуссельта дифузійне для рідкої фази, $Nu_{Dx} = \beta_x \delta_{np} / D_x$; D_x – коефіцієнт дифузії ПР у рідкій фазі, м²/с; Re_x – число Рейнольдса для плівки рідини, $Re_x = 4L / S \mu_x \varphi$; Pr_{Dx} – число Прандтля дифузійне для рідини, $Pr_{Dx} = \mu_{ж} / \rho_{ж} D_x$; β_x – коефіцієнт масовіддачі ПР у рідкій фазі, м/с; δ_{np} – наведена товщина плівки, $\delta_{np} = \left(\mu_{ж}^2 / \rho_{ж}^2 g \right)^{0,333}$; S – площа поперечного перерізу апарата, м²; φ – коефіцієнт змочуваності насадки, що у розрахунках приймають $\varphi = 1,0$.

З цього рівняння визначають коефіцієнт масоотдачі в рідкій фазі

$$\beta_x = Nu_{Dx} \cdot D_x / \delta_{np},$$

де β_x – коефіцієнт масовіддачі ПР у рідкій фазі, м/с; δ_{np} – наведена товщина плівки рідини.

Якщо коефіцієнт масовіддачі визначають у розмірності (кг/(м²·с)), то отриману величину потрібно домножити на густину рідини

$$\beta_{xm} = \beta_x \cdot \rho_x. \quad (4.6)$$

За розрахованим значенням коефіцієнтів масовіддачі визначають коефіцієнт масопередачі для насадкового апарата, використовуючи рівняння (1.52) – (1.53).

4.1.2 Масообмінні колонні тарілчасті апарати

Досить широкого поширення в промисловості набули барботажні **масообмінні колони тарілчастого типу** з тарілками переливного типу і зі ступеневим контактом фаз. Звичайно масообмінний апарат являє собою циліндричну колону, по висоті якої на певній відстані установлені масообмінні контактні пристрої. Основними контактними елементами тарілчастих колон є різного типу тарілки. Найбільш часто використовують такі типи тарілок: ситчасті, ковпачкові, клапанні, жалюзійно-клапанні, струминні, ґратчасті та ін. [1, 3, 15, 20, 27, 39].

Вихідний потік газу (пари) надходить в апарат знизу, розподіляється по контактних елементах тарілки, барботує через шар рідини, при цьому відбувається міжфазна взаємодія потоків і перенесення речовини з газової фази в рідку. У тарілчастих абсорберах відбувається багатоступеневий контакт газової суміші і абсорбенту, у результаті якого досягається високий ступінь вилучення речовини (компонента газової суміші) рідким поглиначем – абсорбентом. Рідина звичайно подається в колону на верхню тарілку і перетікає по переливних пристроях на тарілки, що розміщені нижче.

У ректифікаційних колонах на тарілках відбувається багатоступеневий контакт парової і рідкої фаз, у результаті якого парова фаза конденсується в рідкій фазі на тарілці, за рахунок тепла конденсації з рідкої фази виділяється парова фаза нового складу, збагачена легкокиплячим компонентом, одночасно рідка фаза збагачується важколетучим компонентом і перетікає на нижчерозташовані тарілки.

На *рис. 4.4* показана будова тарілчастого абсорбера із **ситчастими тарілками переливного типу**.

Конструктивно ситчасті тарілки є найпростішими і являють собою диски або їх окремі частини – секції, виготовлені із тонколистового металу товщиною $\delta = 1\text{--}3$ мм і перфоровані отворами. Отвори на таріл-

ках можуть бути круглими діаметром $d_o = 2-8$ мм, просічними або просічно-втягнутими шириною 2-4 мм і довжиною 10-25 мм. Круглі отвори найчастіше розміщують у шаховому порядку з кроком $t = (2,0 - 5)d_o$. Робоча площа тарілки становить близько 80% загальної площі поперечного перерізу колони. Живий перетин тарілки – сумарна площа отворів на тарілці – звичайно складає 8-12% площі всієї тарілки, відповідно робоча швидкість газу (пари) в отворах тарілки в 8 – 12 разів вища швидкості газу у вільному перетині масообмінної колони.

Характеристики ситчастих тарілок подані в табл. Д.15 (див. додатки).

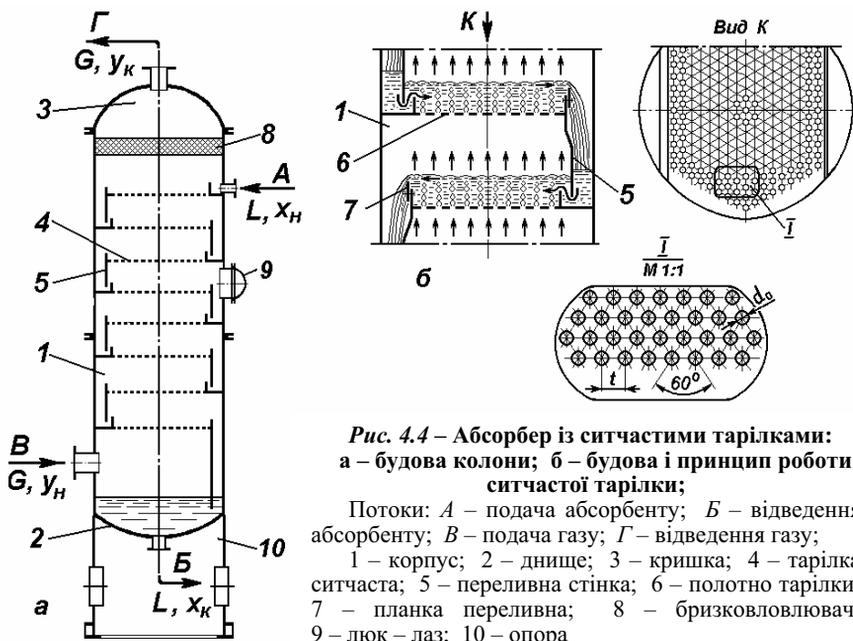


Рис. 4.4 – Абсорбер із ситчастими тарілками:
а – будова колони; б – будова і принцип роботи ситчастої тарілки;

Потоки: *A* – подача абсорбенту; *B* – відведення абсорбенту; *B* – подача газу; *Г* – відведення газу;

1 – корпус; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – тарілка ситчата; 5 – переливна стінка; 6 – полотно тарілки; 7 – планка переливна; 8 – бризковловлювач; 9 – люк – лаз; 10 – опора

На протилежних сторонах тарілки розміщені приймальна кишеня і переливний пристрій, по яких рідина з тарілок, що лежать вище, перетікає на тарілки, що лежать нижче. Площа, займана переливними пристроями, приблизно однакова і разом становить близько 20% загальної площі поперечного перерізу колони. За допомогою переливної планки, установленної з боку зливу, регулюється висота шару світлої рідини на тарілці, обираючи інтервали 20-50 мм.

Газ (пара) надходить під тарілку знизу з певною об'ємною витратою і барботує через шар світлої рідини на тарілці, у результаті на тарілці створюється відповідний *гідродинамічний режим барботажу*, що характеризує інтенсивність міжфазної взаємодії.

При поступовому підвищенні швидкості газу в колоні і проходженні його через отвори тарілки газ барботує у вигляді пухирців і струменів у

шар рідини, при цьому виникають послідовно струминний, пінний і інжекційний гідродинамічні режими.

Основними робочими режимами барботажу є струминний і пінний, за яких на тарілці утворюється шар високогазованої піни, в якому в основному і відбувається інтенсивний масообмін і перенесення речовини з газової фази в рідку. Інтенсивність масопереносу залежить від швидкості газу в отворах тарілочки, від діаметра пухирців, висоти шару рідини на тарілці, а також від властивостей взаємодіючих фаз.

Граничну швидкість потоку газу, що відповідає переходу в інжекційний режим роботи, в розрахунку на вільний перетин колони визначають за рівнянням

$$w_{np} = 0,05\sqrt{\rho_{жс} / \rho_{г}} . \quad (4.7)$$

Робочу швидкість газу приймають на 10 – 15 % меншою від граничної і для більшості апаратів, що працюють в інтервалі тисків 0,1 – 0,5 МПа, оптимальна робоча швидкість газу складає $w_{опт} = 0,5\text{--}1,2$ м/с.

Масообмінні апарати із ситчастими тарілками досить чутливі до зміни навантаження щодо газу (пари), тому такі тарілочки встановлюють у колонах з мало змінюваною витратою газу. При низьких навантаженнях по газу рідина провалюється через отвори на тарілочки, що лежать нижче, при високих навантаженнях відбувається підвищений бризковинос із тарілок. При подачі забрудненої рідини відбувається забивання отворів на тарілці.

Звичайно ситчасті тарілочки рекомендується встановлювати в колонах діаметром менш 2400 мм, тому що при більших діаметрах тарілок розподіл рідини на тарілці стає нерівномірним.

Широкого застосування в промисловості набули **масообмінні колони з ковпачковими тарілками** (див. *рис. 4.5*).

Основною складальною одиницею є вертикальний циліндричний корпус 1, що виготовляється суцільнозварним або зібраним з окремих царг. У корпусі на певній відстані одна від іншої встановлюють *багатоковпачкові тарілочки* 4 переливного типу, відстань між тарілками визначається залежно від технологічних параметрів роботи і діаметра колони. Люки-лази 5 для огляду і ремонту тарілок звичайно встановлюють при відстані між тарілками не менш ніж 500 мм, при цьому один люк може бути встановлений в розрахунку на обслуговування декількох тарілок.

Тарілочки являє собою круглий диск (для колон діаметром до 1 м), на якій у шаховому порядку укріплені парові патрубочки, закриті зверху капсульними або тунельними ковпачками.

Діагностика діаметром більше 1 м тарілочки збирають із окремих секцій, число яких залежить від діаметра колони, на секціях також встановлюють капсульні або тунельні ковпачки.

Базою тарілочки є металеве полотно 7 товщиною 2–5 мм, на якому в певному порядку встановлюють газові (парові) патрубочки 11. Парові патрубочки на тарілці розташовують переважно в шаховому порядку, діаметри парових патрубків змінюються в інтервалі 50, 70, 80 і 100 мм та їх вибирають за стандартом [20, 34, 39].

Над кожним патрубком закріплені капсульні ковпачки 10, розміри парових патрубків і ковпачків стандартизовані та вибираються залежно від діаметра колдони. Діаметри стандартних капсульних ковпачків залежать від діаметрів парових патрубків і відповідно дорівнюють 60, 80, 120 і 150 мм [ДЕРЖСТАНДАРТ 9634–81]. Відстані між краями ковпачків рекомендовано приймати рівними 50–60 мм, відповідно крок між центрами розташування ковпачків становить $t_s = (1,3–1,9) d_k$.

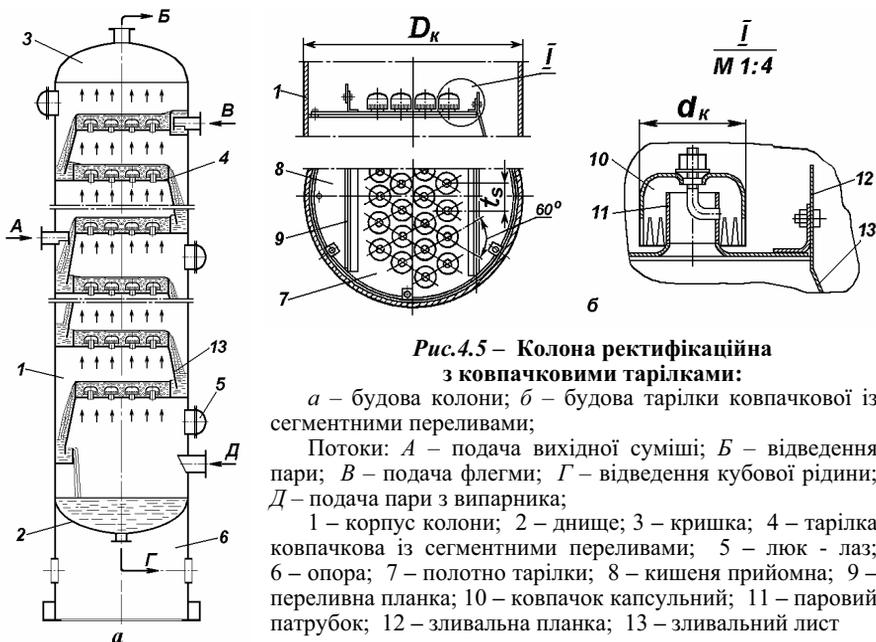


Рис. 4.5 – Колона ректифікаційна з ковпачковими тарілками:

a – будова колони; *б* – будова тарілки ковпачкової із сегментними переливами;

Потоки: *A* – подача вихідної суміші; *B* – відведення пари; *B* – подача флегми; Γ – відведення кубової рідини; *Д* – подача пари з випарника;

1 – корпус колони; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – тарілка ковпачкова із сегментними переливами; 5 – люк - лаз; 6 – опора; 7 – полотно тарілки; 8 – кишеня прийомна; 9 – переливна планка; 10 – ковпачок капсульний; 11 – паровий патрубок; 12 – зливальна планка; 13 – зливальний лист

Для ковпачкових тарілок живий перетин парових патрубків звичайно вибирають у межах 10-20 % від площі поперечного перерізу колони, площа поперечного перерізу ковпачка дорівнює подвоєній площі парового патрубка. Над паровими патрубками встановлюють індивідуально або групою капсульні ковпачки і закріплюють їх на відстані 5-10 мм від полотна тарілки. Нижня крайка капсульних ковпачків має прорізи трикутної, прямокутної або трапецієподібної форми висотою 20-30 мм. При роботі колони прорізи ковпачків повинні бути повністю занурені в рідину на глибину 10-20 мм нижче рівня рідини на тарілці, що забезпечує диспергування потоку газу і барботування його через шар рідини.

До тарілки кріпиться зливальний лист 13, занурений у шар рідини на нижчорозташованій тарілці та утворює на тарілці гідрозатвор, що перешкоджає проходу газу мимо газових патрубків.

На тарілці організована прийомна кишеня 8, в яку надходить рідина з вищерозміщеної тарілки, площа переливної кишені обмежена перели-

вною планкою 9. Із протилежної сторони тарілки встановлюють зливальну планку 12, висота якої регулюється залежно від рівня шару світлої рідини на тарілці.

Для колон діаметром меншим за 1 м звичайно встановлюють тарілки нерозбірного типу, для колон діаметром більшим 1,2 м тарілки звичайно збирають із окремих секцій, конструкція і число яких залежить від діаметра колони. Основні технічні характеристики і конструктивні розміри ковпачкових тарілок регламентовані ДЕРЖСТАНДАРТОМ і галузевими стандартами. Характеристики деяких типів ковпачкових тарілок подано в табл. Д.16 (див. додатки).

Гідродинамічні режими барботажу газу (пари) на ковпачкових тарілках приблизно такі ж, як і на ситчастих тарілках.

При малих швидкостях потік газу через парові патрубки надходить під ковпачки, через прорізи ковпачків газ диспергується на пухирці та струмені, барботує через шар рідини на тарілці, при цьому відбувається *пухирчастий режим барботажу*. При підвищенні швидкості газу в прорізах ковпачків виникають послідовно *струминний, пінний і інжекційний гідродинамічні режими барботажу*.

При струминному і пінному режимах барботажу на тарілці утворюється шар піни, у якому відбувається інтенсивний масоперенос речовини з газової фази в рідку. У нормальному режимі роботи ковпачкових тарілок звичайно висота шару піни, утвореної над верхнім зрізом ковпачків, становить 2-3 висоти шару світлої рідини на тарілці.

При подальшому підвищенні швидкості газу відбувається повне відкриття прорізів і виникає інжекційний режим роботи тарілки, струмені газу прориваються через шар рідини і піни, при цьому відбувається різке зниження інтенсивності взаємодії фаз на тарілці.

Таким чином, для оптимальної роботи ковпачкових тарілок необхідно забезпечити певну швидкість газу в прорізах ковпачків, яка звичайно становить 5-8 м/с.

У нафтопереробній промисловості для масообмінних колон діаметром більше 1400 мм використовують тарілки з тунельними ковпачками типу ТСТ, у яких для зменшення трудовитрат при складанні і ремонті використовують тунельні (жолобчасті) ковпачки шириною і висотою 80 мм і довжиною від 760 до 1800 мм. Тунельний ковпачок має знизу зубчасті закраїни, його виготовляють штампуванням, установлюють над групою парових патрубків або над плоским щілинним каналом. Основною перевагою тунельних ковпачків є їх невелике число, полегшений монтаж і можливість періодичної чистки.

У нафтопереробній промисловості широко використовують тарілки із S-подібних штампованих елементів, металоемність яких майже вдвічі менша, а продуктивність при однаковому діаметрі на 20 – 30 % більша, ніж у тарілок з капсульними ковпачками.

Основними перевагами масообмінних колон з ковпачковими тарілками є порівняно високий ККД у широкому діапазоні навантажень щодо газової (парової) фази (при відношенні максимального навантаження до

мінімального до 3), можливість роботи із забрудненими рідинами, порівняно невисокий гідравлічний опір колони (не більше 1 кПа).

Основними недоліками колон з ковпачковими тарілками є висока металоємність, більші трудовитрати при виготовленні, монтажі і ремонті тарілок, відносно високий гідравлічний опір.

Все більшого поширення в нафтопереробній промисловості набувають тарічасті **колони із клапанними тарілками** (див. рис. 4.6), основними перевагами яких є менша металоємність і вартість виготовлення (на 30-40% порівняно з ковпачковими тарілками), більш високий діапазон зміни навантажень щодо газової фази (майже в 4 разів більші відносно мінімального), висока ефективність масопереносу (ККД тарілок досягає 80–85 %) в широкому інтервалі навантажень, низький гідравлічний опір порівняно з ковпачковими тарілками.

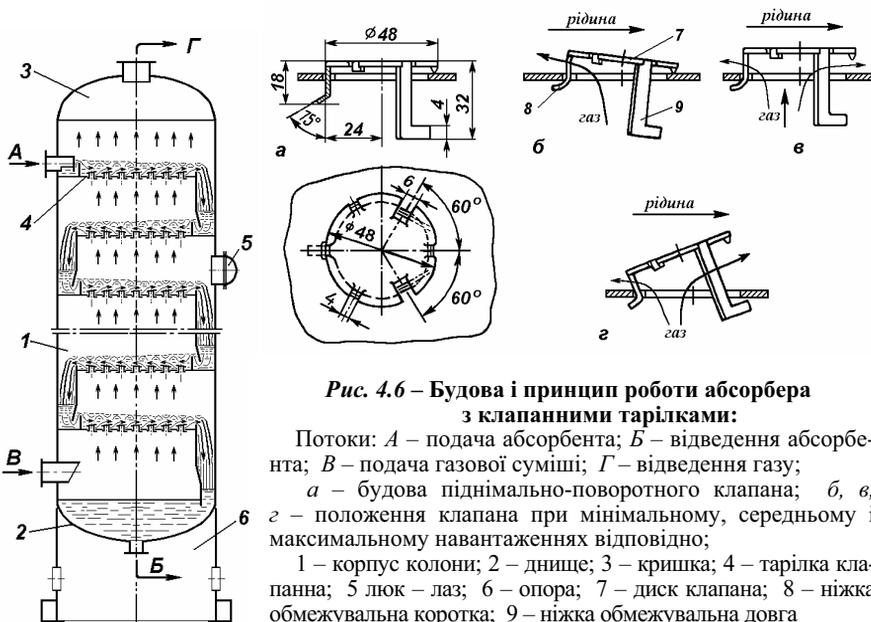


Рис. 4.6 – Будова і принцип роботи абсорбера з клапанними тарілками:

Потоки: *A* – подача абсорбента; *Б* – відведення абсорбента; *В* – подача газової суміші; *Г* – відведення газу;

a – будова піднімально-поворотного клапана; *б, в, г* – положення клапана при мінімальному, середньому і максимальному навантаженнях відповідно;

1 – корпус колони; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – тарілка клапанна; 5 люк – лаз; 6 – опора; 7 – диск клапана; 8 – ніжка обмежувальна коротка; 9 – ніжка обмежувальна довга

Будова масообмінної колони із клапанними тарілками принципово не відрізняється від будови колон із ситчастими і ковпачковими тарілками, головною їх відмінністю є пристрій контактного елемента - клапана, здатного саморегулювати прохідний перетин під впливом зміни навантаження колони щодо газової (парової) фази.

Клапанні однопотокові тарілки використовують в абсорбційних і ректифікаційних колонах діаметром від 1000 до 4000 мм, двопоточні клапанні тарілки використовують у колонах діаметром від 1400 до 8000 мм. Клапанні тарілки встановлюють у колонах на відстані від 450 до 900 мм. Клапанні тарілки виготовляють відповідно до стандарту (ГОСТ 16452 –79).

Основними робочими елементами клапанної тарілки є клапани різних конструкцій.

Найбільш часто на полотні тарілки встановлюють поворотні клапани прямокутної форми, піднімальні клапани круглої форми та підйомно-поворотні клапани круглої і прямокутної форм. Клапанні тарілки мають переливні пристрої такого ж типу, як у ковпачкових або ситчастих тарілок.

На стандартних клапанних тарілках встановлюють клапани у формі круглого плоского або опуклого диска діаметром 50 і 80 мм масою 30 і 50 г відповідно. Клапани розміщують на тарілках в шаховому або коридорному порядку із кроком від 2 до 4 діаметрів отворів, над якими розміщені клапани. Клапани діаметром 50 мм у вигляді дисків встановлюють на полотні тарілки із проміжком 1 – 1,5 мм над отворами діаметром 40 мм, це полегшує відрив клапана від поверхні тарілки при подачі газу і пуску колони. У неробочому стані під дією власної маси клапан закриває отвір на тарілці, при подачі газу клапан піднімається або піднімається і повертається на деякий кут, висота підйому клапана залежить від витрати газу. При максимальному навантаженні клапан займає граничне верхнє положення, максимальна висота підйому клапанів становить 6,5 – 8 мм. Технічні характеристики і розміри клапанних тарілок регламентовані ОСТ 26-02-1401-76 і ОСТ 26-02-1402-76.

На *рис. 4.6 а - г* показані положення роботи підйомно-поворотного клапана круглої форми.

Диск клапана має знизу три обмежувальні ніжки: одну коротку і дві довгі, розташовані під кутом 120° , відповідно центр ваги клапана зміщений до довгих ніжок. Під дією напору газу клапан має можливість підніматися на певну висоту, при цьому висота підйому встановлюється автоматично пропорційно об'ємній витраті газу (пари). Максимальний підйом клапана обмежений за допомогою різних пристроїв.

При малих навантаженнях щодо газу клапан повертається і піднімається до упору з боку короткої ніжки, при високих навантаженнях щодо газу клапан піднімається повністю до упору, залишаючись нахиленим під кутом $12-15^{\circ}$ убік довгих ніжок. У процесі роботи клапан може нахилитися в різні сторони, змінюючи локальний напрямок потоку газу.

Різновидом контактних пристроїв є ситчасто-клапанні контактні елементи, що дозволяють підвищити ефективність роботи тарілки при низьких і високих продуктивностях колони щодо газової фази.

Клапанні тарілки широко використовують в абсорбційно-відпарних і десорбційних колонах. Основними недоліками клапанних тарілок є можливість перекосу і заклинювання клапанів, що знижує ефективність їх роботи і вимагає періодичного огляду і ремонту.

Серед контактних елементів інших типів, встановлюваних у колонних масообмінних апаратах, варто назвати жалюзійні, жалюзійно-клапанні, струминні тарілки, що працюють у режимі барботажу.

У міру збільшення навантаження за газом і збільшення швидкості газу в живому перетині розвивається поверхня контакту фаз за рахунок

диспергування потоків газу і рідини, при цьому режим барботажу переходить у струминний і інжекційний.

Відносна вартість тарілок із ситчастими, клапанними, жалюзійно-клапанними і струминними контактними елементами і їх модифікації-ми приблизно на 40-50 % нижча, ніж ковпачкових тарілок однакового діаметра [27, с. 96].

4.2 Особливості будови і роботи ректифікаційних колон

Ректифікаційні колони, як різновид масообмінної апаратури, застосовують для розділення однорідних рідких сумішей на окремі компоненти. У процесі протитечійної взаємодії парової і рідкої фаз на контактних пристроях відбувається збагачення (зміцнення) парової фази низькокиплячим компонентом (НКК) і відповідно збагачення рідкої фази висококиплячим компонентом (ВКК).

При абсорбції з газової звичайно неконденсованої фази поглинається речовина, (ПР) у вигляді переважно неконденсованої (у деяких випадках конденсованої) фази, яка в основному фізично розчиняється в рідині – абсорбенті, при цьому концентрація ПР у газовій фазі по висоті колони поступово знижується від заданої початкової до кінцевої.

Процес масообміну при ректифікації на контактних пристроях заснований на фазових переходах випаровуванні - конденсації в системі, що складається з двох конденсованих фаз, при цьому напрямок процесу фазового переходу повністю визначається локальними значеннями температур, за яких відбувається процес. Незначне локальне підвищення температури викликає випаровування НКК, локальне зниження температури викликає конденсацію ВКК. По висоті ректифікаційної колони безперервної дії в паровій фазі знизу вгору відбувається підвищення концентрації НКК (мінімальна внизу і максимальна вгорі) та відповідно зниження концентрації ВКК (максимальна внизу і мінімальна вгорі).

Отже, першою відмінністю процесу ректифікації від процесу абсорбції є природа взаємодіючих фаз: при абсорбції несуча газова фаза в умовах роботи колони є неконденсованою, у той час як при ректифікації двокомпонентна парова фаза є повністю конденсованою.

Другою, досить важливою відмінністю процесів абсорбції і ректифікації, є різний механізм взаємодії газової (парової) фази з рідиною. При абсорбції компонент, що вилучається, фізично розчиняється в рідині – абсорбенті, при ректифікації на тарілках відбуваються процеси міжфазових переходів компонентів (конденсації – випаровування).

Третьою істотною відмінністю процесів абсорбції і ректифікації є те, що при ректифікації в колонному апараті в значно більшому діапазоні змінюються температури від максимальної в нижній частині колони до мінімальної у верхній частині колони.

Отже, ректифікація, порівняно з абсорбцією, у значно більшій мірі є тепломасообмінним процесом, що протікає в неізотермічних умовах.

Ці відмінності певною мірою відбиваються на конструктивних особливостях ректифікаційних колон.

Гідродинамічні принципи роботи контактних пристроїв абсорбційних і ректифікаційних колон практично мало відрізняються між собою, якщо не враховувати різний механізм фізичної взаємодії фаз.

За організаційно-технічною структурою виробництва ректифікаційні колони бувають періодичної і безперервної дії.

Звичайно в нижній частині колони періодичної дії розміщують кубову частину з вбудованими теплообмінними пристроями.

Колона безперервної дії для поділу бінарної суміші звичайно складається із двох частин: нижньої – відгінної (вичерпної) частини і верхньої – концентраційної (зміцнювальної) частини.

Початкова суміш подається в середню частину колони між нижньою і верхньою частинами. Часто діаметр нижньої частини колони буває більшим від діаметра верхньої частини внаслідок більшої об'ємної витрати пари і більшої кількості стікаючої рідини в нижній частині колони.

4.3 Масопередача в тарілчастих масообмінних апаратах

У тарілчастих абсорберах масопередача між газовою і рідкою фазою протікає на контактних елементах – тарілках барботажного типу. Швидкість масопередачі в цілому залежить від швидкості окремих стадій процесу, та в основному від стадії, що протікає з меншою інтенсивністю.

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі залежить від багатьох факторів, у першу чергу від швидкості газу в апараті (швидкості газу в отворах контактних пристроїв), від рівня шару рідини на тарілці, від щільності зрошення, від режиму взаємодії фаз та ін.

Установлено, що коефіцієнт масовіддачі на всіх типах тарілок (ситчастих, ковпачкових і клапанних) зростає зі збільшенням швидкості газу у вільному перетині колони, зі збільшенням висоти переливу (глибини зони контакту), зі збільшенням щільності зрошення, при цьому висота переливу найбільшою мірою впливає на величину коефіцієнта масовіддачі [33].

Як відзначалося раніше, швидкість масовіддачі в процесах абсорбції в першу чергу залежить від розчинності газу в рідині, а потім уже від гідродинамічних умов протікання процесу.

Для добре розчинних газів основний опір масообміну зосереджено в газовій фазі, при цьому коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі в багато разів більший порівняно з коефіцієнтом масовіддачі в газовій фазі і, отже, коефіцієнт масопередачі для процесу в цілому визначається величиною коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі, тобто $K_y \approx \beta_y$.

Для важко розчинних газів опір масообміну зосереджений у рідкій фазі і швидкість масопередачі в цілому визначається величиною коефіцієнта масовіддачі саме в рідкій фазі, тобто $K_x \approx \beta_x$.

У загальному випадку швидкості масовіддачі в окремих фазах розраховують на основі емпіричних критеріальних рівнянь, отриманих у результаті обробки експериментальних даних для конкретних систем газ - абсорбент у конкретних умовах процесу, що враховують фізичні властивості фаз і речовин, гідродинаміку процесу, геометричні розміри контактних елементів і інші фактори.

При розрахунку коефіцієнта масовіддачі в газовій (паровій) фазі для тарілчастих колон рекомендують [14, с.314] використовувати наступні критеріальні рівняння:

- для ковпачкових тарілок

$$Nu_{Dy} = 0,265 Re_y^{1,03} Pr_{Dy}^{0,5} / We^{0,32}, \quad (4.8)$$

- для ситчастих тарілок

$$Nu_{Dy} = 2,5 Re_y^{0,72} Pr_{Dy}^{0,5} / We^{0,25}, \quad (4.9)$$

де We – число (критерій) Вебера, $We = \sigma_x / \rho_x h^2 g$; σ_x – поверхневий натяг рідини; h – висота шару рідини на тарілці.

Численні дослідження показали, що коефіцієнт масовіддачі помітно зростає зі збільшенням швидкості газу, при цьому темп зростання міняється залежно від гідродинамічного режиму руху газу. Крім того, швидкість процесу масообміну залежить від висоти шару рідини, пов'язаною зі щільністю зрошення, що впливає на опір тарілки.

У зв'язку з недостатньо дослідженими та узагальненими даними щодо використання критеріальних рівнянь при розрахунках коефіцієнтів масовіддачі на тарілках, число контактних елементів масообмінних апаратів (абсорберів і ректифікаційних колон) переважно визначають через числа одиниць переносу для апарата в цілому.

4.4 Конструктивні розрахунки масообмінних колон

Метою конструктивних розрахунків колонних апаратів є визначення їх діаметра залежно від технологічного призначення, продуктивності, типу контактних пристроїв, а також визначення робочої висоти апарата, зайнятої контактними пристроями.

Розрахунок діаметра колони. Діаметр масообмінної колони визначають на основі рівняння об'ємної витрати газу (пари) при робочих умовах (тиску і середній температурі) в апараті, при цьому

$$V_{zc} = 0,785 D_a^2 w_{zp}, \quad (4.10)$$

де V_{zc} – об'ємна витрата газу (пари), м³/с; w_{zp} – робоча швидкість газу (пари) у вільному перетині апарата, м/с.

Об'ємну витрату газу (пари) визначають на основі об'єднаного газового закону (Бойля – Маріотта і Гей – Люссака), при цьому

$$V_{zc} = V_o \frac{P_o \cdot T_1}{P_1 \cdot T_o} = V_o \frac{(273 + t_1) P_o}{273 P_1}, \quad (4.11)$$

де P_o і P_1 – тиск при нормальних ($t_o = 0^\circ\text{C}$, $P_o = 760$ мм рт. ст. = 1,013 бар) і робочих умовах відповідно, бар, (Па, атм); V_o , V_{zc} – об'ємна витрата газу при нормальних і робочих умовах відповідно, м³/с; T_o , T_1 – абсолютна температура газу при нормальних і робочих умовах відповідно, К.

При розрахунку діаметра ректифікаційної колони об'ємну витрату пари визначають за залежністю

$$V_n = G_o (1 + R) / \rho_n, \quad (4.12)$$

де V_n – об'ємна витрата пари у верхній частині колони, м³/с; G_o – масова витрата дистилата, кг/с; R – флегмове число; ρ_n – середня густина пари, що піднімається в колоні, кг/м³.

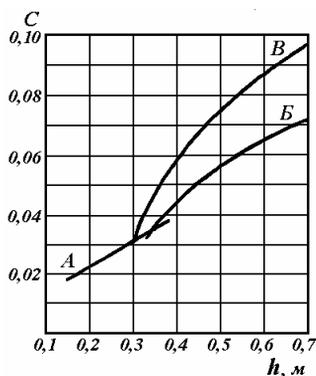
При розрахунку діаметра насадкової колони граничну швидкість газу (пари) звичайно визначають за рівнянням Кафарова [4], робочу швидкість приймають у межах $w_p = (0,85 - 0,9)w_{np}$.

Розрахунок робочої швидкості газу в тарілчастих колонах проводять із урахуванням обраного типу контактної пристрою, режиму його роботи та відстані між тарілками.

Для розрахунку граничної швидкості газу (пари) у тарілчастих колонах хімічних виробництв рекомендують [3, 11, 22] використовувати формулу

$$w_{np} = C_o \sqrt{\rho_x / \rho_y}, \quad (4.13)$$

де ρ_x, ρ_y – густина рідини та газу, відповідно; C – коефіцієнт, що залежить від типу тарілок і відстані між ними.



На рис.4.7 представлені графіки зміни коефіцієнта C для колон, що працюють під атмосферним тиском.

Рис. 4.7 – Значення коефіцієнта C залежно від відстані між тарілками:

A, B – ковпачкові тарілки з круглими ковпачками; *B* – ситчасті тарілки

Для визначення оптимальної швидкості газу (пари) в тарілчастих колонах газо - нафтопереробних виробництв запропоновано багато емпіричних формул [15, 20, 27], серед них найбільшого поширення набула формула

$$w_{np} = 0,847 \cdot 10^{-4} C \sqrt{(\rho_{жс} - \rho_g) / \rho_g}, \quad (4.14)$$

де w_{np} – гранична швидкість газу, м/с; C – коефіцієнт, що залежить від типу тарілок і відстані між ними, а також від поверхневого натягу рідини.

Робочу швидкість газу в масообмінній тарілчастій колоні звичайно приймають в інтервалі $w_p = (0,8 - 0,9)w_{np}$.

В книгах [20, 27] подані графіки для визначення значень коефіцієнта C залежно від типу тарілки та відстані між ними (див. рис. 4.8).

На базі рівняння (4.10) знаходять розрахунковий діаметр колони

$$D_a = \sqrt{V_{гс} / 0,785 \cdot w_{гп}}. \quad (4.15)$$

Розрахований діаметр колони округляють до стандартного діаметра циліндричних обичайок та уточнюють розрахунком робочу швидкість газу (пари) в апараті.

Нормалізований ряд діаметрів колон (в м) такий: а) в хімічній промисловості – 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,2; 2,6; 3,0; б) в нафтопереробній промисловості – 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0; 3,2; 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,4; 7,0; 8,0; 9,0 м.

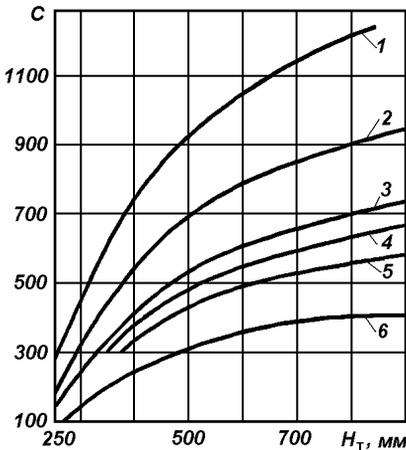


Рис.4.8 – Графік для визначення коефіцієнта C при розрахунку швидкості газу та пари в колонних апаратах:

1 – крива нормальних робочих навантажень для ситчастих, каскадних, клапанних і решітчастих тарілок; 2 – крива нормальних робочих навантажень для ковпачкових тарілок; 3 – для вакуумних колон, що працюють без введення водяної пари; 4 – для десорберів абсорбційних установок і вакуумних колон з введенням водяної пари; 5 – для абсорберів; 6 – для колон, у яких при високих температурах може мати місце спінювання продуктів, а також для високотемпературних рідин

Якщо діаметр колони $D_a \leq 0,8$ м, то відстань між тарілками вибирають $H_{mm} = 0,3-0,4$ м; якщо $0,8 < D_a < 1,5$ м, то $H_{mm} = 0,34 D_a^{0,57}$ м. Крім того, при виборі відстані між тарілками необхідно враховувати можливість спінювання рідини та бризковинос із тарілок.

Якщо є необхідність робити огляд, чищення та ремонт тарілок, то при $D_a > 1,5$ м варто приймати $H_{mm} \geq 0,6$ м.

Розрахунок висоти насадкової колони. Розрахункову поверхню насадки в масообмінній колоні визначають на базі основного рівняння масопередачі, при цьому

$$F_p = M / K_y \Delta y_{cp} = 0,785 D_a^2 \sigma H_p, \quad (4.16)$$

де D_a – діаметр масообмінної колони; σ – питома поверхня шару насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; H_p – розрахункова висота шару насадки, м.

Розв'язавши рівняння (4.16) щодо висоти шару насадки, знайшли

$$H_p = \frac{M}{0,785 D_a^2 \sigma K_y \Delta y_{cp}}. \quad (4.17)$$

Рівняння (4.17) звичайно використовують у такому вигляді

$$H_p = \frac{G(y_n - y_k)}{0,785 D_a^2 \sigma K_y \Delta y_{cp}} = \frac{G}{K_y \sigma S} \cdot \frac{(y_n - y_k)}{\Delta y_{cp}} = h_{oy} N_{oy}, \quad (4.18)$$

де S – площа поперечного перерізу абсорбера, м^2 ; K_y – коефіцієнт масопередачі в газовій фазі, $\text{м}/\text{с}$; h_{oy} – висота шару насадки, еквівалентна одиниці переносу речовини в газовій фазі, при цьому $h_{oy} = G / K_y \sigma S$; N_{oy} – число одиниць переносу речовини в газовій фазі для абсорбера.

Висоту шару насадки також визначають з допомогою рівняння ВЕОП.

Критеріальне рівняння (2.22) було приведене до формули, що дозволяє безпосередньо розрахувати висоту шару насадки, еквівалентну одиниці переносу речовини в газовій фазі, при цьому отримали [11, 36]:

- для неупорядковано засипаних насадок

$$h_{oy} = 0,615d_{экв} Re_y^{0,345} Pr_{Dy}^{0,67}, \quad (4.19)$$

- для регулярних насадок

$$h_{oy} = 1,5d_{экв} Re_y^{0,26} Pr_{Dy}^{0,66} (l/d_{экв})^{0,47}. \quad (4.20)$$

Аналогічним методом, на основі критеріального рівняння (2.25) отримана формула для розрахунку висоти шару насадки, еквівалентної одиниці переносу речовини в рідкій фазі, що має вигляд

$$h_{ox} = 119\delta_{np} Re_x^{0,25} Pr_{Dx}^{0,5}, \quad (4.21)$$

де δ_{np} – наведена товщина плівки рідини; Re_x, Pr_{Dx} – числа Рейнольдса та Прандтля для рідкої фази відповідно.

Розрахункову висоту шару насадки в апараті звичайно визначають за формулами [3, 10, 11, 14]:

$$H_n = h_{oy} \cdot N_{oy} = h_{ox} \cdot N_{ox}, \quad (4.22)$$

де h_{oy}, h_{ox} – висоти шару насадки для одиниці переносу речовини в газовій та рідкій фазі відповідно; N_{oy}, N_{ox} – число одиниць переносу для газової та рідкої фази відповідно.

Потрібно відзначити, що висоти шару насадки для одиниць переносу в фазах досить помітно відрізняються, що порушує умову рівняння (4.22). Тому запропоновано [13] враховувати положення робочої і рівноважної ліній процесу через коефіцієнти розподілу речовини у фазах.

Як відзначалося раніше, коефіцієнт масопередачі у фазах може бути виражений через окремі коефіцієнти масовіддачі та коефіцієнт розподілення речовини в фазах (див. рівняння (1.52 – 1.53)). Якщо виразити коефіцієнти масовіддачі в фазах через відповідну висоту шару насадки в фазах і підставити їх в формулу (1.52), то можна отримати рівняння, що враховує швидкість процесу масопередачі через висоту еквівалентну одиниці переносу речовини в обох фазах, при цьому одержали [3]

$$h = h_{oy} + \frac{m}{l} h_{ox}, \quad (4.23)$$

де m, l – коефіцієнти розподілу речовини в фазах для робочої і рівноважної ліній процесу відповідно.

З врахуванням залежності (4.23) розрахункова поверхня шару насадки для масообмінної колони дорівнює

$$H_n = h \cdot N_{oy}. \quad (4.24)$$

Фактичну поверхню насадки в апараті приймають на 15-25 % більше розрахованої [3, 10, 11], відповідно більшою є і висота шару насадки.

Якщо відношення загальної висоти шару насадки до діаметра колони $H_n / D_a > 6$, то в цьому випадку насадку рекомендовано завантажувати у колону на опорні решітки окремими шарами, установлюючи під решіткою перерозподільні тарілки та конуси, що відводять рідину від стінок колони до її центру..

Повна висота *насадкової колони* включає як робочу висоту шару насадки, так і висоту, що враховує необхідність виділення додаткових об'ємів (для сепараційних просторів, установки додаткових пристроїв –

розподільників рідини, конусів, що відводять рідину, перерозподільних тарілок, виділення об'єму в нижній кубовій частині для тимчасового зберігання невеликого запасу рідини, люків для огляду, ремонту, завантаження та вивантаження насадки та ін.).

Приклад 4.1. В насадковому абсорбтері під тиском $P = 0,125$ МПа із газоповітряної суміші поглинається водою діоксид сірки. Об'ємна витрата газу складає $V_{zco} = 7200$ м³/год, температура газової суміші $t_{zn} = 22^\circ\text{C}$, початкова концентрація діоксиду сірки в газовій суміші складає $y_{nv} = 6,3$ % об'єм., степінь вилучення діоксиду сірки складає $C_n = 95$ %, кінцева концентрація діоксиду сірки у воді дорівнює 90 % від рівноважної.

Визначити діаметр абсорбера та висоту шару насадки за умови, що абсорбер заповнений насадкою із кільцець Рашига розміром 50x50x5 мм та працює в плівковому режимі.

Розв'язання.

1. Визначимо фізико-хімічні властивості взаємодіючих при абсорбції фаз, при цьому знайдено: густина абсорбенту – води $\rho_x = 998$ кг/м³ [див. додатки, табл. Д.8]; вязкість води $\mu_x = 0,958$ мПа·с (табл. Д.9).

Середня густина газової суміші за нормальних умов дорівнює

$$\rho_{oc} = \rho_{dc} \cdot y_{dc} + \rho_n(1 - y_{dc}) = 2,93 \cdot 0,063 + 1,293(1 - 0,063) = 1,396 \text{ кг/м}^3,$$

густина газової суміші за робочих умов

$$\rho_y = \rho_{oc} \frac{T_0 P}{(T_0 + t) p_0} = 1,396 \frac{273 \cdot 1,25}{(273 + 22) \cdot 1,033} = 1,563 \text{ кг/м}^3,$$

де ρ_{dc} , ρ_n – густина діоксиду сірки і повітря за нормальних умов відповідно, $\rho_n = 1,293$ кг/м³, $\rho_{dc} = 2,93$ кг/м³ (див. додатки, табл. Д.5).

2. Визначимо масову витрату інертних газів на вході в абсорбер, при цьому

$$G_{in} = V_{zco} \cdot \rho_n(1 - y_{nv}) = 7200 \cdot 1,293(1 - 0,063) = 8723 \text{ кг/год} = 2,423 \text{ кг/с}.$$

Визначимо кількість поглиненого діоксиду сірки в процесі абсорбції

$$\Delta M_{dc} = V_{zco} y_{nv} \rho_{dc} C_n = 7200 \cdot 0,063 \cdot 2,93 \cdot 0,95 = 1262,6 \text{ кг/год} = 0,3507 \text{ кг/с},$$

де ρ_{dc} – густина діоксиду сірки за нормальних умов, кг/м³.

3. Визначимо за формулою (4.11) об'ємну витрату газової суміші в робочих умовах процесу, при цьому знайшли

$$V_{zc} = V_{zco} \frac{(273 + t_1) P_o}{273 P_1} = \frac{7200 (273 + 22) \cdot 1,033}{3600 \cdot 273 \cdot 1,25} = 1,786 \text{ м}^3/\text{с}$$

4. Визначимо початкову концентрацію діоксиду сірки в газовій суміші:

- через відносну мольну концентрацію

$$Y_n = \frac{y_{nv}}{1 - y_{nv}} = \frac{0,063}{1 - 0,063} = 0,06723 \text{ кмоль SO}_2/\text{кмоль повітря};$$

- через відносну масову концентрацію

$$y_n = Y_n \frac{M_{SO_2}}{M_{нов}} = 0,06723 \frac{64}{29} = 0,1484 \text{ кг SO}_2/\text{кг повітря},$$

де M_{SO_2} , $M_{нов}$ – мольна маса діоксиду сірки і повітря відповідно.

5. Визначимо кінцеву концентрацію діоксиду сірки в газовій суміші на виході із абсорбера за рівнянням (2.36), при цьому отримали

$$Y_{\kappa} = (1 - C_n) Y_n = (1 - 0,95) \cdot 0,06723 = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль SO}_2/\text{кмоль повітря};$$

$$y_{\kappa} = Y_{\kappa} \frac{M_{SO_2}}{M_{нов}} = 3,36 \cdot 10^{-3} \frac{64}{29} = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ кг SO}_2/\text{кг повітря}.$$

6. Визначимо положення робочої і рівноважної лінії процесу абсорбції відповідно до умов задачі, при цьому коефіцієнт Генрі при поглинанні діоксиду сірки водою при температурі 22 °С дорівнює $\varphi = 38 \text{ бар} = 27,93 \cdot 10^3 \text{ мм рт. ст.}$ (див. додатки, табл. Д.6).

Зважаючи, що кінцева концентрація поглиненої речовини у воді невисока, в розрахунках не будемо враховувати теплоту розчинення, тобто процес абсорбції приймемо ізотермічним, при цьому рівняння рівноважної лінії процесу має вигляд

$$Y^* = \frac{\varphi X_p}{\Pi} = \frac{27930}{950} X_p = 29,4 X_p \quad (4.25)$$

де X_p – поточна рівноважна концентрація діоксиду сірки у воді, кмоль $\text{SO}_2/\text{кмоль H}_2\text{O}$; Π – загальний тиск в абсорбційній колоні, мм рт. ст., $\Pi = 1,25 \cdot 760 = 950 \text{ мм рт. ст.}$

Отже залежність (4.25) є рівнянням рівноважної лінії процесу абсорбції діоксиду сірки водою для заданих умов процесу.

7. З допомогою рівняння (4.25) знаходимо рівноважну концентрацію діоксиду сірки у воді на виході із абсорбера (кмоль $\text{SO}_2/\text{кмоль H}_2\text{O}$)

$$X_{кр} = \frac{Y_n^*}{29,4} = \frac{0,06723}{29,4} = 2,286 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль } \text{SO}_2/\text{кмоль H}_2\text{O}$$

Масова рівноважна концентрація діоксиду сірки у воді дорівнює

$$x_{кр} = \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} X_{кр} = \frac{64}{18} \cdot 2,286 \cdot 10^{-3} = 8,13 \cdot 10^{-3} \text{ кг } \text{SO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$$

Робоча кінцева концентрація діоксиду сірки у абсорбенті дорівнює

- мольна концентрація

$$X_k = 0,9 X_{кр} = 0,9 \cdot 2,286 \cdot 10^{-3} = 2,057 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль } \text{SO}_2/\text{кмоль H}_2\text{O}$$

- масова концентрація

$$x_k = 0,9 x_{кр} = 0,9 \cdot 0,00813 = 0,007317 \text{ кг } \text{SO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$$

Рівноважна мольна концентрація діоксиду сірки у газовій суміші на вході газу в абсорбер

$$Y_{np}^* = 29,4 X_k = 29,4 \cdot 2,057 \cdot 10^{-3} = 0,06047 \text{ кмоль } \text{SO}_2/\text{кмоль повітря}$$

- рівноважна відносна масова концентрація (кг $\text{SO}_2/\text{кг повітря}$)

$$y_{np}^* = Y_{np}^* \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{пов}}} = 0,06047 \frac{64}{29} = 0,1334$$

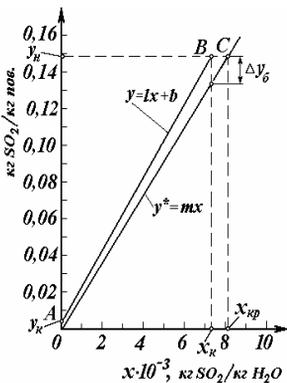


Рис. 4.9 – Робоча і рівноважна лінії процесу абсорбції діоксиду сірки

8. На рис. 4.9 побудовані рівноважна і робоча лінії процесу абсорбції діоксиду сірки водою відповідно з умовами задачі.

Визначимо середню рушійну силу процесу абсорбції в газовій фазі, при цьому

$$\Delta y_{cp} = (\Delta y_n - \Delta y_k) / [\ln(\Delta y_n / \Delta y_k)],$$

де Δy_n , Δy_k – рушійна сила процесу на вході і виході газової суміші відповідно, кг $\text{SO}_2/\text{кг повітря}$.

Рушійна сила процесу на вході газової суміші

$$\Delta y_n = y_n - y_{np} = 0,1484 - 0,1334 = 0,015;$$

рушійна сила процесу на виході газової суміші

$$\Delta y_k = y_k - y_{кр} = 0,00742 - 0 = 0,00742;$$

середня рушійна сила процесу дорівнює

$$\Delta y_{cp} = (0,015 - 0,00742) / \ln(0,015/0,00742) = 0,0248.$$

9. Мінімальна витрата води для даного процесу абсорбції дорівнює

$$L_{\min} = \frac{\Delta M}{x_{кр}} = \frac{1262,6}{0,00813} = 155301 \text{ кг/год} = 43,14 \text{ кг/с.}$$

Загальна (робоча) масова витрата абсорбенту (води) дорівнює

$$L_p = \Delta M / x_k = 1262,6 / 0,007317 = 172557 \text{ кг/год} = 47,93 \text{ кг/с.}$$

Питома робоча витрата абсорбенту в процесі абсорбції дорівнює

$$l = \frac{L_p}{G_{in}} = \frac{47,93}{2,423} = 19,782 \text{ кг H}_2\text{O/кг повітря.}$$

10. Визначимо граничну швидкість газової суміші для насадкової колони, що працює в режимі інверсії фаз, при цьому використаємо формулу (4.3)

$$\lg \left[\frac{w_{zp}^2 \sigma_n \rho_y}{g \varepsilon^3 \rho_x} (\mu_x)^{0,16} \right] = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0,125},$$

де σ_n – питома поверхня насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ε – вільний об'єм насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$; ρ_y, ρ_x – густина газу і рідини відповідно, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ_x – в'язкість рідини, $\text{мПа}\cdot\text{с}$ (СП); A – коефіцієнт, який обирається залежно від виду насадки і типу процесу, для насадки з кілець Рашига щодо абсорбції $A = 0,022$; L, G – масові витрати потоків рідини і інертного газу (повітря) відповідно, $\text{кг}/\text{с}$.

В даному випадку для керамічних кілець Рашига з розмірами $50 \times 50 \times 5$ мм питома поверхня насадки $\sigma_n = 87,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, вільний об'єм насадки $\varepsilon = 0,785$, еквівалентний діаметр кілець $d_{екв} = 0,035 \text{ м}$ [11].

Фізико-хімічні властивості фаз такі: густина абсорбенту – води $\rho_x = 998 \text{ кг}/\text{м}^3$; в'язкість води $\mu_x = 0,958 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; середня густина газової суміші за робочих умов процесу $\rho_y = 1,563 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Підставивши всі величини у рівняння (4.3), отримали

$$\lg \left[\frac{w_{zp}^2 \cdot 87,5 \cdot 1,563 \cdot 0,958^{0,16}}{9,81 \cdot 0,785^3 \cdot 998} \right] = 0,022 - 1,75 \left(\frac{47,93}{2,423} \right)^{0,25} \left(\frac{1,563}{998} \right)^{0,125},$$

$$\lg(0,02868w_{zp}^2) = -1,624; \quad w_{zp}^2 = 0,02376 / 0,02868 = 0,828; \quad w_{zp} = 0,91 \text{ м/с.}$$

Робоча швидкість газу в насадковій колоні $w_p = 0,85 \cdot 0,91 = 0,7737 \text{ м/с}$.

11. Визначимо діаметр насадкового абсорбера за формулою (4.15)

$$D_a = \sqrt{V_{zc} / 0,785 \cdot w_{zp}} = \sqrt{1,786 / 0,785 \cdot 0,7737} = 1,7148 \text{ м.}$$

Відповідно до ряду діаметрів стандартних колон приймаємо $D_a = 1800 \text{ мм}$.

Фактична швидкість газового середовища в колоні дорівнює

$$w_z = V_z / 0,785 D_a^2 = 1,786 / 0,785 \cdot 1,8^2 = 0,702 \text{ м/с.}$$

12. Розрахуємо об'ємну щільність зрошення насадки водою, при цьому

$$U = L_p / (\rho_x S) = 47,93 / (998 \cdot 0,785 \cdot 1,8^2) = 18,88 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 67,977 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{год}).$$

Оптимальна щільність зрошення насадки дорівнює

$$U_{omm} = b \sigma_n = 0,158 \cdot 87,5 = 13,825 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{год}).$$

Фактична щільність зрошення насадки дорівнює

$$\psi = \frac{U}{U_{omm}} = \frac{67,977}{13,825} = 4,917 > 1, \text{ що забезпечує добру змочуваність насадки.}$$

13. Визначимо висоту шару насадки, еквівалентну одиниці переносу речовини в газовій фазі, за формулою (4.19)

$$h_{oy} = 0,615 d_{екв} Re_y^{0,345} Pr_{Dy}^{0,67} = 0,615 \cdot 0,035 \cdot 2866^{0,345} \cdot 1,17^{0,67} = 0,3727 \text{ м.}$$

В даному прикладі число Рейнольдса для газової фази дорівнює

$$Re_y = \frac{4w_z \rho_z}{\sigma_{\mu_z}} = \frac{4 \cdot 0,702 \cdot 1,563}{87,5 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} = 2866,$$

де μ_z – вязкість газової суміші при робочих умовах процесу, визначена щодо повітря, $\mu_z = 1,75 \cdot 10^{-5}$ Па·с [11, с. 557].

Критерій Прандтля дифузійний дорівнює

$$Pr_{Dy} = \mu_z / \rho_z D_y = 1,75 \cdot 10^{-5} / 1,563 \cdot 9,56 \cdot 10^{-6} = 1,17.$$

Коефіцієнт дифузії діоксиду сірки в повітрі при 0°C і тиску $P_o = 1$ атм дорівнює $D_o = 10,3 \cdot 10^{-6}$ м²/с (див. додатки, табл. Д. 10).

При інших температурах і тиску коефіцієнт дифузії дорівнює

$$D = D_o \frac{P_o}{P} \left(\frac{T}{T_o} \right)^{3/2} = 10,3 \cdot 10^{-6} \frac{1,033}{1,25} \left(\frac{295}{273} \right)^{1,5} = 9,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

14. Визначимо висоту шару насадки, еквівалентної одиниці перенесення речовини в рідкій фазі за формулою (4.21)

$$h_{ox} = 119 \delta_{np} Re_x^{0,25} Pr_{Dx}^{0,5} = 119 \cdot 0,455 \cdot 10^{-4} \cdot 2287^{0,25} \cdot 627,4^{0,5} = 0,938 \text{ м}.$$

В даному прикладі наведена товщина плівки рідини на шарі насадки дорівнює

$$\delta = \left(\frac{\mu_x^2}{\rho_x \cdot g} \right)^{1/3} = \left(\frac{0,958^2 \cdot 10^{-6}}{998^2 \cdot 9,81} \right)^{1/3} = 0,455 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Числа Рейнольдса та Прандтля дифузійного для рідкої фази в шарі насадки дорівнюють

$$Re_x = \frac{4L_p}{S\sigma\mu_x\varphi} = \frac{4 \cdot 47,93}{87,5 \cdot 0,958 \cdot 10^{-3}} = 2287,$$

$$Pr_{Dx} = \mu_x / \rho_x D_x = 0,958 \cdot 10^{-3} / 998 \cdot 1,53 \cdot 10^{-9} = 627,4.$$

де D_x – коефіцієнт дифузії діоксиду сірки у воді, $D_o = 1,47 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

При інших температурах (див. додатки – табл. Д. 11)

$$D_x = D_{20} [1 + 0,02(t - 20)] = 1,47 \cdot 10^{-9} [1 + 0,02(22 - 20)] = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

15. Визначимо число одиниць перенесення в газовій фазі на базі формули (1.66)

$$N_{oy} = \frac{(y_n - y_k)}{\Delta y_{cp}} = \frac{0,1484 - 0,00742}{0,0248} = 5,685,$$

де Δy_{cp} – середня рушійна сила процесу в газовій фазі, кг SO₂/кг повітря.

16. Визначимо висоту шару насадки, еквівалентної одиниці перенесення для газової фази за формулою (4.23)

$$h_{oy} = h_y + \frac{m}{l} h_x = 0,372 + \frac{18,25}{19,267} \cdot 0,938 = 1,26 \text{ м},$$

де l, m – коефіцієнти нахилу рівноважної і робочої лінії процесу абсорбції відповідно.

В даному процесі абсорбції діоксиду сірки водою

$$l = \frac{y_n - y_k}{x_{kp}} = \frac{0,1484 - 0,00742}{0,007317} = 19,267; \quad m = \frac{y_n - y_o}{x_{kp}} = \frac{0,1484 - 0}{0,00813} = 18,25.$$

17. Розрахункова висота шару насадки за формулою (4.24) дорівнює

$$H_{np} = h_{oy} \cdot N_{oy} = 1,26 \cdot 5,685 = 7,163 \text{ м}.$$

18. Враховуючи запас поверхні 25 %, робоча висота шару насадки дорівнює

$$H_n = 1,25 H_{np} = 1,25 \cdot 7,163 = 8,95 \text{ м}.$$

Відношення $H_n / D_a = 8,95 : 1,8 = 4,972 < 6$, отже насадку розміщують в колоні без додаткових перерозподільчих пристроїв.

Відповідь: 1. Діаметр насадкового абсорберу $D_a = 1800$ мм. 2. Робоча висота шару насадки з запасом поверхні 25 % $H_n = 8,95$ м.

Розрахунок висоти тарілчастих колон. Повна висота тарілчастих колон визначається з урахуванням висоти тарілчастої частини, висоти сепараційних просторів, висоти кубової частини, при цьому

$$H_k = (n_m - 1)H_{mm} + H_c + H_{куб}, \quad (4.26)$$

де n_m – кількість реальних тарілок у колоні; H_{mm} – відстань між тарілками; H_c – висота сепараційних частин колони; $H_{куб}$ – висота кубової частини.

Кількість реальних тарілок у колоні визначають або графічною побудовою прямокутних трикутників (ступенів контакту фаз) між робочою лінією процесу та кінетичною кривою (див. рис. 1.11), або визначенням числа теоретичних тарілок з врахуванням ККД для них залежно від типу контактної пристрою (див. рис. 4.10).

На величину ККД реально впливають конструктивні особливості (тип) тарілки, швидкість газу в колоні, летючість і густина пари компонентів, а також в'язкість рідини.

Локальний ККД реальних тарілок різних типів змінюється в широких межах ($\eta_i = 0,3-0,6$).

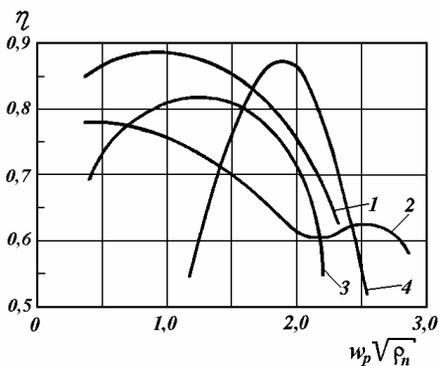


Рис. 4.10 – Приблизні значення ККД тарілок:

1 – клапанна; 2 – ситчаста; 3 – ковпачкова (капсульна); 4 – решітчаста

ККД реальних тарілок можна збільшити шляхом зміни швидкості газу (пари) в апараті, збільшенням щільності зрошення тарілки (збільшенням витрати рідини), а також підбором відповідного типу контактної пристрою.

Практичне число реальних тарілок у масообмінному апараті можна визначити при відомому числі теоретичних тарілок за залежністю

$$N_{np} = N_{mm} / \eta_{cp}, \quad (4.27)$$

де η_{cp} – середній ККД тарілки для масообмінного апарата.

Відстань між тарілками вибирають залежно від діаметра колони, типу контактної пристрою, режиму його роботи, висоти шару піни на тарілці, а також від необхідності періодичних оглядів, чищення та ремонту. При установці люків-лазів відстань між тарілками звичайно приймають не меншою 450 мм [10, 27, 39].

Висоту сепараційного простору звичайно вибирають конструктивно залежно від діаметра колони в межах $h_c = (0,4-0,8)D_a$.

Загальна висота сепараційних просторів відповідно дорівнює

$$H_c = \sum_1^{n_c} h_i, \quad (4.28)$$

де n_c – число сепараційних просторів; h_i – висота сепараційного простору в певній зоні масообмінної колони.

Висота кубової частини колони приймається залежно від її діаметра.

Для нормалізованих колон різних діаметрів висота сепараційної і кубової частини представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Висота сепараційної (h_i) і кубової ($H_{\text{куб}}$) частин масообмінних колон залежно від їхнього діаметра

Діаметр, D_a , мм	1000 – 1800	2000 – 2600	2800 – 4000
Висота, h_i , мм	800	1000	1200
Висота, $H_{\text{куб}}$, мм	2000	2500	3000

При організації в нижній частині абсорбера деякого об'єму для тимчасового перебування в ньому абсорбенту, робочий об'єм цієї частини визначають за умови забезпечення 5-10 хвилинної роботи абсорбера на випадок раптового припинення подачі абсорбенту в колону.

Рекомендації щодо устрою допоміжних вузлів абсорбційних і ректифікаційних колон подані в книзі [27, с.246].

Запитання та вправи для самостійної роботи

1. За якими ознаками класифікують масообмінні колонні апарати?
2. Які основні завдання виконує абсорбційна колона та які основні конструктивні елементи вона в собі містить?
3. Як улаштована та як працює насадкова абсорбційна колона? Які типи насадкових колон ви знаєте та в чому вони між собою відрізняються?
4. Назвіть основні типи насадок та їхні характеристики, що враховують при проектуванні насадкових масообмінних колон.
5. Які бувають гідродинамічні режими роботи насадкових колон і як вони реалізуються?
6. Які методи використовують для рівномірного зрошення насадок рідиною?
7. Як розраховують швидкість масопередачі в насадкових масообмінних колонах?
8. Як улаштовані та як працюють колони з ситчастими тарілками? Які типи ситчастих тарілок ви знаєте та в яких випадках їх використовують?
9. Як улаштовані та як працюють колони з ковпачковими тарілками? Які типи ковпачкових тарілок ви знаєте та в яких випадках їх використовують?
10. Які бувають гідродинамічні режими роботи барботажних тарілок масообмінних колон та як вони реалізуються?
11. Як улаштовані та як працюють колони з клапанними тарілками? Які типи клапанів використовують в масообмінних колонах та як вони працюють?
12. У чому полягають принципові відмінності в будові і роботі абсорбційних і ректифікаційних колон?
13. Як розрахувати діаметр масообмінної колони? Які параметри процесів треба враховувати при визначенні робочої швидкості газу (пари) в масообмінній колоні?
14. Як впливає флегмове число на діаметр і висоту ректифікаційної колони?
15. Як визначають висоту шару насадки в насадковій масообмінній колоні?
16. Як визначити число реальних тарілок масообмінної колони?

Процеси розчинення солей і твердих речовин у рідинах, а також процеси вилучення розчинних речовин з пористих структур твердих тіл за допомогою різних розчинників широко використовують в хімічній, гідрометалургійній, гірничо-хімічній та багатьох інших галузях промисловості з метою одержання розчинів і подальшої їх переробки в цільові продукти. Розрізняють просте розчинення речовини та вилуговування.

При простому фізико-хімічному розчиненні чистої речовини процес завершується повним зникненням твердої фази та переходом її в розчин. У процесі твердофазної екстракції – вилуговуванні відбувається часткове розчинення деяких складових твердої фази та перехід їх в розчин речовин, при цьому в розчині завжди залишається твердий осад або пориста інертна структура, яка вміщувала розчинні речовини.

Термін «вилуговування» відомий з давніх часів (з XV в.), тому що спочатку за допомогою цього методу виробляли розчини поташу - лугу з рослинної золи, обробляючи її гарячою водою. Подібним способом – феритним методом – довгий час виробляли їдкий натр із плаву фериту натрію, обробляючи його гарячою водою.

5.1 Фізико-хімічні основи процесів розчинення

Розчиненням називають процес руйнування структури твердої речовини та переходу її в рідку фазу під дією розчинника, при цьому звичайно утворюється однорідний розчин, що складається з розчинника та розподілених у ньому молекул, іонів розчиненої речовини і їх структурних утворень із розчинником (сольватів і гідратів) [18, 44, 56].

Розчинення звичайно вважають різновидом гетерогенної хімічної реакції, тому що процес розчинення завжди супроводжується тепловим ефектом – поглинанням або виділенням тепла, а також зміною міжмолекулярної взаємодії розчиненої речовини з розчинником. Отже, розчинення являє собою процес міжфазної дифузійної взаємодії речовин в системі тверда фаза – рідина (Т – Р) [42, 44].

Залежно від фізико-хімічних властивостей речовини, що розчиняється, і розчинника в основному розрізняють два способи розчинення:

- фізичне розчинення, при якому вихідна речовина хімічно не взаємодіє з розчинником і не змінює свого хімічного складу. Звичайно розчинена речовина може бути відновлена з розчину і отримана у твердому стані методами випарювання та кристалізації;

- хімічне розчинення, при якому тверді речовини хімічно взаємодіють з розчинником, у результаті такого процесу отримують розчини продуктів реакції, що заново утворилися.

Фізичне розчинення твердих частинок у більшості промислових апаратів відбувається в умовах конвективної взаємодії великої кількості частинок з потоком рідини, таке розчинення називають масовим.

Розрізняють розчинення в щільному шарі, коли рідина з певною швидкістю рухається в каналах зернистого шару, взаємодіючи з поверхнею частинок і розчиняючи їх. Цей процес застосовують в апаратах періодичної дії, подаючи звичайно розчинник зверху вниз на зернистий шар часток, що перебувають на пористій пластині, при цьому розчинник рухається в каналах і порах ущільненого зернистого шару. Такий характер гідродинамічної та дифузійної взаємодії твердої та рідкої фаз називають *внутрішньою задачею гідродинаміки* в насадкових апаратах.

В інших варіантах процесу розчинення, застосовуваних в апаратах безперервної дії, частки зернистого шару переводяться у зважений стан і обмиваються потоком розчинника в умовах зовнішнього обтікання часток. Перехід зернистого шару часток з нерухомого у зважений стан досягається при подачі розчинника з певною швидкістю знизу вгору, при використанні механічного та пневматичного перемішування, а також при накладенні на систему частки – розчинник енергетичних впливів. Така взаємодія потоків твердої та рідкої фаз відноситься до *зовнішньої задачі гідродинаміки*.

При фізичному розчиненні як розчинник здебільшого використовують воду, при хімічному розчиненні використовують водні розчини лугів, кислот, а також органічні розчинники.

Витрата розчинника звичайно повинна бути такою, щоб при визначеній температурі процесу вся речовина могла б розчинитися, забезпечуючи задану концентрацію речовини в розчині, а розчин, що утворився, як правило, залишався б ненасиченим.

Хімічне розчинення буває повним або частковим з одержанням розчину та нерозчинного осаду. Звичайно з утвореного розчину не можна одержати вихідну речовину методами випарювання та кристалізації.

При аналізі та дослідженні процесів розчинення речовин важливу роль відіграють дві сторони процесу: *статика*, на основі якої визначаються умови рівноваги між взаємодіючими фазами в системі ($T - P$), і *кінетика*, що визначає швидкість розчинення часток залежно від основних факторів і параметрів, що впливають на процес.

На умови досягнення рівноваги в системі речовина – розчинник впливають природа, хімічний склад, фізико-хімічні властивості твердої речовини та розчинника, а також температура, за якої відбувається процес розчинення. Для солей, що мають іонну кристалічну структуру, розчинність речовин підвищується зі збільшенням температури та тиску, хоча вплив останнього в межах $P < 1,0$ МПа практично не враховують.

Розчинення твердої речовини в розчиннику припиняється при досягненні рівноважної концентрації речовини в розчині при заданих умовах процесу. Така гранична концентрація речовини в розчині при заданій температурі називається *розчинністю*.

Розчинність – індивідуальна властивість речовини в конкретному розчиннику. Експериментальні дані щодо розчинності солей у різних розчинниках звичайно наведені в довідниках [12, 21].

Процес фізичного розчинення твердих часток речовини в потоці розчинника включає такі основні стадії:

- підведення розчинника до поверхні розділу фаз тверде - рідина;
- взаємодія речовини з розчинником на поверхні розділу фаз та утворення однорідного розчину (кінетична стадія);
- відведення продуктів розчинення від поверхні розділу фаз у ядро потоку рідини (дифузійно-конвективна стадія процесу).

Швидкість молекулярного переносу речовини в приграничному шарі, що прилягає до поверхні розчиненої частки, описується законом молекулярної дифузії – законом Фіка

$$\frac{dM}{d\tau} = -\frac{D_x}{\delta} (C_n - C^*) F, \quad (5.1)$$

де D_x – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; C_n, C^* – концентрація розчиненої речовини на поверхні частки та на межі дифузійного підшарку відповідно; δ – товщина дифузійного підшарку; F – поверхня частки, що розчинюється.

Коефіцієнт дифузії при розчиненні солей у водних розчинах залежить від валентності та іонної провідності катіонів та аніонів за відповідної температури, а також від в'язкості розчинника [12, 16, 25].

Для розрахунків коефіцієнта дифузії в малокоцентрованих розчинах використовують рівняння Уїлкі - Ченга [16], яке для водних розчинів має вигляд

$$D_x = 5,06 \cdot 10^{-11} T / (\mu_p \cdot V_c), \quad (5.2)$$

де μ_p – динамічна в'язкість води при температурі розчинення, $\text{МПа} \cdot \text{с}$; V_c – молярний об'єм речовини, що розчинюється, $V_c = M_c / \rho_c$, $\text{см}^3/\text{моль}$; M_c – мольна маса солі; ρ_c – густина солі, що розчиняється.

Для розрахунків коефіцієнта дифузії в концентрованих водно-солевих розчинах використовують рівняння Редді - Доресвеймі

$$D_x = 1,02 \cdot 10^{-11} T \cdot M_c^{0,5} / \mu_p (V_c \cdot V_p)^{0,33}, \quad (5.3)$$

де M_c – молекулярна маса розчиненої солі; V_p – молярний об'єм розчинника.

У розрахунках варто використовувати переважно експериментальні значення коефіцієнта дифузії, які в інтервалі температур 15–20°C мають значення $D_x = (0,4 - 2,5) 10^{-9} \text{м}^2/\text{с}$ [12, 16, 21, 48].

Звичайно вважають, що при дифузійно-конвективному розчиненні солей на поверхні частинок, що розчиняються, концентрація речовини в розчині C_n досягає концентрації насичення, концентрація ж речовини на границі дифузійного підшарку, так само як і товщина дифузійного підшарку, є невизначеними [42, 44].

При взаємодії частинок з потоком рідини, що рухається, процес розчинення протікає за дифузійно-конвективним механізмом, при цьому швидкість розчинення описується законом О.М. Щукарева

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta_o (C_n - C) dF, \quad (5.4)$$

де β_o – коефіцієнт масовіддачі при розчиненні, $\text{м}/\text{с}$; C_n, C – концентрації розчиненої речовини в умовах насиченого стану та у ядрі потоку розчинника відповідно.

При хімічному розчиненні швидкість процесу на поверхні частки найчастіше описують кінетичним рівнянням хімічної реакції, при цьому

$$dM / d\tau = \beta_p \Delta C^n F, \quad (5.5)$$

де β_p – коефіцієнт швидкості хімічного розчинення; ΔC – рушійна сила процесу; n – порядок швидкості хімічної реакції, звичайно $n = 2-4$.

За правилом адитивності дифузійних опорів на границі розділу фаз коефіцієнт масопередачі в процесах розчинення залежить від швидкості дифузійно-конвективного розчинення речовини в потоці розчину та швидкості фізико-хімічного розчинення на поверхні часток, тобто

$$K_p = 1 / [(1 / \beta_\delta) + (1 / \beta_p)], \quad (5.6)$$

де β_δ – коефіцієнт масовіддачі при дифузійно-конвективному розчиненні часток у потоці розчинника; β_p – коефіцієнт масовіддачі (швидкості реакції) на поверхні частки при її фізико-хімічному розчиненні, що залежить від інтенсивності руйнування кристалічної решітки або хімічної реакції речовини з розчинником.

Кінетика процесу розчинення. Швидкість процесу розчинення в цілому лімітується самою повільною стадією, і залежно від неї розрізняють дифузійну, дифузійно-кінетичну та кінетичну області розчинення.

При дифузійному розчиненні швидкість процесу визначається швидкістю підведення розчинника до поверхні часток і відведення продуктів реакції в об'єм розчинника. Вважають, що в шарі розчину, що безпосередньо прилягає до речовини, відносно швидко досягається стан насичення, при цьому процес підведення розчинника та відведення продуктів розчинення прискорюють шляхом перемішування розчину або переміщенням потоку розчинника.

Кінетична стадія процесу звичайно визначається температурою, при якій відбувається процес розчинення, а також швидкістю фізичної або хімічної взаємодії фаз на поверхні тіла, що розчинюється.

Залежність константи швидкості реакції на поверхні часток від температури звичайно виражається рівнянням Арреніуса [40]

$$\beta_p = A e^{-E/RT}, \quad (5.7)$$

де A – коефіцієнт, що враховує властивості речовини; E – енергія активації, що характеризує здатність молекул вступати в реакцію; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура.

Показником області розчинення речовини в розчиннику прийнято вважати енергію активації: якщо енергія активації при розчиненні $E < 25$ кДж/моль, то процес розчинення лімітується дифузією; якщо $E > 40$ кДж/моль, то процес розчинення протікає в кінетичній області, оскільки зі збільшенням енергії активації на границі розділу фаз процес протікає з меншою швидкістю.

Якщо швидкість масовіддачі при розчиненні на границі розділу фаз набагато більша швидкості дифузійного перенесення речовини, тобто $\beta_p \gg \beta_\delta$, то вважають, що швидкість процесу масопередачі в цілому визначається швидкістю дифузійної або дифузійно-конвективної стадій, при цьому $K_p \approx \beta_\delta$.

На кінетику процесу розчинення речовин звичайно впливають розмір часток і пов'язана з ними поверхня контакту фаз, швидкість відносного руху фаз, величина рушійної сили, фізико-хімічні властивості,

в'язкість і температура розчинника. Досить істотно на швидкість процесу розчинення впливають гідродинаміка процесу, характер руху потоку та режим взаємодії часток, що розчиняються, з потоком рідини [44, 56].

У процесі хімічного розчинення на поверхні розділу фаз утворюються продукти реакції, які можуть перешкоджати ходу процесу.

Особливістю процесів розчинення є зменшення розмірів і числа часток, а також їх зовнішньої поверхні, що призводить до безперервної зміни коефіцієнта масопередачі. Крім того, у процесі розчинення змінюється характер обтікання часток потоком, що в загальному випадку враховується зменшенням числа Рейнольдса.

Отже, швидкість масопереносу на границі розділу фаз залежить від товщини дифузійного підшарку, що у свою чергу визначається гідродинамічними умовами обтікання часток, а також впливом температури та енергетичних факторів.

Внаслідок складності процесу розчинення та неможливості врахувати вплив багатьох факторів у практичних розрахунках використовують критеріальні рівняння, отримані в результаті узагальнення великої кількості експериментальних даних для подібних процесів [42, 44, 55].

Одночасно на швидкість масопереносу впливають фізико-хімічні та дифузійні властивості середовища в ядрі потоку, що враховуються величиною числа (критерію) Прандтля дифузійного.

Для розрахунку сумарної швидкості розчинення часток широко використовують критеріальні рівняння вигляду

$$Nu_{D_x} = A Re^b Pr_{D_x}^c, \quad (5.8)$$

де Nu_{D_x} – дифузійний критерій Нуссельта для часток, $Nu_{D_x} = \beta d_s / D_x$; β_θ – конвективний коефіцієнт масовіддачі від поверхні часток; d_s – еквівалентний діаметр часток; D_x – коефіцієнт дифузії речовини в розчиннику; Re – критерій (число) Рейнольдса для часток, $Re = w d_s \rho_p / \mu$; w – середня швидкість потоку розчину; Pr_{D_x} – дифузійний критерій (число) Прандтля для розчинника, $Pr_{D_x} = \mu / \rho_p D_x$; A , b , c – коефіцієнт і показники, величина яких залежить від режиму обтікання часток, характеру взаємодії їх з потоком.

Наприклад, при розчиненні ізольованої сферичної частки рівномірним потоком рідини в діапазоні чисел $1 < Re < 3 \cdot 10^3$ рекомендовано використовувати рівняння [18, 44]

$$Nu_{D_x} = 0,8 Re^{0,5} Pr_{D_x}^{0,33}. \quad (5.9)$$

Для умов розчинення часток у зваженому шарі отримане критеріальне рівняння наступного вигляду

$$Nu_{D_x} = 0,28 (Ar \cdot Pr_{D_x})^{0,33}, \quad (5.10)$$

де Ar – число Архімеда для часток, що витають $Ar = d_s^3 g (\rho_v - \rho_p) \rho_p / \mu^2$; ρ_v , ρ_p – густина твердих часток і розчину відповідно; μ – в'язкість розчину.

Процес розчинення супроводжується виділенням теплоти розчинення, що призводить до деякої зміни температури розчину, хоча ця зміна незначна, та у багатьох випадках зовсім не враховується. Однак для деяких солей з негативною теплотою розчинення виникає необхідність підігрівати розчин-

ник, наприклад, при розчиненні нітратів амонію, калію та натрію, сульфатів калію та натрію, фосфатів амонію та деяких інших солей.

Рушійною силою процесу розчинення є різниця між концентрацією насичення та фактичною – робочою концентрацією розчину за даної температури. Для розрахунку процесу розчинення звичайно використовують середню логарифмічну величину рушійної сили, що обчислюється за початковими та кінцевими значеннями розчинності речовини при відповідних температурах. Оскільки зі збільшенням температури розчинність речовин підвищується, то і рушійна сила процесу також зростає. Підвищення температури протікання процесу також сприяє зниженню в'язкості розчину та збільшенню швидкості дифузії на міжфазній границі, тим самим помітно підвищується швидкість розчинення, при цьому підвищення температури на 10°C збільшує швидкість розчинення в 1,5–2 рази. Отже, підвищення температури розчинника є важливим чинником інтенсифікації процесу розчинення.

Інтенсивність розчинення значною мірою залежить від площі поверхні контакту фаз, і отже, чим дрібніші частинки, тим більше їх питома поверхня, тим швидше вони розчиняються в потоці розчинника. Варто мати на увазі, що режим обтікання часток при розчиненні визначається відносною швидкістю руху часток і розчину, а не швидкістю руху потоку розчинника.

Відносний рух часток і потоку розчинника створюються за допомогою різного роду механічних пристроїв - мішалок, вібраторів, пульсаторів та ін. Розчиненню солей також сприяють енергетичні впливи, створювані за допомогою магнітних та електричних полів, акустичних та ультразвукових коливань. При необхідності інтенсифікувати процеси розчинення часток твердого матеріалу їх попередньо подрібнюють, при цьому, чим сутужніше розчиняється матеріал, тим вища повинна бути степінь здрибнювання, та при цьому необхідно враховувати сумарні наведені витрати на проведення процесу.

Реальні умови розчинення істотно впливають на вибір способу інтенсифікації процесу та на конструкцію апарата.

Процеси розчинення проводять в періодичному режимі в умовах поступового підвищення концентрації речовини в розчині до заданої величини або в безперервному режимі з заданими витратами розчинника і твердої фази. Інтенсифікацію процесу розчинення переважно здійснюють за допомогою способів, заснованих на розвитку поверхні контакту фаз, на підвищенні температури процесу, на збільшенні швидкості обтікання частинок потоком та на використанні фізичних методів [18, 44, 56].

Матеріальний і тепловий баланс розчинення. В промислових умовах переважно розчиняють деяку масу твердих частинок у визначеному об'ємі розчинника з метою отримання розчину заданої концентрації. Отже, розчинення може бути повним до повного переходу твердої фази в розчин, або частковим, коли частина твердої фази залишається нерозчиненою.

В разі повного розчинення твердої фази (без включень інертних речовин) рівняння матеріального балансу має вигляд

$$\Delta M = G_m = L(C_k - C_n), \quad (5.11)$$

де G_m – маса (масова витрата) розчиненої твердої фази, кг (кг/с); L – маса (масова витрата) отриманого розчину (кг/с); C_k, C_n – кінцева і початкова концентрація розчиненої солі в розчині, кг тв./кг розчину.

При частковому розчиненні компонента (із шпаруватої твердої фази) рівняння матеріального балансу процесу має вигляд

$$\Delta M = G_m (X_n - X_k) = L(C_k - C_n), \quad (5.12)$$

де X_n, X_k – початкова і кінцева концентрація розчиненого компонента у твердій фазі, кг компонента/кг твердої фази; C_n, C_k – початкова і кінцева концентрація розчиненого компонента у рідині, кг компонента/кг рідкої фази.

Розв'язуючи рівняння (5.12) відносно витрати розчинника, отримали

$$L = G_m \frac{(X_n - X_k)}{(C_k - C_n)}, \quad (5.13)$$

питома витрата розчинника при цьому дорівнює

$$l = L / G_m = (X_n - X_k) / (C_k - C_n), \quad (5.14)$$

де L – маса розчинника, необхідна для розчинення одного кг цільового компонента із твердої фази, кг розчинника/кг розчинного компонента.

Якщо припустити, що розчинення провадять з використанням чистого розчинника, тобто $C_n = 0$, то із рівняння (5.13) можна визначити:

- масову витрату розчинника

$$L = G_m (X_n - X_k) / C_k, \quad (5.15)$$

- або кінцеву концентрацію розчиненого компонента в розчиннику

$$C_k = G_m (X_n - X_k) / L. \quad (5.16)$$

Отже, якщо задати кінцеву концентрацію цільового компонента в розчиннику з врахуванням його розчинності при заданій температурі, то можна визначити масову витрату розчинника за рівнянням (5.15).

Звичайно рівняння (5.11) – (5.12) є балансовими для періодичного або безперервного процесу і не враховують ні напрям руху потоків твердої фази і розчинника, ні кінетику процесу розчинення.

Якщо процес розчинення речовини супроводжується тепловими ефектами (поглинанням або виділенням теплоти), то для такого процесу рівняння теплового балансу має вигляд

$$G_m c_{mn} t_{mn} + L c_{pn} t_{pn} \pm L(C_k - C_n) q_p = G_m c_{mk} t_{mk} + L c_{pk} t_{pk}, \quad (5.17)$$

де c_{mn}, c_{mk} – теплоємність твердої фази початкова і кінцева відповідно; c_{pn}, c_{pk} – теплоємність розчинника початкова і кінцева відповідно; t_{mn}, t_{mk} – температура твердої фази початкова і кінцева відповідно; t_{pn}, t_{pk} – температура розчинника початкова і кінцева відповідно; q_p – питома теплота розчинення речовини, Дж/кг.

Якщо процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти (ендотермічний процес), то в рівнянні (5.17) при третьому складовому слід використовувати знак мінус.

Припускаючи, що з апарата відводяться розчинник і тверда фаза за однакової температури (тобто $t_{mk} = t_{pk}$), та розв'язуючи рівняння (5.17) відносно кінцевої температури, отримали

$$t_{pk} = \frac{G_m c_{mn} t_{mn} + L[(c_{pn} t_{pn} \pm (C_k - C_n) q_p]}{(G_m c_{mk} + L c_{pk})}, \quad (5.18)$$

де C_k, C_n – кінцева і початкова концентрація речовини в розчиннику відповідно, кг/кг розчинника.

Детально про процеси розчинення речовин викладено в [17, 44, 56].

5.2 Твердофазне екстрагування – вилуговування

Під *твердофазним екстрагуванням* в системі тверде тіло - рідина розуміють процеси часткового вибіркового розчинення одного або декількох компонентів із твердої фази рідким розчинником. Як розчинник звичайно використовують воду, розчини лугів або кислот, а також органічні розчинники [1, 3, 12, 18, 23, 56]. Процеси твердофазного екстрагування широко застосовують для виділення цінних компонентів із природних руд (металів, солей, сірки, фосфору та ін.), для вилучення харчових і лікарських речовин з рослинної сировини (цукру, духмяних речовин, рослинних масел, целюлози та ін.) і для багатьох інших цілей.

Процес розчинення при екстрагуванні може протікати як по фізичному механізму, так і у результаті хімічної реакції. Особливістю твердофазної екстракції є те, що цей процес переважно протікає в тілах з капілярно-пористою структурою та наприкінці процесу, крім одержання розчинів із цільовими компонентами, утворюється нерозчинний осад [43, 56].

Процес твердофазного екстрагування протікає в декілька стадій:

- підведення розчинника - екстрагента до поверхні розділу фаз;
- конвективне перенесення розчинника до компоненту, що перебуває у твердій фазі та в процесі екстрагування вилучається з неї;
- взаємодія розчинника з компонентом, що вилучається, за допомогою механізмів фізичного або хімічного розчинення;
- перенесення розчиненого компонента до границі розділу фаз;
- відведення цільового компонента в ядро потоку розчинника;
- відведення розчину та його очистка від нерозчинного осаду.

Як бачимо, процеси твердофазного екстрагування є багатостадійними, і відповідно більш складними порівняно із процесами фізичного розчинення речовин.

Швидкість процесу екстрагування залежить від великої кількості факторів, зокрема від структури пористого матеріалу, відкритості або замкнутості капілярів, від умов рівноваги у фазах та кінетики процесу.

Швидкість процесу твердофазного екстрагування в цілому визначається швидкістю самої повільної стадії та може лімітуватися наступними стадіями [18, 43, 56]:

1) зовнішньодифузійною, за якої швидкість дифузії речовини в об'ємі розчинника визначається швидкістю обтікання та розчинення часток, при цьому концентрація розчинника на поверхні часток менша

від концентрації його в об'ємі капілярів і шпаринок. У деяких промислових процесах твердофазного екстрагування саме зовнішньодифузійна стадія є такою, що лімітує процес в цілому;

2) внутрішньодифузійною, за якою швидкість процесу в цілому визначається швидкістю дифузії речовини в каналах і порах часток. У багатьох процесах твердофазного екстрагування (наприклад, при вилученні сірки із руд), швидкість протікання процесу в цілому лімітується внутрішньодифузійною стадією, при цьому гідродинамічний режим руху середовища практично на нього не впливає;

3) внутрішньою кінетичною стадією, за якою концентрація речовини в порах близька до концентрації речовини в об'ємі фази. Розчинна речовина в шпаристому матеріалі має відносно низьку хімічну активність і швидкість реакції розчинення цілком залежить від концентрації речовини у фазах та температури;

4) зовнішньої кінетичної, за якої розчинення переважно відбувається на поверхні частинок, реагент має відносно високу хімічну активність, але через малу шпаристість часток реагент погано проникає в глиб їхньої пористої структури. Швидкість процесу екстрагування в цьому разі збільшують за допомогою подрібнювання часток з розчиняємою речовиною, а також зміною температури і тиску в апараті.

Таким же чином, як і при розчиненні, на швидкість екстрагування впливають рушійна сила процесу, величина питомої поверхні часток, температура, фізичні властивості розчинника та енергія активації.

З метою інтенсифікації процесу екстрагування в цілому, якщо це можливо, розчинник підігрівають та проводять попереднє здрібнювання руди до розміру зерен 1 – 3 мм.

У процесі хімічної взаємодії речовини з екстрагентом можуть утворюватися газоподібні продукти або відкладатися на поверхні частинок шар інертного матеріалу, які екранують поверхню контакту фаз, що ще більше ускладнює процес. З метою зниження шкідливого впливу побічних процесів використовують фізичні методи впливу на систему, а саме перемішування, кавітацію, вібрацію та ультразвук.

Процеси твердофазного екстрагування проводять як у періодичному, так і у безперервному режимах, створюючи різні способи відносного руху потоків твердого матеріалу і екстрагента (прямо- і протитечію фаз, перехресний та змішаний рух потоків).

У хімічній технології процеси твердофазної екстракції застосовують при автоклавному і підземному вилученні мінеральних солей і реагентів з руд, у виробництві фосфорної кислоти, у технологіях виробництва целюлози з деревини та багатьох ін.

5.3 Апарати для розчинення солей

Класифікація апаратів. Відповідно до організаційно-технічної структури апарати для розчинення бувають періодичної та безперервної дії.

Періодично діючі апарати використовують у малотонажних виробництвах, при цьому цикл роботи включає ряд операцій, що проходять

послідовно в одному апараті: заповнення апарата розчинником, підігрівання розчину до заданої температури, подачу та розчинення твердого матеріалу, вивантаження отриманого розчину та твердого залишку, підготовку апарата до наступного циклу роботи.

Безперервно діючі апарати застосовують переважно в великотонажних виробництвах, при цьому всі перераховані вище операції протікають одночасно в одному апараті, але для кожної з них виділена окрема зона або окремий апарат.

Залежно від *стану вихідного шару зернистого матеріалу* в апараті при розчиненні розрізняють розчинники зі стаціонарним, з повільно рухомих, з перемішуванням або зі зваженим зернистим шаром.

За *напрямом руху потоків* розрізняють апарати із прямотечійним, протитечійним і змішаним рухом фаз. Крім того, залежно від характеру взаємодії фаз розрізняють апарати повного (ідеального) витиснення, повного (ідеального) змішування та апарати проміжного типу.

Залежно від *способу циркуляції розчинника* розрізняють апарати без циркуляції, із внутрішньою або зовнішньою циркуляцією, з механічним, пневматичним і циркуляційним перемішуванням, без застосування або із застосуванням фізичних, енергетичних та електромагнітних методів стимулювання процесу розчинення [44, 45, 56].

За конструктивною ознакою апарати – розчинники бувають ємнісні, камерні, багаторейні, одно- і багатосекційні, барабанні похилі, трубчасті або колонні вертикальні.

На рис. 5.1 показані конструктивні схеми деяких типів ємнісних

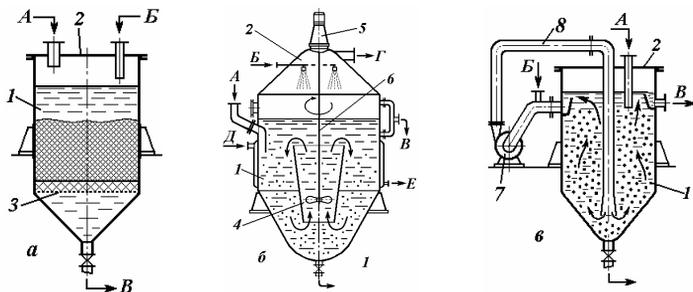


Рис. 5.1 – Будова апаратів-розчинників ємнісного типу:

a – зі стаціонарним нерухомим шаром; *б* – з внутрішньою циркуляцією розчину; *в* – з зовнішнім циркуляційним контуром;

A – подача солі (пульпи); *B* – подача розчинника; *B* – відведення розчину; *Г* – відведення газів; *Д, Е* – подача та відведення теплоносія відповідно;

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – опорна решітка; 4 – мішалка пропелерна; 5 – привід мішалки; 6 – вал мішалки; 7 – насос циркуляційний; 8 – труба циркуляційна

розчинників періодичної та безперервної дії.

В апараті періодичної дії зі стаціонарним шаром зернистого матеріалу (рис. 5.1 *a*) розчинник подають зверху на нерухомий шар твердого

грудкового або зернистого матеріалу, при цьому розчинник рухається в зернистому шарі в режимі фільтрування. У процесі розчинення може здійснюватися підігрівання розчинника або у виносному підігрівнику, або за допомогою нагрівної сорочки (рис. 5.1 б).

В апаратах з механічним перемішуванням застосовують лопатеві, пропелерні та турбінні мішалки. В апараті (рис. 5.2 б) організовано внутрішню циркуляцію суспензії за допомогою пропелерної мішалки, убудованої в середній частині конічної дифузorzної камери.

В апаратах напівбезперервної дії використовують внутрішню або зовнішню циркуляцію розчинника за допомогою відцентрового насоса (рис. 5.1 в) або ерліфту. Регулюючи в необхідних межах кратність циркуляції (відношення об'ємної продуктивності циркуляційного насоса до витрати вихідного розчинника), можна відводити з апарата продукційний розчин потрібної концентрації.

У різних галузях хімічної промисловості широко застосовують апарати - розчинники зі зваженим шаром твердих частинок (рис. 5.2).

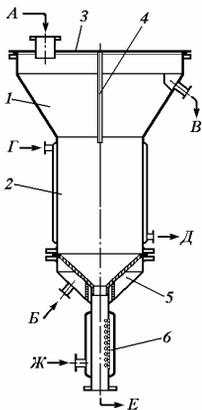


Рис. 5.2 – Апарат-розчинник зі зваженим шаром:

А – подача часток; *Б* – підведення розчинника; *В* – відведення розчину; *Г, Д* – підведення і відведення теплоносія; *Е* – відведення твердого залишку; *Ж* – підведення промивної води; 1 – конічна секція; 2 – корпус; 3 – кришка; 4 – перегородка; 5 – розподільна камера; 6 – промивна камера

В апараті, поданому на рис. 5.2, процес розчинення проводять безперервно, при цьому можливо підігрівати суспензію через сорочку, закріплену на корпусі. Гідрозважений шар часток в апараті створюється за допомогою зовнішнього циркуляційного насоса. Верхня розширена конічна камера розділена перегородкою, що дозволяє зменшити винесення твердих часток у циркуляційний контур, у нижній частині апарата влаштована промивна камера 6, у якій промивають та відводять нерозчинний залишок.

Особливістю апаратів-розчинників зі зваженим шаром зернистого матеріалу є протитечійний рух рідкої та твердої фаз, супроводжуваний гідравлічною класифікацією частинок за розмірами і густиною. У процесі взаємодії фаз утворюється високорозвинена поверхня контакту частинок з рідиною, що забезпечує високі значення коефіцієнтів тепловіддачі при нагріванні суспензії, а також високу швидкість розчинення частинок. В апараті можна розчиняти як чисті зернисті речовини (такі як мінеральні солі), так і екстрагувати речовини із частинок, що містять нерозчинний залишок.

Основним методом інтенсифікації та оптимізації процесів розчинення є створення відносно високих швидкостей обтікання частинок потоком рідини при порівняно невисоких витратах енергії.

З цієї метою використовують механічні, гідроімпульсні, пневматичні та електромагнітні вібратори.

На рис. 5.3 показаний апарат-розчинник з герметичним електромагнітним генератором низькочастотних імпульсів.

Апарат ємнісного типу з обігрівальною сорочкою споряджений соленоїдними катушками 5, що працюють від генератора імпульсів.

При подачі імпульсів магнітний сердечник 4, з'єднаний штоком з тарілками 6, здійснює зворотньо-поступальні рухи, під впливом яких рідина проходить через отвори тарілок, змулює та підтримує у зваженому стані тверду фазу, тим самим інтенсифікуючи процес розчинення.

За невеликої затрачуваної потужності (до 1 кВт) при частоті коливань 4-10 Гц амплітуда коливань досягає 10 мм.

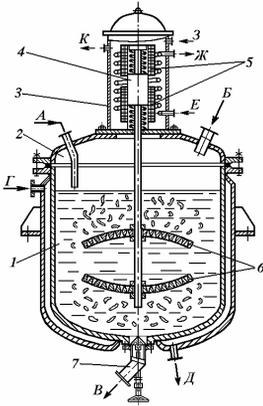


Рис. 5.3 – Апарат-розчинник з безсаліньковим перемішувальним устрійом (БПУ):

А – подача розчинника; *Б* – подача твердого матеріалу; *В* – відведення суспензії; *Г, Д* – подача і відведення теплоносія; *Е, Ж* – підведення і відведення води; *З, К* – підведення і відведення масла;

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – кожух; 4 – магнітний сердечник; 5 – катушка соленоїдна; 6 – тарілки перфоровані; 7 – вентиль розвантажувальний

Особливістю апарата є те, що його можна використовувати для роботи під тиском та на апараті можна встановлювати декілька БПУ.

В апаратах безперервної дії часто використовують рідини-розчинники, що рухаються разом із щільним зернистим шаром матеріалу, перемішуваного у горизонтальному або вертикальному напрямку за допомогою стрічкових, гребкових і шнекових мішалок.

У промисловості для розчинення руд і солей широкого гранулометричного складу знайшли застосування горизонтальні коритоподібні одно- і двовальні шнекові апарати-розчинники, у яких використовують стрічково-шнекові, гребкові та лопатеві мішалки. Для видалення нерозчиненого осаду в апаратах застосовують ківшевий елеватор [44, 56].

При розчиненні великих грудкових матеріалів часто використовують обертові барабанні апарати-розчинники з перекачувальними керамічними або металевими кулями, які в процесі розчинення подрібнюють і перетирають частки матеріалу, що розчиняється.

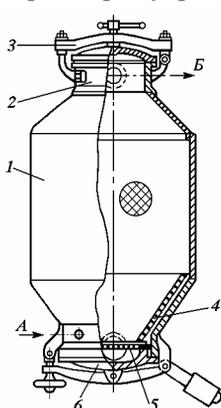
5.4 Апарати для твердофазного екстрагування

Різноманітність застосовуваних конструкцій твердофазних екстракторів обумовлена особливостями фізико-хімічних властивостей розчинника і сировини, з яких вилучають цільовий компонент [43 – 45, 56].

Екстрактори періодичної дії є більш складними апаратами порівняно з розчинниками, що обумовлене значно складнішим характером процесів, що в них проходять.

Ємнісний вертикальний апарат - дифузор (рис. 5.4) з нерухомим шаром оброблюваного матеріалу, широко використовуваний переважно у цукро-

буряковому виробництві, постачаний від'ємними кришкою 3 і днищем 6, звичайно може працювати під тиском. Розчинник - екстрагент, як правило, попередньо нагрітий, подається зверху (або знизу) та фільтрується через шар матеріалу, розчин відводиться через нижню решітку 5.



По закінченні процесу екстрагування відпрацьований матеріал вивантажують знизу через днище, що відкидається, або через донний клапан.

Рис. 5.4 – Екстрактор (дифузор) з нерухомим шаром:

A – подача екстрагента; *B* – відведення розчину;

1 – корпус; 2 – розподільча камера; 3 – зажимний пристрій верхньої кришки; 4 – сито додаткове; 5 – решітка; 6 – кришка нижня

Зважаючи на тривалість процесу розчинення, такі апарати поєднують у групу – батарею, що дозволяє регулювати степінь вилучення речовини, а також відключати окремі апарати для перезавантаження, не зупиняючи процес в інших апаратах.

На рис. 5.5 показана батарея екстракторів, використовувана в процесі екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини (наприклад, целюлози з деревини).

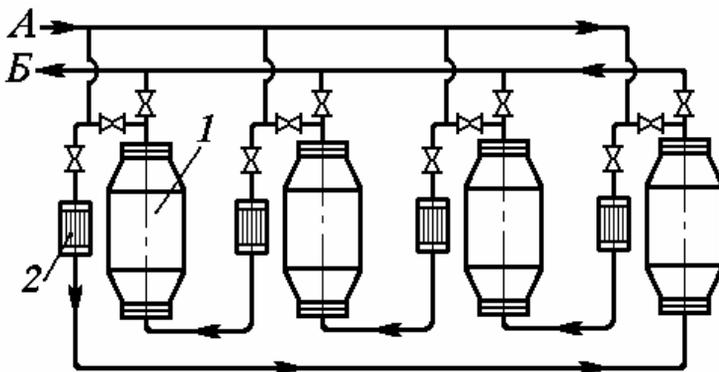


Рис. 5.5 – Схема з'єднання дифузійної батареї:

A – подача розчинника; *B* – відведення розчину; 1 – дифузор; 2 – теплообмінник

Дифузійна батарея складається з декількох дифузорів, установлених паралельно у два ряди, і має комунікацію для подачі розчинника, що може подаватися в кожний із дифузорів. Уздовж батареї проходить також продуктова комунікація, за допомогою вентилів змінюють напрямок подачі розчинника (прямотечією або протитечією) і проводять відбирання розчину з будь-якого дифузора.

Розчинник, що поступає, підігрівають у теплообмінниках 2, регулюючи температурний режим у дифузорах. Завантаження сировини

звичайно проводять в заповнений розчинником дифузор, тривалість процесу дифузії (обороту батареї) залежить від розміру часток, властивостей сировини та розчинника, числа дифузорів та їх ємності.

Для інтенсифікації процесу екстрагування широко застосовують пневматичне або циркуляційне перемішування, а також методи механічного та електрофізичного стимулювання.

Для розчинення та вилуговування з руд цільових компонентів широко застосовують автоклави, секціоновані та камерні екстрактори з механічним і циркуляційним перемішуванням пульпи.

Так, у виробництві екстракційної фосфорної кислоти апатитовий концентрат обробляють розчинами сірчаної кислоти в залізобетонних багатокамерних екстракторах ящикового типу, із установленими на криші циркуляційними заглибленими пульповими насосами.

У гідрометалургійних виробництвах використовують автоклави-екстрактори, що працюють при підвищених температурах і тиску.

У таких автоклавах подрібнена руда з розмірами часток 0,2-0,5 мм обробляється розчинами кислот або лугів. Окислювання мінералів у процесі вилуговування звичайно здійснюється подачею повітря.

За допомогою окисного екстрагування переробляють сульфідні мідно-нікелеві концентрати та руди розсіяних елементів.

Як приклад на рис. 5.6 показана будова секціонованого автоклава-екстрактора, застосовуваного для окисного розчинення кобальт-мишьяковистого концентрату.

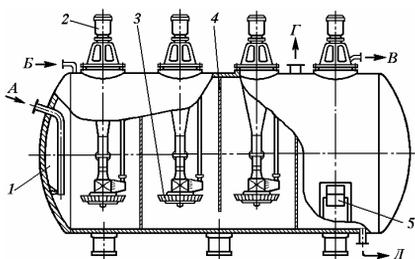


Рис. 5.6 – Секціонований автоклав-екстрактор:

А – подача пульпи; *Б* – подача розчинника; *В* – відведення розчину; *Г* – відведення газів; *Д* – відведення пульпи твердого залишку;

1 – корпус; 2 – привід мішалки; 3 – мішалка; 4 – перегородка; 5 – лапопора

Автоклави-екстрактори можуть мати обігрівну сорочку, а також можуть бути футеровані різними кислотостійкими покриттями.

Запитання та вправи для самоконтролю

1. У чому полягає фізична сутність процесів розчинення та твердофазної екстракції, у чому полягає відмінність між ними?
2. Назвіть основні стадії процесів розчинення та твердофазної екстракції.
3. Від яких факторів залежать процеси розчинення та екстрагування?
4. Від яких факторів залежить швидкість процесу масопередачі при розчиненні?
5. За якими ознаками класифікують розчинники та екстрактори?
6. Нарисуйте конструкції розчинників періодичної дії та розкажіть, як улаштовані та працюють ці апарати.
7. Нарисуйте конструкції розчинників безперервної дії та розкажіть, як улаштовані та працюють ці апарати.
8. Нарисуйте конструкції екстракторів періодичної дії та розкажіть, як улаштовані та працюють ці апарати.

Кристалізація, як метод утворення та виділення твердої фази з газової і парової фаз, рідин, розчинів і розплавів, відноситься до найпоширеніших процесів багатьох промислових технологій і природних процесів.

Кристали (від грецького *krystallos* – лід, гірський кришталь) зображують собою об'ємні тверді частинки певної форми, що характеризуються вельми впорядкованим, періодично повторюваним розміщенням атомів, іонів і молекул в просторовій кристалічній решітці речовини.

В хімічній та деяких споріднених галузях промисловості переважно з використанням кристалізації виробляють мільйони тонн мінеральних солей і добрив, чистих речовин і реактивів, багатьох лікарських засобів.

У нафтопереробній промисловості розвиваються кристалізаційні методи очищення важко поділюваних рідких вуглеводнів з використанням низьких температурах замість дорогих та енерговитратних дистиляційних методів. У металургійній промисловості метод кристалізації з розплавів використовується у виробництві чорних і кольорових металів. У харчових технологіях за допомогою кристалізації виробляють мільйони тонн сахарози та інших харчових продуктів. У будівництві на основі використання методів кристалізації в'язучих матеріалів створені грандіозні інженерні споруди (від пірамід Хеопса до найбільших гідроелектростанцій). Кристалізацію використовують в багатьох спеціальних галузях промисловості для вирощування монокристалів, застосовуваних у генераторах випромінювання (лазерах і мазерах), в інформаційних технологіях, у машинобудуванні, оптиці, радіоелектроніці, фізиці твердого тіла. У передових країнах організоване виробництво технічно важливих продуктів (кварцу і його пофарбованих різновидів, окислів металів і комплексних сполук), а також штучних дорогоцінних каменів (алмаза, рубіна, сапфіра, смарагда та багатьох ін.).

Особливістю використання процесів кристалізації в хімічній промисловості є те, що вони протікають переважно в рідкій фазі при одночасному утворенні та вирощуванні в кристалізаторах великої кількості твердих частинок в одиницю часу. Такий процес отримав назву *масової кристалізації* і є характерним для багатотонажних виробництв мінеральних добрив, солей і багатьох корисних речовин [3, 17, 46, 52, 53, 58].

Кристалізацією називають спосіб фізико-хімічного утворення твердої фази із інших фаз (газо-парової або рідкої) в результаті направленої зміни фізико-хімічних і термодинамічних параметрів складної системи.

Кристалізація із розчинів – один із найскладніших процесів хімічної технології, тому що він відноситься до термодифузійних процесів, ускладнених процесами перенесення тепла та маси речовини, а також

утворенням нової твердої фази, зародків і ростом кристалів до необхідного розміру, що одночасно протікають в об'ємі кристалізатора.

Ці особливості процесів масової кристалізації речовин із розчинів вирішальним чином впливають на технологію виробництва кристалічних продуктів, на технологічний розрахунок процесу в цілому, на вибір способу кристалізації, типу кристалізаційної установки, необхідного для реалізації процесу кристалізаційного обладнання [53, 57].

6.1 Фізико-хімічні основи кристалізації солей із розчинів

Кристалізація, як і інші фізико-хімічні та масообмінні процеси хімічної технології, характеризується статикою та кінетикою.

Статика процесу кристалізації вивчає умови рівноваги в системі кристали - розчин при конкретних фізико-хімічних параметрах стану системи. *Кінетика кристалізації* характеризує механізм утворення твердої фази та швидкість кристалізації речовини залежно від гідродинамічних, термодифузійних, фізико-хімічних і кінетичних факторів процесу.

6.1.1 Статика процесу кристалізації

Будова, форма та властивості кристалів. Кожна хімічна сполука – тверда речовина – звичайно складена з атомів хімічних елементів та утворює кристали певної кристалічної структури і форми. Структура і форма кристалів тісно пов'язані з фізичними умовами утворення речовини та фізико-хімічними властивостями атомів, що входять у кристалічну решітку. Звичайно кристали мають симетричну форму (габітус), кожній формі кристалів відповідає індивідуальна будова просторової кристалічної решітки, у вузлах котрої на певній відстані розташовані атоми, іони та молекули, що входять до складу речовини. Характерною рисою кристалів є чітко впорядковане, періодично повторюване розташування атомів, іонів і молекул, що утворюють кристалічну решітку.

Кристали утворюють симетричні багатогранники, які мають центри, осі та площини симетрії, при цьому математично доведене і практично підтвержене існування 32 видів просторових елементів симетрії реальних кристалів. Всі відомі види симетрії кристалів згруповані в сім груп видів симетрії (сингоній): триклинну, моноклинну, ромбічну, тригональну, тетрагональну, гексагональну та кубічну [51, 53].

Зовнішня форма кристалів деяких речовин та відповідні їм групи симетрії (сингонії) показані на рис. 6.1.

Форма кристалів, їх будова й фізичні властивості пов'язані зі структурою та типом кристалічної решітки, розташуванням атомів і характером хімічного зв'язку між елементами решітки, а також відстанню між ними. За типом хімічного зв'язку між елементами кристалічної решітки речовини підрозділяють на металеві, іонні та ковалентні. Так, кристали хлоридів лужних металів (NaI, NaCl, KI, KBr, KCl, LiF, NaF та ін.) утворюють кристалічні решітки кубічної сингонії, при цьому зі зменшенням відстані між атомами та іонами зростає твердість речовини та температура плавлення.

Кристали, що утворюють однакову форму при зміні деяких складових хімічних елементів, називаються *ізоморфними*.

Деякі речовини під впливом фізичних умов (температури та тиску) здатні змінювати параметри кристалічної решітки та сингонію.

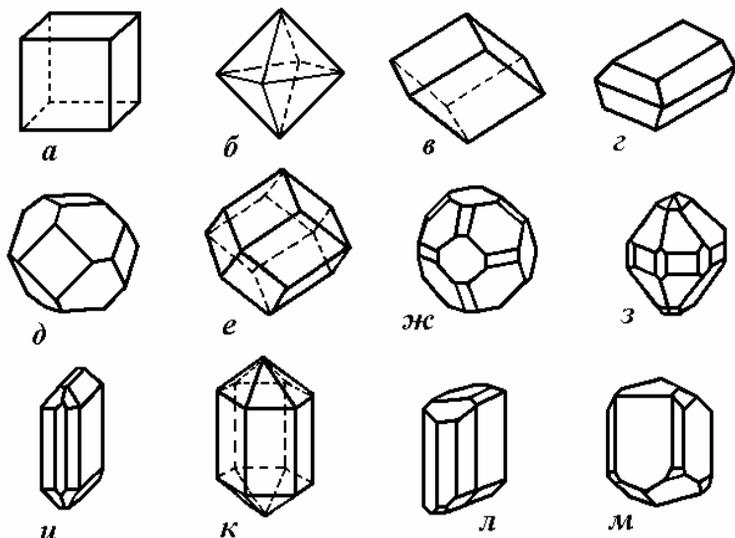


Рис. 6.1 – Зовнішня форма кристалів деяких речовин і відповідні їм групи симетрії (сингонії):

a – KCl , $NaCl$, CaF_2 ; *б* – алмаз, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; *в* – $NaNO_3$; *г* – $BaSO_4$; *д* – $Pb(NO_3)_2$; *е* – $CsCl$; *ж* – $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; *з* – K_2SO_4 ; *и* – $(NH_4)_2SO_4$; *к* – апатити, кварц; *л* – $K_2Cr_2O_7$; *м* – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;

сингонії: 1 – триклинна (*л*); 2 – моноклинна (*м*); 3 – ромбічна (*г*, *з*); 4 – тригональна (*в*); 5 – гексагональна (*в*, *к*); 6 – кубічна (*а*, *б*, *д*, *ж*)

Так алмаз, маючи кубічну гранецентровану решітку, є самою твердою серед усіх відомих речовин, при атмосферному тиску та температурах вище $1850^\circ C$ навіть у безповітряному середовищі миттєво переходить у графіт, який характеризується шаруватою гексагональною будовою кристалічної решітки, що обумовлює м'якість і крихтість графіту.

Явище зміни форми кристалів під впливом різних факторів процесу, називають *поліморфізмом*, а кристали речовини, що при цьому утворюються, *називають поліморфними*.

Температура, за якої одна кристалічна форма речовини переходить в іншу, називається температурою фазового переходу. Так, для сірки залежно від температури при атмосферному тиску встановлені дві кристалічні модифікації: у діапазон температур $0-95,5^\circ C$ сірка (жовта) кристалізується в ромбічній сингонії із щільністю 2070 кг/м^3 і температурою плавлення $112,8^\circ C$; при температурах вище $95,5^\circ C$ сірка кристалізується у вигляді блідо-жовтих кристалів моноклинної сингонії щільністю 1960 кг/м^3

із температурою плавлення 119,3°C. Зі зростанням тиску підвищується як температура фазових переходів, так і щільність упакування атомів, відповідно змінюється сингонія кристалів. Установлено, що при тисках близько 3000 МПа та температурі до 300°C стаюло є кубічна сингонія, а при тисках вище 20 тис. МПа сірка може бути переведена в металевий стан.

На форму зростаючих кристалів впливають природа розчинника, кислотність розчину і наявність домішок, спосіб і температура кристалізації, швидкість охолодження, інтенсивність перемішування, напрямки конвекційних потоків та ін. В процесі кристалізації форма кристалів також може порушуватися внаслідок різних швидкостей росту окремих граней кристала, обумовлених впливом різних факторів.

Багато хімічних сполук (солей) при різних температурах кристалізації здатні захоплювати із розчину та включати до кристалічної решітки декілька молекул води на одну молекулу солі, утворюючи кристалогідрати. Установлено, що чим вища температура розчину в процесі кристалізації, тим менше молекул води вбудовується в кристали, при цьому також змінюються і параметри кристалічної решітки. Так, сульфат дво-валентного заліза $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ при температурах кристалізації в інтервалі від -2 до $+57^\circ\text{C}$ кристалізується у формі кристалогідрату $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, у діапазоні температур $+(57-64)^\circ\text{C}$ сіль кристалізується у формі кристалогідрату $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при температурах $+(64-100)^\circ\text{C}$ у вигляді кристалогідрату $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і лише при температурах вищих за 100°C при кристалізації утворюється безводна сполука.

Найважливішими фізико-хімічними властивостями кристалічних речовин є щільність (густина), теплоємність, теплопровідність, температура плавлення й питома теплота розчинення (кристалізації).

Як впливає з наведених вище прикладів щодо сірки й вуглецю, густина кристалічної речовини залежить від сингонії кристалічної решітки, при цьому речовини із щільним упакуванням елементів кристалічної решітки мають більшу твердість і високу щільність. Так, найбільш щільними є кристали з металевим хімічним зв'язком і з гранецентичним кубічним або гексагональним упакуванням.

Для характеристики вироблених кристалічних продуктів і солей важливими характеристиками є істинна та насипна густина. *Істинною густиною* називають відношення маси кристалічної щільної частинки до займаному нею об'єму. При визначенні істинної густини речовини вважають, що частинка не має шарин і внутрішніх макропор, тому одним з поширених методів експериментального визначення істинної густини є метод витиснення газу з макропор речовини нерозчинною рідиною. Істинна густина неорганічних речовин, як правило, вища від густини води й багатьох органічних розчинників. У зв'язку із цим, істинна густина кристалогідратів неорганічних солей менша від густини безводної солі. Істинну густину кристалічних речовин, солей і кристалогідратів звичайно визначають експериментально та представляють у таблицях залежно від їх хімічного складу і фізичного стану [12, 21, 48, 53].

Для сипких речовин, солей і добрив найчастіше використовують параметр, названий *насипною густиною*, що характеризує масу одиниці об'єму вільно засипаного у мірну посудину шару дисперсних часток.

Істинна густина кристалічних речовин звичайно більша від їх насипної густини, тому що частина об'єму зернистого шару завжди зайнята повітрям. Густина кристалічних суспензій теж, як правило, менша від істинної густини кристалічних частинок, що знаходяться у суспензії.

Характеристикою вільного, незаповненого твердими частками об'єму зернистого шару, є *порізність* шару, при цьому між об'ємами вільно насипаного зернистого шару, твердого речовини, насипною та істинною густиною встановлені такі співвідношення

$$\varepsilon_o = \frac{V_{uu} - V_m}{V_{uu}} = 1 - \frac{V_m}{V_{uu}} = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_i}, \quad (6.1)$$

на основі яких визначена залежність між істинною і насипною густиною зернистих частинок та порізністю зернистого шару

$$\rho_n = (1 - \varepsilon_o) \rho_i, \quad (6.2)$$

де ε_o – порізність нерухомого зернистого шару; V_{uu} , V_m – об'єми зернистого шару та власне твердих часток відповідно; ρ_i , ρ_n – істинна густина твердих частинок та насипна густина зернистого шару відповідно, кг/м^3 .

Порізність зернистого шару та відповідно насипна густина залежать від форми частинок, від гранулометрії розмірів частинок у шарі, від способу їх укладання, від їхньої вологості. Для більшості повітряно сухих вільно засипаних неущільнених кристалічних порошків із частками округлої форми порізність змінюється у межах $\varepsilon_o = 0,36 - 0,44$.

Для процесів масової кристалізації солей з розчинів дуже важливою характеристикою кристалічного порошку є *питома поверхня* – зовнішня сумарна поверхня частинок загальною масою один кг.

Для частинок однакової форми та вузького гранулометричного складу (коли відношення $(d_{max}/d_{min}) \leq 1,41$) питома поверхня частинок

$$f_y = 6 / \varphi_c d_c \rho_m,$$

де φ_c – коефіцієнт сферичності, що виражає відношення поверхонь частинок однакової маси відповідно сферичної та несферичної форми; d_c – середній діаметр частинок, визначений як середньгеометрична величина, $d_c = \sqrt{d_{max} \cdot d_{min}}$; ρ_m – істинна густина твердих частинок; f_y – питома поверхня частинок, кг/м^2 .

Для полідисперсних несферичних кристалічних частинок однакової форми питому поверхню визначають за залежністю

$$f_{yn} = \frac{6}{\rho_m} \cdot \frac{1}{\sum_1^n (m_i d_{ci} \varphi_i)},$$

де m_i – масова частка окремих монофракцій частинок; d_{ci} – середній діаметр монофракції частинок; φ_{ci} – коефіцієнт сферичності окремих монофракцій частинок.

Розчинність солей у воді. Міжфазна взаємодія розчинних твердих речовин з розчинником призводить до утворення однорідного розчину.

Особливістю водно-солевих розчинів є їхній змінний склад залежно від фізичних властивостей речовини і розчинника, а також обмежена розчинність речовини у визначеному (певному) об'ємі розчинника.

Здатність речовини вступати у взаємодію з розчинником і тією чи іншою мірою розподілятися між фазами на молекулярному рівні називають *розчинністю*. Розчинність є дуже важливою характеристикою індивідуальних властивостей речовини та по суті визначає спосіб її виділення – кристалізації з розчину. Вибір способу кристалізації заснований на скерованій зміні розчинності речовини в розчиннику з урахуванням властивостей системи та умов проведення процесу.

Процеси розчинення речовини в розчиннику на молекулярному рівні являють собою руйнування кристалічної решітки та перерозподілу атомів, молекул і іонів хімічних елементів у міжмолекулярному об'ємі розчинника при одночасній зміні міжмолекулярних сил взаємодій у системі розчинник - розчинена речовина. Процес розчинення речовини супроводжується тепловим ефектом, величина якого залежить від фізико-хімічних властивостей розчинного та від форми зв'язку атомів, іонів і молекул розчинної речовини з атомами й молекулами розчинника.

Залежно від властивостей розчинної речовини та розчинника тепло розчинення може бути негативною (ендотермічною – з поглинанням тепла) або позитивною (екзотермічною - з виділенням тепла).

Найпоширенішим – універсальним розчинником у природі є вода, тому що в ній розчиняються практично всі відомі речовини, але в різній мірі. Граничною *мірою розчинності* є концентрація насиченого розчину щодо розчиненої солі залежно від температури.

Концентрацію розчину щодо розчиненої речовини найчастіше виражають в % мас. (масова концентрація), числом молів розчиненої речовини в 1000 мл води (моляльна концентрація) або числом молів розчиненої речовини в 1000 молях води (мольна концентрація).

Розчинність твердих речовин у розчинниках залежить від фізико-хімічних властивостей розчинника і речовини, що розчиняється, а також від температури і тиску. Залежність розчинності речовин від названих факторів представляють у вигляді діаграм розчинності.

За певних фізичних і термодинамічних умов у системі розчинна речовина – розчинник досягається *динамічна рівновага*, названа *станом насичення*, при якому маса речовини, що розчиняється і переходить до розчину, та маса солі, що виділяється із розчину – кристалізується, залишаються незмінними і незалежними від часу.

Для двокомпонентних систем, коли в розчиннику знаходиться всього одна розчинена речовина, найбільш зручною для розрахунків є діаграма розчинності в координатах концентрація – температура.

На рис. 6.2 представлені дані щодо розчинності деяких солей у воді залежно від хімічних властивостей і температури.

Розчинність речовин у воді пов'язують із концентрацією солі в насиченому розчині та з впливом температури.

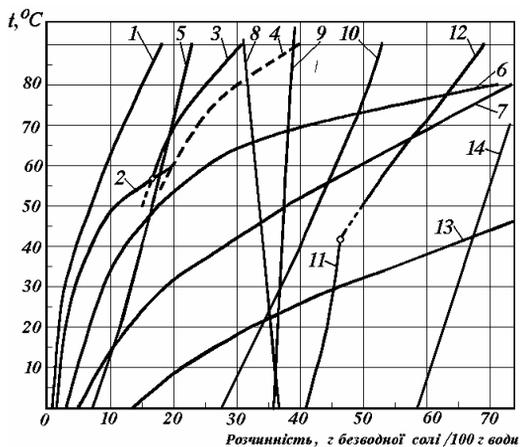


Рис. 6.2 – Розчинність деяких солей у воді залежно від температури та хімічних властивостей:

- 1 – KClO_4 ;
- 2 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 5 – K_2SO_4 ; 6 – $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$;
- 7 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 8 – $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 9 – NaCl ; 10 – KCl ;
- 11 – $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- 12 – $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 13 – KNO_3 ; 14 – K_2CrO_4

Речовини, концентрація яких у насиченому розчині при кімнатній температурі перевищує 20 % мас., називають добре розчинними; речовини, розчинність яких менше 5% мас., називають слабо розчинними.

Розглядаючи розчинність як різновид обмінних реакцій між речовиною та розчинником, залежність розчинності речовини від температури для ідеальних розчинів описується відомим термодинамічним рівнянням Вант-Гоффа - Арреніуса [40, 53]

$$\frac{d(\ln N)}{dT} = -\frac{q}{RT^2} \quad (6.3)$$

Зважаючи на те, що теплота розчинення не залежить від температури, після інтегрування рівняння (6.3) знайшли

$$\ln(N_{T_2} / N_{T_1}) = (q/R)[(1/T_2) - (1/T_1)], \quad (6.4)$$

де N_{T_1} , N_{T_2} – мольні частки розчиненої речовини в насиченому розчині при температурах T_1 і T_2 відповідно; q – мольна теплота розчинення речовини в розчиннику.

Ентальпія розчинення звичайно залежить від енергії гідратації – енергії, що виділяється при розчиненні речовини у воді, та енергії руйнування кристалічної решітки. Вважають, що якщо енергія гідратації менша від енергії руйнування кристалічної решітки, то речовина практично не розчиняється у розчиннику за певної температури.

З рівняння (6.4) випливає і для багатьох солей експериментально підтверджено, що якщо процес розчинення супроводжується поглинанням тепла, то розчинність солі зростає з підвищенням температури.

Розчинність речовин у реальних розчинах значно відрізняється від розрахованої за рівнянням (6.4), тому що в розчинах, крім руйнування кристалічної решітки при розчиненні речовини, відбувається також виділення іонів, аніонів і катіонів, що вступають у певну термодинамічну та хімічну взаємодію з розчинником та утворюють з ним неміцні

сполуки (гідрати або сольвати). Тому в практичних розрахунках звичайно використовують експериментальні дані щодо розчинності, подані в довідковій літературі у вигляді таблиць і діаграм [12, 21, 48, 58].

Хімічні сполуки, розчинність яких збільшується з підвищенням температури (рис. 6.2), звично відносять до речовин із *прямою розчинністю* та позитивним температурним коефіцієнтом розчинності (криві 1, 3, 5); сполуки, розчинність яких знижується з підвищенням температури, називають речовинами із *зворотною розчинністю* (крива 4), при цьому температурний коефіцієнт розчинності також є від'ємним.

Якщо в процесі кристалізації солі змінюється модифікація кристалічної фази та утворюються кристалогідрати з різним числом молекул води в складі утвореної сполуки, то це відображується на діаграмі розчинності у вигляді появи точки перегину – зламу кривої, що помітно змінює напрямок нахилення кривої розчинності (криві 2-3 й 11-12).

Підвищення тиску в системі речовина – розчинник при постійній температурі в межах до 10 атм внаслідок нестисливості рідин практично не помічається на розчинності більшості речовин. Підвищення тиску понад 100 атм може збільшувати або зменшувати розчинність речовини. Так, для виробництва монокристалів коштовних сполук застосовують процеси кристалізації в гідротермальних умовах і вирощують великі кристали окису кремнію (кварцу, аквамарину, топаза та ін.), окислів деяких металів (наприклад, забарвлених різновидів оксиду алюмінію – сапфіра, рубіна або окислів цинку) та багатьох інших хімічних сполук.

Додавання в розчин у невеликих кількостях інших компонентів не тільки дозволяє розширити або понизити розчинність основної речовини, але й дозволяє змінити форму вирощуваних кристалів.

Застосування змішаних розчинників (водно-кислотних або водно-лужних розчинів) дозволяє збільшити або зменшити розчинність основної речовини. Використання органічних розчинників – спиртів, кетонів та інших сполук дозволяє методами кристалізації одержувати неорганічні та органічні сполуки у хімічно чистому стані. Застосування спиртів, як висоложуючих реагентів, широко практикують у хіміко-фармацевтичній промисловості для виділення лікарських засобів.

Для зображення розчинності двох солей в однокомпонентному розчиннику найчастіше використовують діаграми у вигляді рівностороннього або прямокутного трикутника. Схематичне зображення такої діаграми подано в книгах [51, 53], при цьому розчинність індивідуальних сольових компонентів відкладають на сторонах трикутника.

В цьому разі зміна розчинності компонентів залежно від температури відбивається на діаграмі у формі кривих – ізотерм. Залежно від способу кристалізації (охолоджувальної або випарної) з допомогою променя кристалізації, положення фігуративної точки системи та відповідного поля кристалізації визначають склад утворюваної кристалічної фази (чистих індивідуальних речовин або подвійних солей).

6.1.2 Кінетика процесу кристалізації

Кінетикою кристалізації називають фізико-хімічні явища, що супроводжують процес утворення твердої фази у розчині, а також враховують вплив основних факторів і параметрів процесу на швидкість та механізм виділення і перенесення речовини в системі розчин – кристал.

Отже, кінетика кристалізації солей з розчинів, по суті, описує розвиток у часі процесів утворення й росту кристалів у нерівноважній системі, що складається з розчинника і розчиненої речовини та знаходиться під впливом певних фізико-хімічних і термодинамічних параметрів.

Усякий процес кристалізації умовно прийнято розглядати як багато-стадійний, що включає як мінімум три стадії:

- утворення і підтримування в системі розчин – розчинена речовина нерівноважного (пересиченого) стану;
- утворення стійких, здатних до подальшого росту зародків – ядер кристалів, та їх ріст;
- масове вирошування кристалів до заданого розміру зерен.

Звичайно, у процесах масової кристалізації ці стадії практично протікають одночасно й послідовно (у періодичному процесі), або безупинно (у безперервному процесі), при цьому варто мати на увазі, що кожна зі стадій є досить розгалуженою.

Масова кристалізація солей може відбуватися тільки в пересиченому розчині, що має фактичну концентрацію розчиненої речовини трохи вищою від її рівноважної концентрації за певної температури.

Отже, для створення умов кристалізації першочергово потрібно одержати *пересичений розчин*, при цьому існує багато способів одержання пересичених розчинів, по суті визначальних для *способів кристалізації*.

Властивості та характеристики пересичених розчинів. Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії, розвинутої акад. Я.І. Френкелем, насичений водно-сольовий розчин являє собою досить складну ультрамікрогетерогенну систему, у якій атоми, іони та молекули розчиненої речовини і розчинника на молекулярному рівні певним чином взаємодіють між собою. Під впливом теплового руху молекул і зміни фізичних умов у розчині виникають локальні флуктуації (випадкові відхилення фізичних величин) густини, концентрації та температури, при цьому в ньому утворюються й розпадаються квазі(майже) - кристалічні блоки молекул. Навіть при досить незначному зниженні температури і локальному підвищенні концентрації в розчині збільшується швидкість утворення квазікристалічних блоків, вони групуються в більші утворення, розчин стає пересиченим, у ньому формуються умови для утворення стійких зародків - агрегатів молекул, що утворюють елементарні мікрокристали з елементами кристалічної решітки та здатних до подальшого укрупнення - росту.

Розміри і число виникаючих мікрокристалічних блоків залежать від перепаду температур, величини досягнутого локального пересичення розчину та інтенсивності енергетичних впливів.

Таким чином, пересичений розчин варто розглядати як систему, у якій за даної температури концентрація розчиненої речовини трохи перевищує концентрацію насиченого розчину.

Пересичений розчин є якісною характеристикою нерівноважного стану системи і характеризується в першу чергу тим, що це нестійка (лабільна) або відносно стійка (метастабільна) система. Агрегати молекул розчиненої речовини у розчині перебувають у відносно стійкому – метастабільному – рівноважному стані з розчином. Перехід від метастабільного стану в стабільний – рівноважний супроводжується виділенням і осадженням твердої фази – кристалізацією. Цей процес, залежно від величини пересичення розчину, відбувається або на зовнішній поверхні зародків і кристалів, або безпосередньо в об'ємі розчину.

Пересичені розчини в процесах масової кристалізації створюють штучно декількома способами, а саме:

- охолодженням (переохолодженням) концентрованого розчину нижче температури насичення на десять частки градуса;
- випарюванням частини розчинника, при цьому збільшується концентрація розчиненої речовини в розчині;
- комбінацією (сполученням) процесів охолодження розчину з випарюванням частини розчинника;
- введенням у розчин певного додаткового компонента (нового розчинника або нової речовини), що порушує термодинамічну рівновагу в системі розчин - речовина з основною розчиненою речовиною, та знижує розчинність цільового компонента.

Відповідно до методів одержання пересичених розчинів розрізняють такі основні *способи масової кристалізації із розчинів*: охолоджувальну (ізогідричну); випарну (ізотермічну); реакційну та висоложуючу.

Незалежно від способу одержання пересиченого розчину, будь-який пересичений розчин містить деяку надлишкову кількість розчиненої речовини порівняно з її розчинністю за відповідної температури.

Кількісною мірою відхилення – характеристикою нерівноважного стану в системі розчин – розчинена речовина є *пересичення*.

У процесах кристалізації розрізняють абсолютне і відносне пересичення розчину.

Абсолютне пересичення розчину виражають за допомогою різниці між фактичною і рівноважною концентраціями речовини в розчині за однакової температури, при цьому

$$\Delta x = x - x_p, \quad (6.5)$$

де x – фактична (робоча) концентрація речовини в розчині за даної температури; x_p – розчинність речовини в розчині в умовах термодинамічної рівноваги.

Абсолютне пересичення звичайно виражають у грамах розчиненої речовини на кг розчину або в грамах речовини на літр розчину.

Відносне пересичення розчину прийнято виражати відношенням фактичної (робочої) концентрації речовини в розчині до її розчинності за певної температури відповідно, при цьому

$$\gamma = x / x_p .$$

Різні речовини при розчиненні в певному розчиннику можуть утворювати розчини з різним рівнем досягнутого граничного пересичення.

Граничним пересиченням називають такий рівень розчинності речовини в розчині, при якому пересичений розчин ще зберігає стійкість без видимих ознак кристалізації. На величину досягаемого граничного пересичення впливають у першу чергу природа та властивості розчинної речовини і розчинника, а також температура, швидкість охолодження та енергетичні впливи (рух або механічне перемішування розчину, електричне і магнітне поле, ультразвук та ін.). Щодо здатності утворювати пересичені розчини неорганічні солі класифіковані на шість груп [53].

У відповідності до сучасних уявлень про природу насичених і пересичених розчинів, на діаграмі розчинності речовини в розчиннику в координатах температура - концентрація ($T - X$), крім *кривої розчинності AA* за певних умов можна експериментально побудувати *криву граничних пересичень BB*, що отримала назву *метастабільної границі*.

Область між кривими *AA* і *BB* отримала назву *метастабільної зони* пересиченого розчину (рис. 6.3).

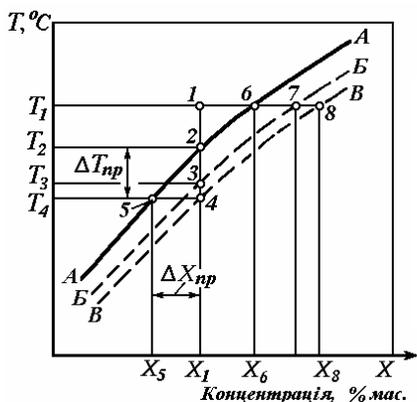


Рис. 6.3 – Діаграма стану водно-сольового розчину при кристалізації солі:

- A - A* – крива розчинності солі;
- B - B* – крива відносної стійкості розчину;
- B - B* – метастабільна границя;
- 1-2-3-4-5 - хід процесу охолоджувальної (ізогідричної) кристалізації;
- 1-6-7-8 - хід процесу випарної (ізотермічної) кристалізації

На відміну від кривої розчинності, що займає відносно фіксоване положення, метастабільна границя не має фіксованого положення, тому що величина досягаемого граничного пересичення залежить від багатьох фізичних і кінетичних факторів.

Область пересичених розчинів, розташована нижче метастабільної границі *BB*, названа *лабільною* (нестійкою) і характеризується тим, що в ній розчин миттєво втрачає стійкість і кристалізується спонтанно.

Як встановлено експериментально, положення метастабільної границі залежить від фізичної природи розчиненої речовини і розчинника, а також від температури розчину та швидкості його охолодження.

Встановлено, що розчини при низьких температурах є більш стійкими, ніж при високих, повільне охолодження розчину дозволяє досягти більш високих значень граничних пересичень.

З підвищенням інтенсивності руху розчину або його перемішування досягнуте граничне пересичення помітно менше, ніж у спокійних і

неперемішуваних розчинах. Присутність у розчині кристалів і часток, здатних викликати кристалізацію, енергетичні впливи, наявність домішок та інші фактори знижують рівень граничного пересичення.

Враховуючи викладене, область метастабільної зони пересичених розчинів запропоновано додатково ділити на дві зони: зону (*a-a*), розташовану між кривими *A-A* та *B-B*, у межах якої речовина майже нездатна кристалізуватися мимовільно, а може кристалізуватися лише на внесеній ззовні кристалічній поверхні – затравці; зону (*b-b*), розташовану між кривими *B-B* та *B-B*, у межах якої речовина здатна кристалізуватися спонтанно залежно від різних фізичних і кінетичних факторів процесу.

Граничне пересичення розчину, що відповідає його метастабільній границі, Сіновієцем [58] рекомендовано визначати за залежністю

$$\Delta x_{np} = k \cdot M_c \cdot x_o, \quad (6.6)$$

де k – константа, що враховує відносний концентраційний коефіцієнт розчинності солі в розчині; M_c – молекулярна маса розчиненої речовини; x_o – розчинність солі в розчиннику за заданої температури, г солі/100 г води.

Концентраційний коефіцієнт розчинності солі у розчиннику залежно від температури розчину визначають за відношенням

$$a = \Delta x / (\Delta t \cdot x_o),$$

де Δx – зміна розчинності солі в розчині за заданої температури; Δt – різниця температур на серединній ділянці кривої розчинності, що включає задану температуру, звичайно для зручності розрахунків приймають $\Delta t = 10^\circ\text{C}$.

Залежно від величини концентраційно-температурного коефіцієнта розчинності константу рівняння (6.6) визначають за формулами:

– для безводних солей:

$$\text{при } a \leq 0,008 \quad k = 1,81 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(0,006 \cdot t); \quad (6.7)$$

$$\text{при } a > 0,008 \quad k = 8,55 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,0163 \cdot t); \quad (6.8)$$

$$\text{– для кристалогідратів при } a > 0,008 \quad k = 1,1 \cdot 10^{-3}. \quad (6.9)$$

Граничне пересичення розчинів при перемішуванні та таких, що несуть тверду фазу, Пономаренко та співавтори [54] запропонували визначати за залежністю

$$\Delta x_{np}^* = \frac{k \cdot M_c \cdot x_o}{1 + 4,5 \cdot (1 - \exp(-12,5 \cdot a_{20}))}, \quad (6.10)$$

де a_{20} – фактор відносної розчинності солі, зведений до температури 20°C , при цьому $a_{20} = \Delta x / (\Delta t \cdot x_{20})$; x_{20} – розчинність солі у розчині при температурі 20°C .

З рівняння (6.10) випливає, що граничні пересичення перемішуваних розчинів у присутності твердої фази менші, порівняно з визначеними за рівнянням (6.6) для однакових розчинів при одній і тій же температурі.

Відзначимо, що залежність (6.10) можна розглядати як рівняння, що описує положення кривої відносно стійких розчинів, що визначають ширину зони (*a-a*), та у якій розчини не кристалізуються мимовільно.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що граничному пересиченню розчину відповідає певне його граничне переохолодження, при цьому показано [53], що величина ΔT_{np} залежить від питомої теплоти розчинення солі та визначається за рівнянням

$$\Delta T_{np} = 62,59q^{-0,772} \cdot \exp(-0,027q). \quad (6.11)$$

де q – питома теплота розчинення солі в розчиннику, ккал/кмоль.

В основу класифікації речовин, здатних утворювати пересичені розчини, покладене правило Вант-Гоффа, відповідно з яким стійкість пересичених розчинів солей зростає зі збільшенням добутку валентності іонів, що утворюють сіль, а при однаковій валентності – зі збільшенням числа молекул кристалогідратної води, що входять у склад солі.

Щодо здатності речовин утворювати стійкі пересичені розчини хімічні сполуки класифіковані на 6 груп [53]:

1) одновалентні безводні солі; 2) дво- і тривалентні безводні солі; 3) одно- і двовалентні кристалогідрати (число молекул води не перевищує двох); 4) дво-, три- і чотиривалентні кристалогідрати; 5) чотири- і більш валентні кристалогідрати; 6) кристалогідрати, що спонтанно (мимовільно) не кристалізуються. Відносна стійкість пересичених розчинів збільшується від першої групи до шостої.

Введення у водний розчин органічних розчинників типу спиртів, кетонів, вуглеводнів, ефірів та ін., як правило, знижує стійкість пересичених розчинів і викликає швидку кристалізацію розчиненої речовини.

Закономірності зародкоутворення (нуклеації). Для того, щоб у пересиченому розчині почалася кристалізація, необхідно, щоб у ньому з'явилися стійкі зародки - дрібні частки твердої фази, що перебувають у рівновазі з пересиченим розчином і здатні до подальшого росту. У питанні про виникнення стійких зародків та їх росту дотепер не існує єдиної точки зору, тому що процес зародкоутворення кристалів проходить на молекулярному рівні і не піддається безпосередньому експериментальному спостереженню. Проте, паралельно існують дві теорії зародкоутворення: теорія гомогенного та гетерогенного зародкоутворення [52, 53, 57, 58].

Відповідно до теорії *гомогенного зародкоутворення*, стійкий зародок певного критичного розміру утворюється в пересиченому розчині мимовільно (спонтанно) у результаті непружних зіткнень молекул речовини, локальних флуктуацій концентрації та густини розчиненої речовини, що відбуваються внаслідок теплового руху молекул.

Число молекул у стійкому зародку коливається від десятка до декількох тисяч, а стійкість і здатність зародка до подальшого росту визначаються в першу чергу величиною пересичення розчину і рівнем енергетичних впливів (коливань температури, перемішування, впливу магнітного та електричного полів та ін.). Після досягнення зародком критичного розміру подальший його ріст пов'язаний зі зниженням поверхневої енергії, що термодинамічно не вигідно і викликає мимовільний процес кристалізації, супроводжуваний зменшенням вільної енергії.

Отже, теорія гомогенного зародкоутворення пояснює можливість спонтанної появи зародків у результаті спільної взаємодії молекулярно-кінетичного і флуктуаційного механізмів, з урахуванням термодинамічного стану системи і роботи (енергії) зародкоутворення.

На основі термодинамічних досліджень Гіббса, Фольмера, Странського та Каішева були отримані рівняння для визначення роботи щодо швидкості утворення стійких зародків [53].

Кількість енергії (роботи), необхідної для утворення стійкого зародка, визначається за рівнянням

$$A = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{16\pi r^3 M^2 \sigma^2}{3(\rho RT)^2 (\ln C/C_o)^2}, \quad (6.12)$$

де r – критичний радіус зародка; σ – поверхневий натяг (енергія) частинки на міжфазовій границі з розчином; ρ – густина речовини; T – абсолютна температура; M – молекулярна маса; (C/C_o) – відносне пересичення розчину.

Радіус критичного зародка визначається за рівнянням

$$r_{кр} = 2M\sigma / \rho RT \cdot \ln(C/C_o). \quad (6.13)$$

З рівнянь (6.12) – (6.13) випливає, що розмір критичного зародка експоненційно залежить від величини відносного пересичення розчину, отже спонтанне зародкоутворення може відбуватися при порівняно високих пересиченнях, при цьому радіус критичного зародка зменшується з підвищенням температури і зі збільшенням рівня пересичення.

Відзначимо, що чим менший радіус критичного зародка, тим вищим повинне бути пересичення розчину для рівноважного існування зародка за інших рівних умов, і отже, більш крупні кристалічні утворення для свого росту потребують менших пересичень розчину.

Швидкість зародкоутворення звичайно називають число частинок, що утворюються в одиниці об'єму розчину за одиницю часу, при цьому її величину на основі рівняння (6.12) можна розрахувати за залежністю

$$J = k \exp\left[-\frac{16\pi\delta^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 (\ln C/C_o)^2}\right]. \quad (6.14)$$

Рівняння (6.14) показує, що швидкість зародкоутворення залежить від поверхневого натягу на границі розділу фаз, від температури та пересичення розчину, причому пересичення розчину впливає більш вагомим.

У практичних розрахунках використовують менш складну залежність, у якій замість відносного використовують значення абсолютного пересичення, при цьому [52, 53]

$$J = k_1 (C - C_o)^m, \quad (6.15)$$

де k_1 – константа, що враховує властивості системи кристал – розчинник; m – показник, величина якого змінюється для різних солей у межах $m = 2,0 - 4,5$.

Відзначимо, що спонтанне зародкоутворення в реальних процесах кристалізації із розчинів настає при менших пересиченнях, чим це впливає з рівнянь (6.12) – (6.14).

Відповідно до загальнопризнаних положень щодо пересичених розчинів, викладених в роботах В.Г. Хлопіна і Я.І. Френкеля, у насиченому розчині задовго до початку кристалізації утворюються квазікристалічні блоки - субмікрозародки, які мають структуру кристалічної решітки розчиненої речовини і перебувають у метастабільній рівновазі з розчином. Навіть незначне збільшення пересичення розчину сприяє укрупненню субмікрозародків, переходу їх у стабільний кристалічний стан і збільшенню (росту) їх до розмірів часток, що є стійкими центрами кристалізації. Таким чином, наявність у розчині субмікрозародків значно знижує роботу утворення стійких зародків, при цьому утворення і ріст зародків протікають при значно меншому пересиченні. Ця теорія одержала практичне підтвердження в багатьох експериментальних роботах.

Ще на зорі початку систематичних досліджень процесів кристалізації (кінець 18 - початок 19 століття) було помічено, що додавання у пересичений розчин дрібної частинки розчиненої солі викликає появу великої кількості дрібних кристалів і ініціює швидку кристалізацію у всьому об'ємі розчину. Перемішування розчину скляною паличкою та постукування по стінці посудини також ініціювали початок кристалізації. Тим самим, була висунута теорія утворення зародків у результаті введення в розчин іззовні готових поверхонь розділу та ініціювання зародкоутворення енергетичними впливами на пересичений розчин.

Теорія *гетерогенного зародкоутворення*, що стала тепер широкознаною, базується на ідеях утворення зародків на готових поверхнях розділу фаз – на тріщинах і нерівностях стінок посудини, у якій перебуває пересичений розчин, на дрібних порошинах розчиненої солі або на частках, ізоморфних з розчиненою речовиною, а також на інших активних центрах.

Таким чином, ідея гетерогенного зародкоутворення зводиться до того, що поява та наявність у пересиченому розчині будь-яких активних центрів знижує роботу утворення зародків, ініціює їх появу та сприяє росту.

У процесах масової кристалізації солей із розчинів різновид гетерогенного зародкоутворення – *вторинна нуклеація* – розглядається як результат появи великої кількості зародків внаслідок зіткнень кристалів між собою, з контактом частинок із стінками апаратів, з робочими органами мішалок, з рухом і стиранням часток у потоці розчину.

Для керованого росту кристалів до заданої величини всі негативні наслідки гетерогенного зародкоутворення необхідно звести до мінімуму за допомогою контролю за температурою процесу, за складом та концентрацією розчинів, рівнем пересичення, а також вибором відповідного кристалізаційного обладнання.

Керуючи величиною робочого пересичення розчину та числом зростаючих часток, в експериментальних мінералогічних і фізичних лабораторіях виробляють великі монокристали вагою до декількох кілограмів, а в процесах керованої масової кристалізації одержують крупнокристалічні солі з розміром зерен у межах $d_k = 2-5$ мм [46, 48, 54].

Ріст кристалів. Саме виникнення стійких зародків й їх укрупнення включає етапи росту, проте швидкість відкладення речовини та ріст кристалів безпосередньо пов'язані й зі швидкістю зародкоутворення.

У кінетиці кристалізації прийнято розрізняти лінійну швидкість росту граней кристала (при вирощуванні великих монокристалів) і масову швидкість росту при виробництві кристалічних продуктів.

Лінійна швидкість росту грані кристала показує швидкість відкладення речовини в напрямку нормалі до поверхні грані в одиницю часу і визначається за залежністю

$$\delta_z = \frac{\Delta M}{\rho_k F \tau}, \quad (6.16)$$

де δ_z – лінійна швидкість росту грані кристала, м/с; ΔM – маса викристалізованої речовини на поверхні грані кристала, кг; ρ_k – густина кристала, кг/м³; F – поверхня грані, м²; τ – час, протягом якого зростає кристал, с.

Для багатьох мінеральних солей швидкість лінійного росту граней досить незначна і становить $(0,02 - 0,06) \cdot 10^{-6}$ м/с або $(0,07 - 0,2)$ мм/год. Варто вказати, що швидкість лінійного росту різних граней кристала різна, що частково пояснює зміну форми кристалів у процесі їх росту.

У виробничих умовах *швидкістю процесу масової кристалізації* називають приріст маси речовини, виділюваної з розчину в одиницю часу на одиницю сумарної поверхні зростаючих кристалів та в розрахунок на одиницю рушійної сили (пересичення), тобто під швидкістю масової кристалізації розуміють величину коефіцієнта масопередачі для типових масообмінних процесів

$$K_k = \Delta M / \Delta C_{cp} F \tau. \quad (6.17)$$

Стаціонарний процес росту кристалів у процесах масової кристалізації включає такі основні, одночасно протікаючі стадії:

- перенесення речовини з навколишнього об'єму розчину до поверхні граней зростаючих кристалів за допомогою конвективної дифузії;
- різноманіття поверхневих явищ, що одержали назву “поверхневої реакції” та відбуваються на гранях зростаючого кристала.

Транспортування речовини, що кристалізується, з ядра потоку розчину до граней зростаючих кристалів протікає за допомогою механізму дифузійно-конвективного переносу.

Швидкість дифузійно-конвективної стадії переносу речовини з ядра потоку розчину до границі розділу фаз пов'язана з масовим потоком рівнянням

$$j_k = \Delta M / F_k \tau = \beta_\delta (C - C_i), \quad (6.18)$$

де β_δ – коефіцієнт швидкості дифузійно-конвективної стадії підведення речовини, кг/(м²·с); C, C_i – концентрації речовини в ядрі потоку розчину та на границі розділу фаз відповідно.

Аналізуючи процеси “поверхневої реакції”, що протікають на міжфазній границі між дифузійним підшарком і поверхнею грані кристала, розрізняють такі елементарні акти [52, 53, 57]:

- об'ємну дифузію сольватованих іонів через дифузійний та адсорбційний підшарки на поверхні грані кристала;
- поверхневу дифузію – міграцію сольватованих і несольватованих іонів на гранях кристала;
- часткову або повну десольватацію іонів на грані кристала;
- вбудову десольватованих атомів та іонів у кристалічну решітку;
- протитичіну дифузію молекул води через адсорбційний і дифузійний підшарки на поверхні граней.

Масовий потік речовини, що відкладається на поверхні граней кристалів за рахунок “поверхневої реакції”, описується рівнянням хімічної кінетики і дорівнює

$$j_p = \beta_p (C_i - C_o)^n, \quad (6.19)$$

де β_p – константа швидкості процесу “поверхневої реакції”; C_i, C_o – концентрації розчиненої речовини на границі розділу фаз і рівноважна на поверхні грані відповідно; n – показник, що визначає порядок “поверхневої реакції”, $n = 1,5 - 4,0$ [52, 57, 58].

У стаціонарному процесі кристалізації дифузійний і кінетичний потоки звичайно дорівнюють один іншому, при цьому

$$\beta_\delta (C - C_i) = \beta_p (C_i - C_o)^n. \quad (6.20)$$

Сумарний масовий потік речовини, що переходить із розчину та кристалізується на поверхні кристала, виражається рівнянням

$$j_k = K_\kappa (C - C_o)^m, \quad (6.21)$$

де m – показник, величина якого для різних солей варіює в інтервалі $m = 1 - 2$ [47, 52, 57].

На основі правила адитивності дифузійних опорів у фазах та приймаючи $m = 1$ і $n = 1$, була отримана залежність між коефіцієнтом масопередачі для процесу кристалізації в цілому та окремими коефіцієнтами масовіддачі у фазах, при цьому

$$K_\kappa = \frac{1}{\left[(1/\beta_\delta) + (1/\beta_p) \right]} = \frac{\beta_\delta \cdot \beta_p}{(\beta_\delta + \beta_p)}. \quad (6.22)$$

Рівняння (6.22) дозволяє визначити стадію процесу, що лімітує процес в цілому, при цьому виділені [52, 57] три характерні області протікання процесів кристалізації:

а) *дифузійну область*, коли швидкість “поверхневої реакції” досить велика, тобто $\beta_p \gg \beta_\delta$. У цьому випадку величиною β_p у знаменнику рівняння (6.22) можна зневажити, у результаті отримано $K_\kappa \approx \beta_\delta$ й, отже, лімітуючою стадією процесу кристалізації в цілому є швидкість конвективно-дифузійного перенесення речовини з ядра потоку до границі розділу фаз, при цьому товщина дифузійного підшарку на поверхні граней залежить від гідродинамічних умов біля граней кристалів;

б) аналогічним чином, якщо швидкість конвективно-дифузійної стадії значно більша швидкості “поверхневої реакції”, тобто $\beta_\delta \gg \beta_p$, то в цьому випадку $K_\kappa \approx \beta_p$ і отже, швидкість процесу кристалізації цілком

визначається швидкістю фізико-хімічних актів на границі розділу фаз, при цьому коефіцієнт масопередачі практично не залежить від гідродинамічної обстановки біля кристалів. В цьому разі стадією, що лімітує процес в цілому, є швидкість вбудування іонів та атомів у кристалічну решітку і цю область кристалізації називають *кінетичною*;

в) *дифузійно-кінетичну область*, якщо окремі коефіцієнти масопередачі є величинами близького порядку, та швидкість масопередачі в цілому залежить одночасно від швидкості конвективної та кінетичної стадій процесів на границі розділення фаз.

Кристалізація багатьох мінеральних солей і добрив протікає переважно в дифузійній області, при цьому швидкість відкладення речовини на поверхні кристалів звичайно залежить від фізико-хімічних властивостей солі і розчинника, від пересичення розчину і температури, а також від гідродинамічних умов взаємодії зростаючих кристалів з розчином.

Кінетику процесу кристалізації деяких неорганічних солей Маллін та співавт. [48] описували рівнянням (6.21), при цьому показано, що $m = 1,2 - 1,7$ й, отже, процес кристалізації цих солей протікав переважно в дифузійно-кінетичній області.

На швидкість росту кристалів найбільшою мірою впливають фізико-хімічні властивості солі та розчинника, величина пересичення розчину, відносна швидкість руху розчину біля кристалів, наявність у розчині розчинних і нерозчинних домішок, які в енергетичному плані впливають на процеси, що протікають на міжфазній границі.

Як бачимо, механізм росту кристалів в процесах масової кристалізації є досить складним і дотепер немає єдиної теорії, яка пояснює всі особливості процесу й добре узгоджується з практикою.

Загальноприйнято, що перенесення речовини з розчину до поверхні кристалів добре узгоджується з дифузійними законами, а сам ріст граней кристалів відбувається за молекулярно-кінетичним механізмом з урахуванням наявності дефектів забудови кристалічної решітки [47, 52, 53].

Співвідношення між швидкістю зародкоутворення та швидкістю росту кристалів визначає умови формування гранулометричного складу і якості одержуваного продукту. При переважаючій швидкості зародкоутворення та високих пересиченнях розчину утворюється дрібнокристалічний продукт зі слабо вираженою кристалічною структурою, що містить агрегати та зростки кристалів. При переважаючій швидкості росту в умовах невисокого і контрольованого пересичення розчину одержують однорідний крупнокристалічний продукт із чітко вираженою кристалічною структурою зерен [47, 48, 53, 57, 58]

6.2 Способи кристалізації солей із розчинів

Залежно від властивостей розчинника і розчиненої солі, величини температурного коефіцієнта розчинності речовини і методу одержання пересичених розчинів у промисловості набули широкого застосування такі *способи масової кристалізації* [1, 14, 46, 51, 53, 57, 58].

Охолоджувальна кристалізація, застосовувана переважно для кристалізації солей із прямою розчинністю й високим концентраційним коефіцієнтом розчинності залежно від температури. Тому що при проведенні процесу охолоджувальної кристалізації кількість розчинника в системі залишається незмінною, то таку кристалізацію іноді називають *ізогідричною* [53]. Охолоджувальна кристалізація звичайно здійснюється в кристалізаторах за допомогою охолодження гарячого концентрованого розчину різними хладагентами – водою, повітрям або заохолоджуваними розсолами. Охолоджувальну кристалізацію переважно проводять із використанням теплообмінного обладнання, при цьому охолоджувані розчин і холодоносії розділені поверхнею теплообміну. У результаті охолодження розчину до температур, що відрізняються всього на 10-15°C від початкової температури використовуваного хладагента, утворюється кристалічна суспензія, зати́м поділювана у центрифугах та фільтрах на вологий кристалічний осад і маточний розчин.

Знаходить також застосування охолоджувальна кристалізація при безпосередньому контакті розчину з холодоносієм - барботуючим у розчині повітрям або із краплями диспергованого охолодженого дизельного палива, що не взаємодіє з розчинником – водою [51].

Випарна кристалізація, застосовувана переважно для солей з невисоким концентраційним коефіцієнтом розчинності солі залежно від температури. При видаленні розчинника шляхом його часткового випаровування розчин стає пересиченим і з нього виділяється кристалічний осад. Тому що процес випару частини розчинника проходить переважно при постійній температурі, то такий процес часто називають *ізотермічною* кристалізацією [46, 53, 57]. По суті випарна кристалізація є різновидом охолоджувальної, тому що при випарюванні розчинника із системи відводиться теплота, пропорційна питомій теплоті випару та кількості пари, що відводять. Залежно від температури, за якої проходить процес, розрізняють високотемпературну кристалізацію, що проходить при температурах вище 100°C під атмосферним або підвищеним тиском, а також низькотемпературну кристалізацію, що проходить, як правило, під розрідженням (вакуумом) іноді глибоким.

Різновидом випарної є *комбінована кристалізація*, при проведенні якої одночасно відбувається випаровування частини розчинника під вакуумом та охолодження розчину.

Наприклад, у виробництві хлориду калію при використанні багатоступінчастих вакуум-кристалізаційних установок (ВКУ) розчин кипить та випаровується в секціях апаратів під різним, східчасто знижуваним тиском від першого корпусу до останнього, при цьому одночасно в секціях знижується температура від початкової, близької до 100°C у першій секції до кінцевої близької 36°C в останній секції [46, 57].

Реакційна кристалізація, застосовувана у випадках утворення речовини в результаті протікання хімічних реакцій між реагуючими компонентами, подаваними у розчин.

Так, у результаті взаємодії аміаку та фосфорної кислоти в рідкій фазі утворюються моно-, ді- і триамонійфосфатні солі залежно від витрат компонентів, кислотності розчину та температури. Реакційна кристалізація з утворенням кристалічних речовин протікає, як правило, із частковим випаровуванням розчинника під вакуумом [46, 53].

Висолююча кристалізація застосовується для виділення солі з розчину в результаті додавання в розчин компонента (рідкого або твердого), що знижує розчинність основної речовини. Так, додавання деякої кількості метилового або етилового спирту в насичений водний розчин хлориду натрію викликає негайне виділення з розчину (висолювання) розчиненої солі переважно у вигляді дрібнокристалічного осаду.

Кристалізація виморожуванням застосовується в нафтохімічних виробництвах для фракційного поділу бінарних сумішей, що складаються з компонентів із різними температурами кристалізації [50, 51]. Так, при охолодженні бінарної суміші бензол – толуол нижче температури 0°C на охолоджуваній поверхні теплообміну утворюється кристалічний шар бензолу ($t_{кр} = 5,5^{\circ}\text{C}$), у той час як толуол ($t_{кр} = -95^{\circ}\text{C}$) залишається в розчині.

Тому що теплота кристалізації речовин помітно менша теплоти випаровування, фракційна кристалізація виморожуванням в енергетичному плані набагато економніша, ніж процеси розділення сумішей методами дистиляції і ректифікації.

6.3 Технологічний розрахунок процесу кристалізації

Технологічний розрахунок процесу кристалізації виконується з метою визначення виходу кристалів і витрат теплоносія для заданих параметрів роботи кристалізаційної установки.

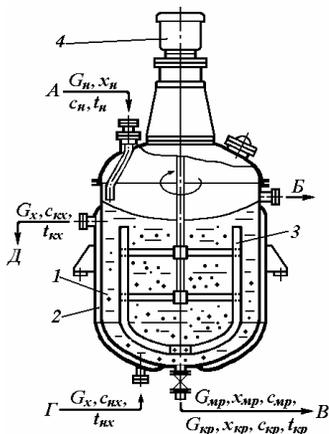
В основу технологічних розрахунків покладені властивості системи розчинена речовина - розчинник, використовуваний спосіб кристалізації та система рівнянь матеріальних і теплових балансів.

6.3.1 Розрахунок процесу охолоджувальної кристалізації

Будова кристалізатора охолоджувального типу періодичної дії показана на рис. 6.4.

В апарат ємнісного типу 1 з охолоджувальною сорочкою 2 і мішалкою 3 з ємності-сховища завантажують певний об'єм гарячого концентрованого розчину із заданою початковою температурою, потім включають у роботу мішалку та у сорочку подають холодоносії з початковою температурою. У процесі охолодження температура розчину знижується, розчин стає пересиченим і у ньому починається кристалізація.

Для ініціювання кристалізації в апарат можуть подавати деяку кількість затравкових кристалів. Охолодження розчину при перемішуванні триває декілька годин, у результаті перемішування зростаючі кристали перебувають у зваженому стані, що сприяє їх росту та виробництву однорідного кристалічного продукту. При досягненні певної кінцевої температури виробленої кристалічної суспензії виключають подачу холодоносія в сорочку, при перемішуванні вивантажують суспензію кристалів і подають її на розділення (на фільтр або на центрифугу).



Затим кристалізатор промивають, заповнюють новою порцією концентрованого розчину і процес кристалізації повторюють.

На рис. 6.4 також подана розрахункова схема матеріальних і теплових потоків охолоджувального кристалізатора.

Рис. 6.4 – Схема матеріальних і теплових потоків охолоджувального кристалізатора:

A – подача вихідного розчину; *B* – перелив; *B* – відведення кристалічної суспензії; *Г* – подача холодоносія; *Д* – відведення холодоносія;

1 – корпус; 2 – сорочка охолоджувальна; 3 – мішалка; 4 – привод мішалки

Матеріальний баланс процесу. Нехай у кристалізатор завантажено G_n кг вихідного розчину з початковою концентрацією солі в розчині x_n ; після проведення процесу ізогідричної кристалізації з апарату вивантажують $G_{кр}$ кг кристалів і $G_{мр}$ кг маточного розчину з концентрацією солі в ньому x_k .

Система рівнянь матеріального балансу включає:

- рівняння матеріального балансу за потоками

$$G_n = G_{кр} + G_{мр}, \quad (6.23)$$

- рівняння матеріального балансу за розчиненою речовиною

$$G_n x_n = \beta_{\text{бс}} G_{кр} + G_{мр} x_k, \quad (6.24)$$

де x_n, x_k – концентрація розчищеної солі щодо безводної речовини у вихідному та кінцевому розчинах відповідно, мас. частки; $\beta_{\text{бс}}$ – коефіцієнт, що враховує вміст безводної солі в продукційних кристалах. При одержанні кристалогідратної солі $\beta_{\text{бс}} = M_{\text{бс}}/M_{\text{кр}}$, при кристалізації безводної солі $\beta_{\text{бс}} = 1$; $M_{\text{бс}}, M_{\text{кр}}$ – молекулярна маса безводної солі і кристалогідрату відповідно.

Розв'язавши спільно рівняння (6.23) і (6.24) щодо виходу кристалічного продукту, отримали

$$G_{кр} = \frac{G_n (x_n - x_k)}{(\beta_{\text{бс}} - x_k)}. \quad (6.25)$$

Тепловий баланс процесу. У процесі охолоджувальної кристалізації від гарячого розчину, що подано до апарату, відводиться тепло охолодження розчину, а також тепло кристалізації солі. Це тепло відводиться за допомогою холодоносія, що подається в охолоджувальну сорочку. Отже, система рівнянь теплового балансу процесу охолоджувальної кристалізації включає статті приходу і витрат тепла.

Статті приходу тепла:

- з розчином, що поступає,

$$Q_n = G_n \cdot c_{нр} \cdot t_n, \quad (6.26)$$

- теплота кристалізації солі

$$Q_{кр} = G_{кр} \cdot q_{кр}, \quad (6.27)$$

- з холодоагентом, що поступає у сорочку,

$$Q_{ох} = G_x \cdot c_x \cdot t_{ох}. \quad (6.28)$$

Статті витрат тепла:

- з відведенням маточним розчином $Q_{MP} = G_{MP} \cdot c_{MP} \cdot t_k$, (6.29)

- з отриманими кристалами $Q_{KCP} = G_{KCP} \cdot c_{KCP} \cdot t_k$, (6.30)

- з холодоагентом, що відводиться з системи, $Q_{CX} = G_X \cdot c_{CX} \cdot t_{CX}$. (6.31)

У рівняннях (6.26) – (6.31) прийняті такі умовні позначки: q_{kp} – питома теплота кристалізації солі, Дж/кг; c_{kp} , c_{np} , c_{mp} – теплоємності власне кристалів, початкового та маточного розчинів відповідно, Дж/(кг·K); G_x – витрата холодоагента, кг/с; c_{nx} , c_{cx} – теплоємності початкова та кінцева холодоагента відповідно;

Порівнявши статті приходу та витрат тепла, отримали рівняння теплого балансу процесу (без врахування теплових втрат)

$$G_n c_{np} t_n + G_{kp} q_{kp} + G_x c_{nx} t_{nx} = G_{mp} c_{mp} t_k + G_{kp} c_{kp} t_k + G_x c_{cx} t_{cx}. \quad (6.32)$$

Розв'язавши рівняння (6.32) щодо витрати холодоагента, знайшли

$$G_x = \frac{G_n (c_{np} t_n - c_{mp} t_k) + G_{kp} (q_{kp} + c_{mp} t_k - c_{kp} t_k)}{(c_{cx} t_k - c_{nx} t_n)}. \quad (6.33)$$

Звичайно в процесах охолоджувальної кристалізації для більшості неорганічних солей питома теплота кристалізації позитивна, тобто при побудові кристалічної решітки теплота виділяється.

Недоліками процесів охолоджувальної кристалізації є велика витрата охолоджувальної води, уповільнення процесу охолодження розчину в міру нагромадження в апараті кристалічної суспензії і відкладення солі (інкрустації) на внутрішній поверхні корпусу.

Приклад 6.1. Розчин алюмо-калієвого галуну при початковій температурі $t_{np} = 85^\circ\text{C}$ завантажують в кристалізатор емнісного типу з охолоджувальною сорочкою і мішалкою (див. рис. 6.4), робоча ємність кристалізатора дорівнює $V_{kp} = 3,0 \text{ м}^3$, діаметр $D_k = 1,6 \text{ м}$, висота шару розчину $H = 1,6 \text{ м}$. Початкова концентрація розчину відповідає його температурі насичення при $t_{nk} = 80^\circ\text{C}$, кінцева температура охолодженого розчину $t_{kp} = 35^\circ\text{C}$. Охолодження проводять водою, що подається в охолоджувальну сорочку з температурою $t_{nv} = 20^\circ\text{C}$ та відводиться із сорочки при температурі $t_{kv} = 35^\circ\text{C}$.

Визначити масу отриманих кристалів алюмо-калієвого галуну і їх середній розмір, якщо в насичений розчин перед початком кристалізації додати затравку масою 4 кг з розміром частинок 0,2 мм. Визначити також витрату холодної води та тривалість процесу кристалізації, якщо коефіцієнт теплопередачі дорівнює $k_m = 160 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$.

Розв'язання. 1. За даними табл. Д.18 (див. додатки) визначимо концентрацію насиченого розчину алюмо-калієвого галуну у воді при температурах початку і закінчення процесу кристалізації, при цьому знайдено: а) початкова концентрація розчину при $t_{nk} = 80^\circ\text{C}$ дорівнює $C_{np} = 71 \text{ г}$ безводної солі /100г води; б) кінцева концентрація солі в маточниковому розчині при $t_{kp} = 35^\circ\text{C}$ дорівнює $C_{kp} = 10,1 \text{ г}$ солі /100 г води.

Переведемо концентрацію солі в розчині в мас. частки безводної солі на кг розчину, при цьому отримали (кг бс/кг розчину):

$$x_n = G_{nc} / G_p = 71 / (71 + 100) = 0,4152,$$

$$x_k = G_{kc} / G_p = 10,1 / (10,1 + 100) = 0,0917.$$

2. Визначимо властивості кристалів галуну і насиченого розчину при температурі початку кристалізації: а) за даними табл. Д.17 знайшли: густина кристалогідрату $\rho_k = 1760 \text{ кг}/\text{м}^3$; питома теплота кристалізації $q_{kp} = +89,2 \text{ кДж}/\text{кг}$; теплоємність кристалів $c_{kp} = 1374 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$; сіль кристалізується у формі кристалогідрату $\text{Al} \cdot \text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, відносна маса безводної солі у кристалогідраті $\beta = M_{bc} / M_{kpc} = 258,2 / 474,4 = 0,544$;

б) за даними табл. Д.19 густина насиченого розчину при $t_{nk} = 80^\circ\text{C}$, $\rho_p = 1440 \text{ кг}/\text{м}^3$; теплоємність початкового розчину дорівнює

$$c_{np} = c_{kp} x_n + c_e (1 - x_n) = 1374 \cdot 0,4152 + 4190 \cdot (1 - 0,4152) = 3020,8;$$

теплоємність кінцевого (маточникового) розчину

$$c_{mp} = c_{кр} x + c_a (1 - x_k) = 1374 \cdot 0,0917 + 4190 \cdot (1 - 0,0917) = 3931,8,$$

де $c_{кр}$, c_a – теплоємність кристалічної солі і води відповідно.

3. Маса завантаженого в кристалізатор початкового розчину дорівнює

$$G_n = V_{кр} \rho_p = 3,0 \cdot 1440 = 4320 \text{ кг.}$$

4. Маса солі (кристалогідрату), викристалізованої методом охолоджувальної кристалізації, визначається за формулою (6.25), при цьому отримали

$$G_{кр} = \frac{G_n (x_n - x_k)}{(\beta_{бс} - x_k)} = \frac{4320(0,4152 - 0,0917)}{(0,544 - 0,0917)} = 3090 \text{ кг,}$$

маса отриманого маточникового розчину

$$G_{mp} = G_n - G_{кр} = 4320 - 3090 = 1230 \text{ кг.}$$

5. Витрата холодоносія (охолоджувальної води) визначається за формулою (6.33), при цьому отримали

$$G_x = \frac{G_n (c_n t_n - c_{mp} t_k) + G_{кр} (q_{кр} + c_{mp} t_k - c_{кр} t_k)}{(c_{кx} t_k - c_{нx} t_n)} = \frac{4320(3020,8 \cdot 85 - 3931,8 \cdot 35)}{4190(35 - 20)} + \frac{3090(89200 + 3931,8 \cdot 35 - 1374 \cdot 35)}{4190(35 - 20)} = 16,977 \cdot 10^3 \text{ кг.}$$

6. Запишемо рівняння балансу числа вироснутих кристалів на поверхні затравкових кристалів, що мають сферичну форму, при цьому маємо

$$N = \frac{6G_z}{\pi d_z^3 \rho_k} = \frac{6G_{кр}}{\pi d_k^3 \rho_k},$$

розв'язуючи яке щодо кінцевого розміру кристалів, отримали

$$d_k = d_z \sqrt[3]{G_{кр} / G_z} = 0,2 \sqrt[3]{3090 / 5} = 1,7 \text{ мм.}$$

7. Тривалість процесу кристалізації визначимо із основного рівняння теплопередачі [11, 14], при цьому знайшли

$$\tau = \frac{Q}{k_m \cdot \Delta t_{cp} \cdot F} = \frac{1,067 \cdot 10^9}{160 \cdot 29,0 \cdot 9} = 2,555 \cdot 10^4 \text{ с} = 7,1 \text{ год}$$

де Q – кількість тепла, що відводиться із розчину при кристалізації; k_m – середній коефіцієнт теплопередачі; Δt_{cp} – середня різниця температур в процесі охолодження розчину; F – поверхня теплопередачі охолоджувальної сорочки.

Середня різниця температур дорівнює

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_{\bar{o}} - \Delta t_m) / \ln(\Delta t_{\bar{o}} / \Delta t_m) = (50 - 15) / \ln(50 / 15) = 29,0^\circ \text{C.}$$

Поверхня теплопередачі охолоджувальної сорочки дорівнює

$$F = \pi D H + F_{де} = 3,14 \cdot 1,6 \cdot 1,2 + 2,98 = 9,00 \text{ м}^2,$$

де $F_{де}$ – поверхня днища еліптичного апарата.

Відповідь: 1) в процесі охолоджувальної кристалізації із розчину алюмо-калієвого галуни виділяється 3090 кг кристалогідрату з середнім розміром зерен 1,7 мм; 2) для проведення процесу кристалізації потрібно в охолоджувальну сорочку подати 16977 кг холодної води; 3) тривалість процесу кристалізації дорівнює $\tau = 7,1$ год.

6.3.2 Розрахунок процесу випарної кристалізації

Принципова схема кристалізаційної установки випарного типу періодичної дії показана на рис. 6.5.

В апарат ємнісного типу 3 з обігрівальною сорочкою та мішалкою з ємності 1 насосом 2 завантажують певний об'єм гарячого концентрованого

розчину, потім включають у роботу мішалку, подають у сорочку гарячий теплоносії (гріючу пару) і створюють в апараті вакуум (при необхідності).

У результаті теплообміну через стінку гарячого теплоносія з розчином в кристалізаторі 3 розчин починає кипіти та випаровується.

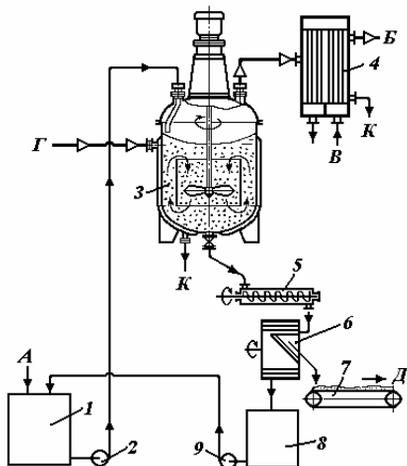


Рис. 6.5 – Схема кристалізаційної установки випарного типу:

Потоки: *A* – вихідний розчин; *B* – повітря до вакуум-наосу; *B* – вода охолоджуюча; *Г* – гріюча пара; *Д* – кристалічний продукт на сушіння; *К* – конденсат;

1,8 – збірники; 2, 9 – насоси; 3 – кристалізатор; 4 – конденсатор поверхневий; 5 – шнек; 6 – центрифуга; 7 – транспортер

Сокова пара розчинника, що утворилася при кипінні розчину, відводиться в міжтрубний простір конденсатора 4, де пара конденсується за рахунок подачі холодної води в трубний простір конденсатора. У міру підвищення концентрації розчину в апараті відбувається кристалізація солі, при цьому зростаючі кристали підтримуються у зваженому стані з допомогою мішалки.

Процес випарювання проводять до одержання кристалічної суспензії із заданою концентрацією твердої фази. Іноді в процесі випарювання роблять додаткове підкачування початкового розчину, що дозволяє виробити продукт більш однорідного гранулометричного складу.

По закінченні процесу випарювання відключають подачу гарячого теплоносія, вирівнюють тиск в апараті до атмосферного, при необхідності додатково охолоджують суспензію і при перемішуванні вивантажують її з апарата, затім подають її шнековим транспортером 5 на розділення у центрифугу 6. Вологі кристали за допомогою транспортера 7 направляють на сушіння. Маточникові розчини збирають у збірнику 8 і насосом 9 повертають у збірник 1.

Після проведення підготовчих робіт апарат заповнюють новою порцією розчину і процес кристалізації повторюють.

На рис. 6.6 показана розрахункова схема матеріальних і теплових потоків випарного кристалізатора.

Нехай у випарний кристалізатор періодичної дії завантажено G_n кг вихідного розчину з початковою концентрацією солі в розчині x_n .

Після проведення процесу ізотермічної кристалізації з апарата вивантажують $G_{кр}$ кг кристалів і $G_{мр}$ кг маточникового розчину з концентрацією солі в ньому $x_{мр}$. Одночасно в результаті проведення процесу випарювання з розчину видаляється W кг пари розчинника.

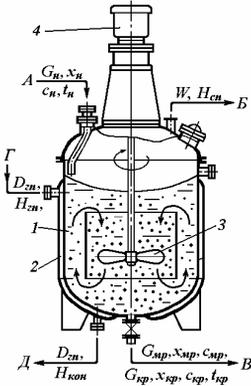


Рис. 6.6 – Схема матеріальних і теплових потоків випарного кристалізатора:

A – подача вихідного розчину; *B* – відведення сокової пари; *B* – відведення кристалічної суспензії; *Г* – подача грійочої пари; *Д* – відведення конденсата;
 1 – корпус; 2 – сорочка обігрівальна парова; 3 – мішалка; 4 – привід мішалки

Матеріальний баланс процесу.

Система рівнянь матеріального балансу процесу включає:

- рівняння матеріального балансу за потоками

$$G_n = G_{кр} + G_{мп} + W, \quad (6.34)$$

- рівняння матеріального балансу щодо розчи-

неної речовини

$$G_n x_n = \beta_k G_{кр} + G_{мп} x_{мп}, \quad (6.35)$$

де $x_{мп}$ – концентрація солі в насиченому маточному розчині при температурі кристалізації, мас. частки; β_{bc} – відносний вміст безводної солі в одержуваному кристалічному продукті ($\beta_{bc} = M_{bc}/M_{кр}$), при кристалізації безводної солі $\beta_{bc} = 1$; M_{bc} , $M_{кр}$ – молекулярна маса безводної солі і кристалогідрату відповідно.

З рівняння (6.34) виразили кількість одержуваного маточникового розчину, при цьому

$$G_{мп} = G_n - G_{кр} - W. \quad (6.36)$$

Підставивши формулу (6.36) у рівняння (6.35), отримали

$$G_n x_n = \beta_{bc} G_{кр} + (G_n - G_{кр} - W) x_{мп}. \quad (6.37)$$

Розв'язавши рівняння (6.37) щодо маси одержуваного кристалічного продукту, знайшли

$$G_{кр} = \frac{G_n (x_n - x_{мп}) + W x_{мп}}{(\beta_{bc} - x_{мп})}. \quad (6.38)$$

При кристалізації безводної солі вихід кристалів дорівнює

$$G_{кр} = \frac{G_n (x_n - x_{мп}) + W x_{мп}}{(1 - x_{мп})}. \quad (6.39)$$

Відзначимо, що при випарній (ізотермічній) кристалізації під вакуумом концентрація солі в маточниковому розчині звичайно менша концентрації живильного вихідного розчину, що дозволяє збільшити вихід кристалічного продукту.

Тепловий баланс процесу. У процесі ізотермічної кристалізації затрачується більша кількість тепла на випаровування частини розчинника, при цьому частину тепла підводять в апарат із вихідним розчином, деяка кількість тепла виділяється в результаті кристалізації солі, а основну частину тепла підводять за допомогою теплоносія, що подається в обігрівальну сорочку. Найпоширенішим гарячим теплоносієм

є насичена водяна пара, що конденсується в сорочці апарата або в міжтрубному просторі виносного теплообмінника (на рис. 6.5 не показано).

З урахуванням статей приходу і витрат тепла (рис. 6.6) для процесу періодичної випарної кристалізації рівняння теплового балансу (без врахування витрат тепла) має вигляд

$$G_{en}(H_{en} - H_k) + G_n c_n t_n + G_{кр} q_{кр} = G_{мр} c_{мр} t_k + G_{кр} c_{кр} t_k + WH_{cn}, \quad (6.40)$$

де G_{en} – витрата гріючої пари, кг; $H_{en}, H_{ксп}$ – ентальпії гріючої пари і конденсату гріючої пари відповідно, Дж/кг; $G_n, G_{мр}$ – маси вихідного і маточникового розчину відповідно, кг; $c_n, c_{мр}$ – теплоємності вихідного і маточникового розчину відповідно, Дж/(кг К); $G_{кр}$ – маса отриманих кристалів, кг; $c_{кр}$ – теплоємність кристалів, Дж/(кг·К); $q_{кр}$ – питома теплота кристалізації, Дж/кг; W – маса випареної води (розчинника) в процесі кристалізації; H_{cn} – ентальпія сокової пари, що відводиться в конденсатор, Дж/кг; t_n, t_k – температури розчину початкова та процесу кристалізації відповідно, °С.

Замінивши в рівнянні (6.40) масу маточникового розчину через рівняння (6.36) і розв'язавши залежність (6.40) щодо витрат гріючої пари, знайшли

$$G_{en} = \frac{G_n(c_k t_k - c_n t_n) + G_{кр}(c_{кр} t_k - q_{кр} - c_k t_k) + W(H_{cn} - c_k t_k)}{(H_{en} - H_k)}. \quad (6.41)$$

Рівняння (6.41) справедливе також для одноступінчастих кристалізаційних установок безперервної дії, при цьому масові витрати потоків потрібно підставляти в кг/с.

Кристалізація в багатокорпусних (багаступінчастих) кристалізаційних установках в енергетичному плані значно вигідніша внаслідок можливості використання теплоти сокової пари, збільшення ступеня вилучення солі з перероблюваних розчинів, підвищення продуктивності щодо кристалічного продукту та поліпшення його гранулометричного складу.

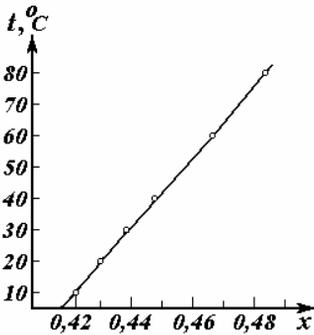
Приклад 6.2. Розчин сульфату амонію випаровують і кристалізують у вакуум-випарному кристалізаторі емнісного типу з пропелерною мішалкою і нагрівальною сорочкою (див. рис. 6.6). Початковий розчин завантажують у кристалізатор у кількості $V_p = 3,0 \text{ м}^3$ при температурі $t_n = 40^\circ\text{C}$ з початковою концентрацією $x_{np} = 42\%$ мас., процес кристалізації проводять при тиску в апараті $P = 0,035 \text{ МПа}$, протягом процесу в апараті випаровують 65% розчинника (води). У нагрівальну сорочку подають насичену водяну пару під тиском $P_{mn} = 0,12 \text{ МПа}$, конденсат гріючої пари виводиться із сорочки при температурі конденсації. Визначити кількість отриманих кристалів і маточникового розчину, кількість випареної води та витрати гріючої пари, а також тривалість процесу, якщо коефіцієнт теплопередачі при випарюванні дорівнює $800 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$.

Розв'язання. 1. За даними табл. Д.17 (див. додатки) знаходимо фізико-хімічні властивості сульфату амонію: густина кристалів $\rho_k = 1770 \text{ кг/м}^3$, теплоємність кристалів $c_{кр} = 1421 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, теплота кристалізації сульфату амонію $q_{кр} = +75,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

2. За даними табл. Д.18 (див. додатки) визначимо розчинність сульфату амонію у воді в інтервалі температур $10 - 80^\circ\text{C}$, при цьому отримали: $C_{10} = 73,00$, $C_{20} = 75,40$, $C_{30} = 78,00$, $C_{40} = 81,00$, $C_{60} = 88,00$, $C_{80} = 95,30$ (г солі/ 100 г води).

Виразивши концентрацію солі в мас. частках (кг солі/кг розчину), отримали: $x_{10} = 0,422$, $x_{20} = 0,43$, $x_{30} = 0,438$, $x_{40} = 0,4475$, $x_{60} = 0,468$, $x_{80} = 0,483$.

Отже, при початковій концентрації розчину сульфату амонію $x_{np} = 0,42$ температура його насичення дорівнює близько 10°C , відповідно з даними табл. Д.19 (див. додатки) густина насиченого розчину при цій температурі $\rho_{p10} = 1242 \text{ кг/м}^3$.



3. Побудуємо криву розчинності сульфату амонію у воді в інтервалі температур 10 – 80°C (див. рис. 6.7) та визначимо концентрацію насиченого розчину при температурі кристалізації під вакуумом.

Рис. 6.7 – Розчинність сульфату амонію у воді x (кг солі/кг розчину) залежно від температури розчину

Як бачимо із рис. 6.7, розчинність сульфату амонію у воді змінюється від температури в інтервалі температур 10 – 80 °C майже лінійно.

4. Визначимо температуру, за якої буде відбуватися процес випарювання і кристалізації розчину сульфату амонію, при цьому знайшли

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{кв}} + \Delta t' = 72,2 + 6,6 = 78,8^\circ\text{C},$$

де $\Delta t_{\text{кв}}$ – температура кипіння води при заданому тиску у апараті, $\Delta t_{\text{кв}} = 72,2^\circ\text{C}$ [11]; $\Delta t'$ – температура депресія, що обумовлена присутністю розчиненої солі у розчині, за даними табл. XXXVI (11, с. 535) $\Delta t' = 6,6^\circ\text{C}$.

5. Визначимо концентрацію насиченого розчину, із якого відбувається кристалізація солі при температурі $t_{\text{к}} = 78,8^\circ\text{C}$, при цьому знайшли $x_{\text{кр}} = 48,2\%$ мас.

6. Визначимо масу завантаженого в кристалізатор розчину

$$G_{\text{нр}} = V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}} = 3,0 \cdot 1242 = 3726 \text{ кг}.$$

7. Визначимо загальну кількість випаровуваної води в процесі кристалізації

$$W_{\text{з}} = 0,65 \cdot G_{\text{нр}} (1 - x_{\text{нр}}) = 0,65 \cdot 3726 (1 - 0,42) = 1404,7 \text{ кг}.$$

8. За формулою (6.39) визначимо кількість викристалізованої солі, при цьому

$$G_{\text{кр}} = \frac{G_{\text{н}} (x_{\text{н}} - x_{\text{мр}}) + W_{\text{з}} x_{\text{мр}}}{(1 - x_{\text{мр}})} = \frac{3726(0,42 - 0,482) + 1404,7 \cdot 0,482}{(1 - 0,482)} = 861 \text{ кг},$$

об'єм отриманих кристалів $V_{\text{кр}} = G_{\text{кр}} / \rho_{\text{кр}} = 861 / 1770 = 0,486 \text{ м}^3$.

9. Маса отриманого після кристалізації маточникового розчину

$$G_{\text{мр}} = G_{\text{нр}} - G_{\text{кр}} - W = 3726 - 861 - 1404,7 = 1460,3 \text{ кг},$$

об'єм маточникового розчину $V_{\text{мр}} = G_{\text{мр}} / \rho_{\text{мр}} = 1460,3 / 1256 = 1,1626 \text{ м}^3$,

де $\rho_{\text{мр}}$ – густина насиченого розчину сульфату амонію при температурі кристалізації.

10. Визначимо параметри кристалічної суспензії у кристалізаторі:

- кількість розчиненої солі у маточниковому розчині

$$G_{\text{кс}} = G_{\text{мр}} \cdot x_{\text{мр}} = 1460,3 \cdot 0,482 = 704 \text{ кг},$$

- порізність кристалічної суспензії наприкінці процесу кристалізації, при цьому

$$\varepsilon = 1 - V_{\text{кр}} / V_{\text{крс}} = 1 - V_{\text{кр}} / (V_{\text{кр}} + V_{\text{мр}}) = 1 - 0,486 / (0,486 + 1,1626) = 0,705,$$

- об'ємна частка твердої фази в кристалічній суспензії дорівнює

$$\gamma = 1 - \varepsilon = 1 - 0,705 = 0,295.$$

Отже, кристалічна суспензія є досить концентрованою і зберігає текучість [48].

11. Визначимо кількість тепла для нагрівання початкового розчину до температури кипіння, при цьому

$$Q_{\text{н}} = G_{\text{н}} \cdot c_{\text{н}} (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) = 3726 \cdot 3037 (78,8 - 40) = 4,39 \cdot 10^8 \text{ Дж}.$$

12. Визначимо тривалість процесу нагрівання розчину

$$\tau_{\text{н}} = \frac{Q_{\text{н}}}{k_{\text{м}} \cdot \Delta t_{\text{ср}} \cdot F} = \frac{4,39 \cdot 10^8}{800 \cdot 41,8 \cdot 9} = 1460 \text{ с} = 0,405 \text{ год},$$

де $\Delta t_{\text{ср}}$ – середня різниця температур в процесі нагрівання розчину.

13. Визначимо кількість випареної води до початку процесу кристалізації, при цьому

$$W_n = G_n [1 - (x_n / x_k)] = 3726 [1 - (0,42/0,482)] = 479,3 \text{ кг}.$$

14. Визначимо тривалість процесу випарювання води (до початку кристалізації)

$$\tau_a = \frac{W_a \cdot r_a}{k_m \cdot \Delta t_a \cdot F} = \frac{479,3 \cdot 2320 \cdot 10^3}{800 \cdot 25,4 \cdot 9} = 6080 \text{ с} = 1,69 \text{ год}.$$

15. Визначимо масу розчину в апараті на початку процесу кристалізації

$$G_p = G_n - W_n = 3726 - 479,3 = 3246,7 \text{ кг}.$$

16. Визначимо кількість води, випареної із розчину в процесі кристалізації сульфату амонію, при цьому

$$W_{kp} = W_3 - W_a = 1404,7 - 479,3 = 925,4 \text{ кг}.$$

17. Визначимо витрату гріючої пари за рівнянням (6.41)

$$G_{zn} = \frac{G_n (c_k t_k - c_n t_n) + W_3 (H_{cn} - c_k t_k) + G_{kp} (c_{kp} t_k - q_{kp} - c_k t_k)}{(H_{zn} - H_k)} =$$

$$= \frac{3726(2855 \cdot 78,8 - 3070 \cdot 40) + 1404,7(2626 \cdot 10^3 - 2855 \cdot 78,8)}{(2686 - 437) \cdot 10^3} +$$

$$+ \frac{861(1421 \cdot 78,8 - 75410 - 2855 \cdot 78,8)}{(2686 - 437) \cdot 10^3} = 1668,8 \text{ кг},$$

де c_n, c_k – теплоємність початкового і кінцевого розчинів сульфату амонія

$$c_n = c_{ca} x_n + c_6 (1 - x_n) = 1421 \cdot 0,42 + 4190(1 - 0,42) = 3037,$$

$$c_k = c_{ca} x_k + c_6 (1 - x_k) = 1421 \cdot 0,482 + 4190(1 - 0,482) = 2855.$$

18. Визначимо загальну тривалість процесу випарювання і кристалізації

$$\tau = \frac{Q}{k_m \cdot \Delta t_{cp} \cdot F} = \frac{37,532 \cdot 10^8}{800 \cdot 25,4 \cdot 9} = 20,523 \cdot 10^3 \text{ с} = 5,7 \text{ год}.$$

19. Визначимо тривалість власне процесу кристалізації сульфату амонію

$$\tau_{kp} = \frac{(W_3 - W_a) \cdot r_a}{k_m \cdot \Delta t_a \cdot F} = \frac{(1404,7 - 479,3) \cdot 2320 \cdot 10^3}{800 \cdot 25,4 \cdot 9} = 11740 \text{ с} = 3,26 \text{ год}.$$

20. Визначимо загальну тривалість процесу випарювання і кристалізації солі

$$\tau_3 = \tau_n + \tau_a + \tau_{kp} = 1460 + 6080 + 11740 = 19280 \text{ с} = 5,36 \text{ год}.$$

21. Визначимо середню швидкість процесу масової кристалізації солі

$$u_{kp} = \frac{G_{kp}}{\tau_{kp}} = \frac{861}{11740} = 73,34 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с}.$$

22. Визначимо величину пересичення розчину наприкінці процесу кристалізації

$$\Delta X_k = \frac{u_{kp}}{G_{mp}} = \frac{0,07334}{1460,3} = 50,22 \cdot 10^{-3} \text{ г солі/кг розчину} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ г солі/100 г води}.$$

23. Визначимо граничне пересичення розчину сульфату амонію при температурі кристалізації за рівнянням (6.10), при цьому отримали

$$\Delta x_{np}^* = \frac{k \cdot M_c \cdot x_0}{1 + 4,5 \cdot (1 - \exp(-12,5 \cdot a_{20}))} =$$

$$= \frac{2,9 \cdot 10^{-4} \cdot 132 \cdot 95,3}{1 + 4,5(1 - 1/2,718^{12,5 \cdot 0,00484})} = 2,87 \text{ г солі/100 г води},$$

де a_{20} - концентраційний коефіцієнт розчинності солі при її кристалізації, приведений до температури 20°C ; k - константа, що враховує розчинність солі.

Коефіцієнт розчинності солі, приведений до температури 20°C , дорівнює

$$a = \frac{C_{80} - C_{60}}{\Delta t \cdot C_{20}} = \frac{95,3 - 88,0}{(80 - 60) \cdot 75,4} = 4,84 \cdot 10^{-3};$$

за рівнянням (6.7) знайшли величину константи

$$k = 1,81 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(0,006 \cdot t) = 1,81 \cdot 10^{-4} \cdot 2,72^{0,006 \cdot 79} = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

Отже фактичне пересичення розчину в процесі кристалізації набагато менше граничного пересичення, що майже виключає мимовільне утворення зародків кристалів, і тому потрібно в процес вводити затравкові кристали.

24. Визначимо кінцевий розмір кристалів, якщо на початку процесу кристалізації солі ввести в апарат затравку масою $G_3 = 0,3$ кг з розміром частинок $d_3 = 0,1$ мм

$$d_k = d_3 \sqrt[3]{G_{кр} / G_3} = 0,1 \cdot \sqrt[3]{861 / 0,25} = 1,5 \text{ мм}.$$

Відповідь: 1) кількість отриманих кристалів $G_{кр} = 861$ кг; загальна кількість випареної води $W_3 = 1404,7$ кг; кількість отриманого маточникового розчину $G_{мр} = 1460,3$ кг; 2) витрата гріючої пари $G_{гн} = 1668,8$ кг; 3) загальна тривалість процесу $\tau_3 = 5,36$ год.

6.4 Конструкції кристалізаційного обладнання

Класифікаційні ознаки кристалізаторів. Використовувані в промисловості кристалізатори класифікують за декількома ознаками, найбільш значимими є наступні [46, 51, 53, 54].

За способом створення пересиченого розчину розрізняють охолоджувальні, випарні, реакційні і висолюючі кристалізатори.

За способом охолодження розчинів розрізняють апарати з водяним, повітряним і ropним охолодженням, та з випарювальним охолодженням.

За способом перемішування кристалічної суспензії розрізняють: апарати без перемішування, з механічним або циркуляційним перемішуванням, апарати із псевдозрідженим (зваженим) шаром, апарати із внутрішнім або зовнішнім циркуляційним контуром та ін.

За використанням в апараті тиском розрізняють атмосферні (відкритого або закритого типу) і вакуумні (закриті) кристалізатори.

За конструктивними ознаками: горизонтальні, вертикальні, відкриті, герметизовані, барабанного або шнекового типу, одно- і багатосекційні та ін.

За організаційно-технічною структурою кристалізатори бувають періодичної, безперервної і напівбезперервної дії.

За якістю одержуваної кристалічної суспензії, що виводиться з апарата розрізняють кристалізатори з некласифікованою або класифікованою суспензією.

Існують також інші системи класифікації та окремі типи кристалізаторів зі специфічними класифікаційними ознаками (наприклад, апарати прямотечійного і протитечійного типу, апарати горизонтально- або вертикально секціоновані, із циркулюючою суспензією, із циркулюючим освітленим розчином, з класифікованим і некласифікованим розміром зерен і ін.).

Різноманіття класифікаційних ознак обумовлене великим числом конструкцій кристалізаторів, у яких враховані специфічні особливості технологій і властивостей одержуваних кристалічних речовин [46, 51, 57].

Не маючи можливості представити всі існуючі типи і різноманітні конструкції кристалізаторів, описані в спеціалізованій літературі [46, 50, 51, 53], розглянемо деякі типи розповсюдженого кристалізаційного обладнання, у яких застосовують різні способи створення пересиченого розчину і різні методи руху потоків.

6.4.1 Кристалізатори охолоджувального типу

Для кристалізації із розчинів солей з помірною і високою розчинністю, що помітно зростає з підвищенням температури, поширене застосування знайшли охолоджувальні кристалізатори.

Охолоджувальними кристалізаторами називають апарати і пристрої, у яких кристалізація проходить у результаті зниження температури при охолодженні концентрованих розчинів. При такому охолодженні концентрований розчин спочатку стає пересиченим, а потім, у міру зниження розчинності, з нього випадає кристалічний осад у вигляді зерен певного розміру і форми. Для підтримки зростаючих кристалів і часток у зваженому стані, забезпечення умов їх подальшого укрупнення в сучасних охолоджувальних кристалізаторах застосовують різного типу перемішувальні пристрої.

В охолоджувальних кристалізаторах тепло від розчину відводиться переважно через поділяючу стінку до холодного теплоносія, у якості якого використовують технічну воду або попередньо охолоджені в холодильних установках розсоли солей (хлоридів кальцію або натрію). Використання охолоджених розсолів дозволяє остудити розчин до більш низьких температур і тим самим більш повно перевести розчинену речовину в кристалічну фазу.

У малотоннажних установках періодичної дії широко застосовують ємнісні кристалізатори із охолоджувальною сорочкою і мішалкою (рис. 6.8).

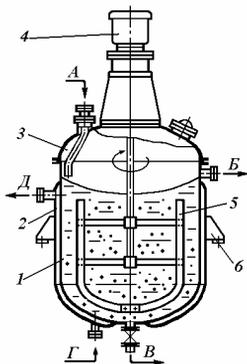


Рис. 6.8 – Ємнісний кристалізатор охолоджувального типу з сорочкою і мішалкою:

А – подача розчину; *Б* – відведення розчину; *В* – відведення кристалічної суспензії; *Г* – подача холодоносія; *Д* – відведення холодоносія;

1 – корпус; 2 – охолоджувальна сорочка; 3 – кришка; 4 – привід мішалки; 5 – мішалка; 6 – лапа - опора

Корпус 1 апарата заповнюють гарячим концентрованим розчином, включають у роботу мішалку 5 та у сорочку 2 подають холодоносії.

У результаті теплообміну через стінку розчин охолоджується, і в ньому утворюються кристали, підтримувані у зваженому стані при перемішуванні розчину мішалкою. Звичайно використовують малообертові мішалки якірного типу із частотою обертання

0,2–0,5 рад/с, що виключає перетирання кристалів. При необхідності збільшити розмір кристалів можна наприкінці процесу охолодження провести періодичне підживлення апарата свіжим розчином, при цьому частину маточникового розчину відводять через патрубок Б. Після довизначення заданої кінцевої температури охолодження розчину (яка звичайно на 10–15°C вища початкової температури холодоносія), припиняють подачу холодоносія. Не зупиняючи мішалку, вивантажують кристалічну суспензію і розділяють її на центрифугі. Після промивання і підготовки до роботи в апарат завантажують нову порцію розчину та процес повторюють.

В промисловості також застосовують кристалізатори, у яких як холодоагент використовують атмосферне повітря (рис. 6.9).

У встановлену по центру апарата 1 циркуляційну трубу 3 через насадку 5 подають холодне повітря, що диспергується на пухирці, проходить через дифузор 4, барботує через розчин та утягує його в примусову циркуляцію.

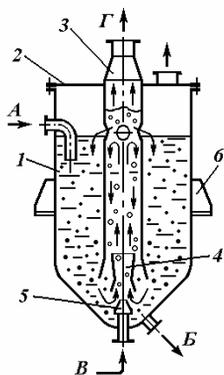


Рис. 6.9 – Кристалізатор барботажного типу:

A – подача розчину; *Б* – відведення суспензії; *В* – подача повітря; *Г* – відведення парогазової суміші;

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – труба циркуляційна; 4 – дифузор; 5 – насадка – барботер; 6 – лапа-опора

Спливаючі повітряні пухирці утворюють висхідний потік газорідної суміші та одночасно охолоджують розчин, суспензія кристалів витікає в корпус через отвори у верхній частині циркуляційної труби. Кристали дещо укрупнюються при їхньому русі вниз, кристалічна суспензія відводиться через патрубок Б на розділення.

Недоліком апарата є утворення пінного шару над розчином і заростання сіллю насадки, що розподіляє подаване холодне повітря.

В кристалізаційних установках напівбезперервної дії знайшли застосування охолоджувальні кристалізатори з лопатевою або стрічковою мішалкою (рис. 6.10).

Апарат коритоподібної форми зі стрічковою мішалкою складається з корпуса 1 з напівциліндричним днищем, які зовні постачені охолоджувальною сорочкою 2. Усередині корпуса розміщений тихохідний вал 3, що приводиться до обертання від приводної станції 7, на валу закріплена стрічкова мішалка 4. Апарат шириною 400–800 мм і довжиною 4,0 – 8,0 м збирають із окремих секцій, у довгих апаратах вал мішалки має проміжні опори. Стрічкова мішалка, обертаючись із частотою 0,3 – 0,5 рад/с, підтримує кристали у зваженому стані, знижує можливість відкладення солі на внутрішній поверхні корпуса і переміщує кристали до розвантажувального патрубка.

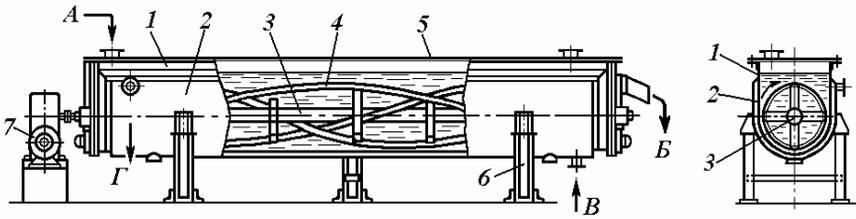


Рис. 6.10 – Охолоджувальний кристалізатор зі стрічковою мішалкою:

A – подача розчину; *Б* – відведення кристалічної суспензії; *В* – подача холодоносія в сорочку; *Г* – відведення холодоносія;

1 – корпус; 2 – охолоджувальна сорочка; 3 – вал мішалки; 4 – стрічкова мішалка; 5 – кришка; 6 – рама опорна; 7 – привідна станція

Розміри одержуваних кристалів звичайно становлять 0,2–0,5 мм та їх можна регулювати в деяких межах зміною витрати і температури холодоносія, регулюванням швидкості охолодження, а також зміною частоти обертання мішалки.

Основним недоліком таких апаратів є невисокий коефіцієнт теплопередачі (звичайно 30–50 Вт/(м²·К), можливість утворення відкладень (інкрустацій) солей на стінках, а також необхідність їх періодичного очищення. При необхідності збільшити продуктивність установки і підвищити розмір отримуваних кристалів звичайно короткі апарати довжиною до 4-х м установлюють ярусами один над другим із протитечійним рухом розчину і холодоносія.

Для одержання солей з нерегульованим розміром кристалів широко використовують барабанні кристалізатори із сорочками, у яких як холодоносієм використовують технічну воду або охолоджені сольові розсоли (рис. 6.11).

Кристалізатор з водяним або розсольним охолодженням являє собою циліндричний апарат внутрішнім діаметром від 0,4 до 1,6 м і довжиною 6–12 м, установлений під невеликим кутом до обрію (2–3°).

На корпусі кристалізатора закріплена охолоджувальна сорочка, між сорочкою і корпусом у шаховому порядку приварені дистанційні бобишки 3. На зовнішньому корпусі закріплені бандажі опорні 4, що опираються на ролики опорної та опорно-упорної станцій. За допомогою встановленого на корпусі зубчастого вінця 5 барабан від приводної станції приводиться до обертання із частотою 3-5 об/хв.

Гарячий розчин подається в усередину барабана, при цьому товщина шаруючи розчину становить 100-200 мм, розчин повільно рухається, контактує з охолоджуваною поверхнею і при цьому відбувається кристалізація солі. Холодоносієм подається в сорочку протитечею до розчину, що дозволяє створити певний рівномірний перепад температур між розчином і стінкою, температура процесу кристалізації залежить від температури подаваного теплоносія і його витрати. Дрібні кристали, що

утворюються, з розміром часток 0,1-0,2 мм звичайно внутрішньо однорідні, для руйнування кірки, що утворюється на стінці, в барабані закріплений ланцюг, що сковзає по внутрішній поверхні барабана. Іноді з метою руйнування відкладень солі на стінках корпуса в барабан поміщають декілька труб, що перекочуються по внутрішній поверхні, хоча це може призводити до додаткового подрібнення кристалів.

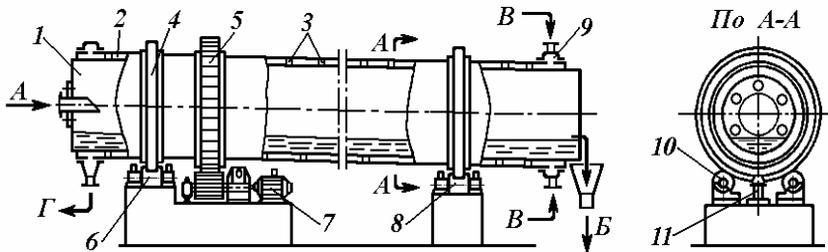


Рис. 6.11 – Барабанний кристалізатор із водяним охолодженням:

A – подача розчину; *B* – відведення суспензії; *B* – подача холодоносія; *Г* – відведення холодоносія;

1 – корпус барабана; 2 – охолоджувальна сорочка; 3 – бобишка дистанційна; 4 – бандаж опорний; 5 – зубчастий вінець; 6 – станція опорна; 7 – станція привідна; 8 – станція опорно-упорна; 9 – ущільнювально - розподільний пристрій; 10 – ролик опорний; 11 – ролик упорний

У промисловості також широко використовують барабанні кристалізатори з повітряним охолодженням, які дозволяють одержувати продукт з більш крупними кристалами, однак продуктивність апарата при цьому різко знижується за інших рівних умов через низькі коефіцієнти теплопередачі між розчином і повітрям (орієнтовно 10 – 20 Вт/(м²·К).

У промисловості велика увага приділяється поліпшенню якості солей і добрив, зокрема крупності та однорідності зерен, а також хімічній чистоті одержуваних кристалічних осадів.

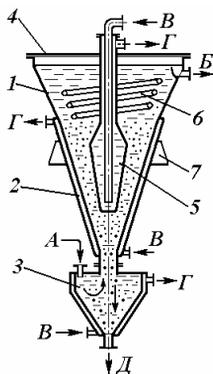
Цим вимогам до якості кристалічних продуктів задовольняють класифікуючі кристалізатори, розроблені в 60-х роках минулого століття.

Позитивними якостями класифікуючих кристалізаторів є безперервний режим роботи, створення умов для переважного росту кристалів при мінімальному зародкоутворенні, поєднання процесів росту кристалів з їх гідравлічною класифікацією при протічній русі фаз.

В апараті при відповідній швидкості висхідного потоку розчину великі кристали рухаються вниз до вивантажувального патрубка солезбірника, а дрібні кристали продовжують зростати у верхній частині апарата доти, поки не досягнуть розмірів продукційних кристалів.

Однієї з перших відомих конструкцій є класифікуючий кристалізатор Говарда (рис. 6.12) [46, 48]

Апарат складається з вертикального конусоподібного корпуса 1, встановленого над солезбірником 3.



Корпус кристалізатора постачений охолоджувальною сорочкою 2. На кришці 4 по центру апарата змонтований охолоджуючий штифт-конус 5, усе-рєдину якого також подають холодоагент.

Рис. 6.12 – Класифікуючий кристалізатор Говарда охолоджувального типу:

A – подача розчину; *B* – відведення розчину; *B* – подача холодоагента; *Г* – відведення холодоагента; *Д* – відведення суспензії;

1 – корпус; 2 – сорочка; 3 – солезбірник; 4 – кришка; 5 – конус охолоджуючий; 6 – змійовик; 7 – лапа-опора

Вихідний розчин надходить у солезбірник 3 і рухається вгору протитечею до спадаючих вниз кристалів, при цьому пересичення розчину створюється за рахунок його охолодження через стінку корпуса.

Рівень пересичення розчину регулюється відповідною витратою і температурою холодоносія, що подається в сорочку і в штифт – конус 5, звичайно пересичення розчину не перевищує 5–10 кг солі на м³ розчину, що сприяє одержанню крупних однорідних кристалів розміром 0,6–1,0 мм.

Розмір отримуваних продукційних кристалів можна регулювати в деяких межах зміною витрати вихідного розчину, витратою і температурою подаваного холодоносія. Звичайно продуктивність таких апаратів становить близько 500-600 кг/год за готовим продуктом при тепловому навантаженні 200-250 кВт. Недоліком таких апаратів є мала продуктивність і утворення інкрустацій на холодних поверхнях стінок.

У сучасних кристалізаційних установках великої продуктивності застосовують примусову циркуляцію розчину і виносні швидкісні теплообмінники, в трубках яких розчин рухається зі швидкістю 1,0–1,2 м/с, при цьому коефіцієнт теплопередачі досягає значень 150–250 Вт/(м²·К).

На рис. 6.13 показаний класифікуючий кристалізатор охолоджувального типу торговельної марки “Кристал”.

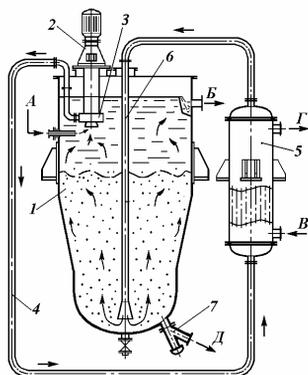


Рис. 6.13 – Класифікуючий кристалізатор охолоджувального типу Кристал:

A – подача живильного розчину; *B* – подача холодної води; *Г* – відведення води; *Д* – відведення кристалічної суспензії;

1 – кристаловирощувач; 2 – привід насоса; 3 – насос циркуляційний заглибний; 4 – трубопровід циркуляційний; 5 – теплообмінник-холодильник; 6 – труба центральна циркуляційна; 7 – клапан пульсуючий для відбирання кристалів

Кристалізатор складається із циліндроконічного корпуса 1, по центру якого проходить центральна опускна циркуляційна труба 6.

Висхідний розчин подається у лінію усмоктування циркуляційного насоса 3, змішується з маточниковим розчином в об'ємному відношенні 1:(50:100) і нагнітається у виносний теплообмінник-холодильник 5.

За рахунок теплообміну розчин переохолоджується на $0,3-2^{\circ}\text{C}$ відносно температури кристалізації, при цьому пересичення звичайно не перевищує $5-10 \text{ кг/м}^3$ розчину, що дозволяє помітно знизити швидкість зародкоутворення, зменшити можливість відкладення солі на внутрішній поверхні труб і сприяє переважному росту кристалів. Для підтримки постійного перепаду температур між охолоджуванним розчином у трубках і теплоносієм у міжтрубному просторі теплообмінника застосовують також примусову циркуляцію холодоагента. Пересичений розчин по центральній опускній трубі 6 надходить у нижню частину кристаловирощувача, відбивається від днища і рівномірно розподіляється по поперечному перетину апарата. Рухаючись вгору зі швидкістю $3-5 \text{ см/с}$, пересичений розчин приводить кристали у зважений – псевдозріджений стан, обмиває їх поверхню, при цьому кристали ростуть із регульованою швидкістю та у міру зростання опускаються в нижню частину апарата. Одночасно з ростом кристалів відбувається їх гідралічна класифікація за розмірами зерен, дрібні кристали потоком розчину виносяться нагору, а крупні осаджуються в нижню частину кристаловирощувача. Готовий продукт відводиться з кристаловирощувача за допомогою пульсуючого клапана 7.

У даному апараті виробляють продукт з розміром зерен $1,0-2,0 \text{ мм}$ при загальній продуктивності установки до 3000 кг/год і питомій продуктивності $50-150 \text{ кг солі/год}$ на один м^3 об'єму апарата.

Більшість кристалізаторів охолоджувального типу мають істотний недолік, який зводиться до того, що одержання пересиченого розчину відбувається в результаті контакту розчину з холодною теплообмінною поверхнею, при цьому в таких апаратах важко домогтися постійної різниці температур між розчином і холодоносієм. Це викликає локальну інкрустацію поверхні теплообміну і різке зменшення коефіцієнта теплопередачі, а також змушує проводити часті очищення і промивання апаратів. Названі недоліки стають особливо чутливими в крупнотоннажних виробництвах, тому все частіше застосовують кристалізатори випарного типу, у яких створення пересичення відбувається в об'ємі розчину і тим самим інкрустація поверхонь помітно знижується.

6.4.2 Кристалізатори випарного типу

Для виробництва кристалічних речовин, розчинність яких має малий температурний коефіцієнт розчинності, широке застосування одержали кристалізатори випарного типу, що переважно працюють під атмосферним тиском або під вакуумом.

Вакуумні кристалізатори звичайно мають більшу перевагу перед атмосферними, тому що вони дозволяють проводити процес при невисоких температурах в інтервалі температур $15-60^{\circ}\text{C}$. Хоча такі кристалізатори більш енергоємні порівняно з апаратами, що працюють під

атмосферним тиском, але вони працюють більш стійко і забезпечують тривалий міжпромивний пробіг при високій якості одержуваного продукту. Слід зазначити, що у випарних кристалізаторах теплота кристалізації, що виділяється, завжди корисно використовується на випаровування частини розчинника, у той час як в охолоджувальних апаратах вона безповоротно губиться з холодоносієм, що відводиться.

У випарних кристалізаторах пересичення створюється в об'ємі гарячого розчину за рахунок випару частини розчинника, при цьому сокова пара відводиться в систему конденсації, а в розчині підвищується концентрація розчиненої солі та відбувається її кристалізація.

На рис. 6.14 показаний випарний кристалізатор періодичної дії з паровою сорочкою і мішалкою.

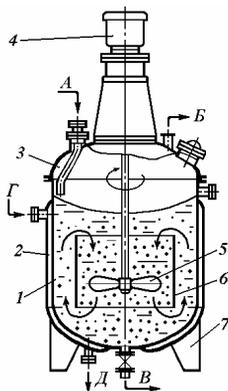


Рис. 6.14 – Кристалізатор випарний періодичної дії:

А – подача розчину; *Б* – відведення сокової пари; *В* – відведення суспензії; *Г* – подача грійочої пари; *Д* – відведення конденсату;

1 – корпус; 2 – сорочка парова; 3 – кришка; 4 – привід мішалки; 5 – мішалка; 6 – дифузор; 7 – лапа-опора

В апарат завантажують розчин, що переробляється, включають у роботу мішалку і в сорочку апарата подають грійочу пару. За рахунок теплоти конденсації грійочої пари розчин нагрівається до температури кипіння, що відповідає певному тиску в апараті, з розчину виділяється сокова пара розчинника та відводиться через патрубок *Б* у систему конденсації.

Звичайно найбільш високе пересичення розчину досягається на поверхні дзеркала випаровування, де й відбувається зародкоутворення кристалів. Для підтримки зростаючих кристалів у зваженому стані і для інтенсифікації теплообміну в апаратах застосовують організовану циркуляцію розчину за допомогою мішалки і дифузора.

У міру випарювання в корпус апарата періодично додають розчин, що переробляється, тим самим досягають збільшення розмірів продукційних кристалів. Крім того, досвідом експлуатації апаратів встановлено, що при концентрації кристалів у суспензії в інтервалі 20-25% об'єм. відбувається переважний ріст кристалів і помітно знижується зародкоутворення [46]. Отриману суспензію продукційних кристалів вивантажують і розділяють на центрифугах, при цьому варто мати на увазі, що суспензія повинна зберігати плинність, тобто розчин випарюють до певного вмісту твердої фази в суспензії.

Для кристалізації солей з невисокою розчинністю і з метою укрупнення кристалів доволі часто застосовують горизонтальні багатоступінчасті вакуум-випарні кристалізатори (рис. 6.15).

Кристалізатор складається з горизонтального циліндричного корпусу 1, у якому встановлені вертикальні перегородки 3, що розділяють

простір апарата на окремі секції. Паровий простір кожної секції з'єднаний з термоінжектором 5, за допомогою якого в секціях створюють певне розрідження, за якого відбувається випарювання розчину і відбувається процес кристалізації солі. У першу секцію надходить гарячий розчин, що самовипаровується і частково концентрується під дією вакууму.

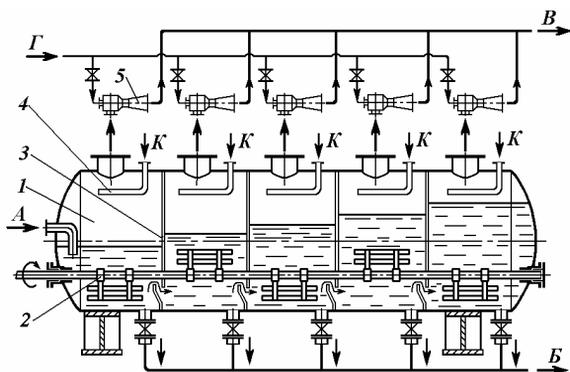


Рис. 6.15 – П'ятиступінчастий вакуум - випарний кристалізатор;

A – подача розчину; *Б* – відведення кристалічної суспензії; *В* – відведення сокової пари на конденсацію; *Г* – подача пари; *К* – конденсат на промивання;

1 – корпус; 2 – мішалка лопатева; 3 – перегородка; 4 – пристрій промивний; 5 – інжектор пароструминний

Температура розчину в секціях поступово знижується, звичайно перепад температур кипіння розчину між поруч розташованими секціями становить 3–5°C, рівень розчину в секціях підвищується зі збільшенням вакууму, концентрація і розмір зростаючих кристалів також збільшується від першої до останньої секції. Залежно від числа секцій загальний перепад температур у багатосекційному кристалізаторі становить 30–50°C, кінцева температура розчину визначається величиною вакууму в останній секції та часто може досягати 10–15°C.

Кристалічна суспензія вільно перетікає із секції в секцію через переливну планку, при цьому висота переливної планки залежить від перепаду тисків між секціями. Для підтримки кристалів у зваженому стані в апараті часто встановлюють лопатеву мішалку 2. Сокова пара відводиться в систему конденсації, де використовують конденсатори змішування або конденсатори поверхневого типу, у яких можлива утилізація тепла сокової пари. За допомогою багатоступінчастих апаратів такого типу виробляють сульфат заліза, глауберову сіль, хлориди калію і натрію та інші солі, розмір кристалів звичайно становить 0,2–0,8 мм.

Для одержання крупнокристалічних добрив однорідного гранулометричного складу з розміром зерен 1,5–3,0 мм широко використовують кристалізатори з регульованим розміром вирощуваних кристалів.

Апарати такого типу бувають із внутрішньою циркуляцією кристалічної суспензії, апарати із циркулюючим розчином і класифікованим вивантаженням готового продукту.

На рис. 6.16 показаний вакуум-випарний кристалізатор Свенсона із класифікованим вивантаженням кристалічної суспензії.

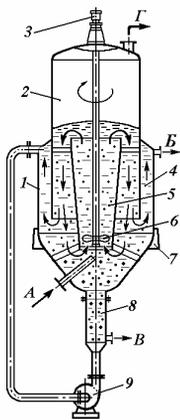


Рис. 6.16 – Вакуум-випарний кристалізатор Свенсона із класифікаційною камерою:

A – подача розчину; *B* – відведення маточникового розчину; *B* – відведення суспензії; *Г* – відведення сокової пари;
 1 – корпус; 2 – сепараційна камера; 3 – привід мішалки;
 4 – відстійна камера; 5 – труба циркуляційна; 6 – мішалка пропелерна; 7 – опора; 8 – класифікаційна камера; 9 – насос

Кристалізатор складається з корпусу 1, з'єднаного з випарником 2 таким чином, що між корпусами утворюється відстійна камера 4. По центру апарата встановлена циркуляційна труба 5, усередині якої вмонтована тихохідна пропелерна мішалка 6. У нижній частині апарата встановлена класифікаційна камера - солезбірник 8.

Гарячий початковий розчин, надходить по патрубку *A* в зону усмоктування пропелерної мішалки, змішується із кристалічною суспензією і подається в зону випаровування, де утворюється пересичений розчин і відбувається утворення і ріст кристалів.

Кристали осаджуються вниз, продукційні кристали відводяться через класифікаційну камеру 8 на розділення, дрібні кристали втягуються мішалкою в циркуляційну трубу і продовжують зростати.

Освітлений маточниковий розчин відводиться з відстійної камери 4, частина маточникового розчину використовується для відмивання дрібних кристалів у класифікаційній камері – солезбірнику 8.

Апарати такого типу успішно використовують в закордонній промисловості для виробництва сульфату амонію, хлориду калію, діамоній-фосфату, сульфату натрію та інших солей, при цьому продуктивність одного апарата становить 8 - 25 тонн/год.

У крупнотонажних виробництвах мінеральних добрив широко застосовують випарні кристалізатори типу “Кристал”, особливістю яких є те, що зона одержання пересиченого розчину відділена від зони зняття пересичення - зони росту кристалів, процес кристалізації проходить у зваженому класифікованому шарі висококонцентрованої суспензії, в якому об'ємна концентрація твердої фази становить 30-35 % об'єм.

Типова конструкція блокового вакуум-випарного кристалізатора в сучасному виконанні представлена на рис. 6.17.

Кристаловирощувач 1 і випарник 2 зібрані єдиним блоком і з'єднані між собою центральною опускною циркуляційною трубою 3.

Зовні блоку встановлені циркуляційні трубопроводи 4, циркуляційний осьовий насос 5 і підігрівник розчину 6.

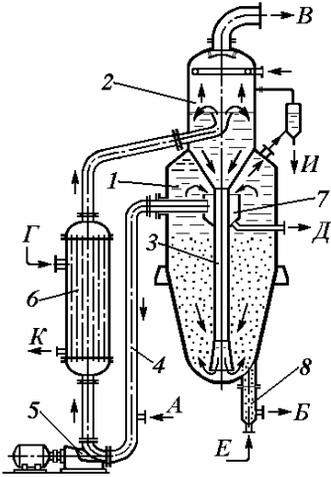


Рис. 6.17 - Випарний класифікуючий кристалізатор типу "Кристал":

A – подача розчину; *B* – відведення кристалічної суспензії; *B* – відведення сокової пари; *Г* – подача грючої пари; *Д* – відбирання дрібних кристалів; *Е* – подача маточникового розчину; *И* – відведення маточникового розчину; *К* – відведення конденсату;

1 – кристаловирощувач; 2 – випарник - сепаратор; 3 – центральна опускна труба; 4 – трубопровід циркуляційний; 5 – насос осьовий; 6 – теплообмінник - підігрівник; 7 – камера відбору дрібних кристалів; 8 – солезбірник - класифікатор

Гарячий вихідний розчин подається в усмоктувальний трубопровід 4 і змішується із циркулюючим розчином в об'ємному співвідношенні 1:(100–200), суміш нагнітається насосом 5 у підігрівник 6, де підігрівається на 1–3°C вище температури кипіння розчину у випарнику при відповідному тиску (розрідженні). Підігрітий розчин надходить у випарник – сепаратор 2, де відбувається самовипаровування частини розчинника, відділення пари розчинника і утворення пересиченого розчину, при цьому величина отриманого пересичення не повинна виходити за межі метастабільної зони. Звичайно для більшості вироблюваних кристалічних солей середнє пересичення розчину коливається в інтервалі 1,0–3,0 кг солі на м³ розчину.

Пересичений розчин по центральній трубці 3 опускається в нижню частину кристаловирощувача 1, змінює напрямок свого руху і створює висхідний потік, у якому знаходяться зростаючі кристали. Швидкість висхідного потоку розчину вибирається такою, щоб підтримувалися у зваженому стані кристали потрібних розмірів, звичайно вона дорівнює 3–5 см/с із урахуванням розміру зерен, властивостей розчину і одержуваного продукту. Звичайно в кристаловирощувачі циліндроконічної форми ростуть кристали з розміром зерен 2–3 мм.

Час росту кристалів у кристаловирощувачі становить декілька годин, висота зваженого шару становить 3–5 м, у міру зростання кристали опускаються в нижню частину, при цьому під впливом висхідного потоку розчину відбувається гідравлічна класифікація кристалів. Щоб покращити гранулометричний склад продукту, дрібні кристали частково відбираються в камері 7 і направляються на розчинення, освітлений розчин надходить в усмоктувальний трубопровід циркуляційного насосу 5. Продукційні кристали відводяться через солезбірник - класифікатор 8, при цьому в нього знизу додатково подають маточниковий розчин, що забезпечує відмивання дрібних кристалів.

Час росту кристалів у кристаловирощувачі становить декілька годин, висота зваженого шару становить 3–5 м, у міру зростання кристали опускаються в нижню частину, при цьому під впливом висхідного потоку розчину відбувається гідравлічна класифікація кристалів. Щоб покращити гранулометричний склад продукту, дрібні кристали частково відбираються в камері 7 і направляються на розчинення, освітлений розчин надходить в усмоктувальний трубопровід циркуляційного насосу 5. Продукційні кристали відводяться через солезбірник - класифікатор 8, при цьому в нього знизу додатково подають маточниковий розчин, що забезпечує відмивання дрібних кристалів.

Класифікуючі випарні кристалізатори – досить крупні агрегати великої одиничної потужності, найбільший апарат у світі з діаметром корпусу до 12 м застосовують для виробництва сульфату амонію, у таких установках використовують низьконапірні горизонтальні осьові насоси продуктивністю до 10000 м³/год [46].

Класифікуючі кристалізатори випарного типу знайшли широке застосування у світовій практиці в крупнотонажних виробництвах таких речовин як сульфат амонію, діамонійфосфат, карбонат і хлорид натрію, сульфат нікелю та ін.

Серед сучасних кристалізаторів випарного типу, використовуваних у крупнотонажних виробництвах мінеральних добрив, варто назвати вакуум-кристалізатор фірми “Messo”, а також кристалізатори зі зведеною пропелерною мішалкою спільної германсько-японської фірми [46, 48].

Особливістю цих апаратів є організація внутрішніх циркуляційних потоків за допомогою убудованої пропелерної мішалки, що дозволяє трохи зменшити габаритні розміри кристалізаційної установки і знизити витрату енергії.

6.4.3 Інші конструкції кристалізаторів

Класифікуючі кристалізатори використовують в процесах одержання солей з розчинів, що утворюються в результаті хімічної реакції між вихідними компонентами, що входять до складу цільового продукту.

Такі кристалізатори називають реакційними, а сам процес називають реакційною кристалізацією [46, 53]. При реакційній кристалізації виділювана в процесі хімічної взаємодії речовин теплота реакції разом з теплотою кристалізації використовується для випаровування частини розчинника, за рахунок чого відбувається підвищення концентрації речовини, що утворилася в розчині, та її кристалізація.

Класичними прикладами застосування реакційної кристалізації є процеси взаємодії аміаку із сірчаною кислотою з одержанням розчину сульфату амонію (сатураторний спосіб одержання сульфату амонію) або аміаку з фосфорною кислотою з утворенням розчинів фосфатів амонію та з наступною кристалізацією цих солей.

Реакційний кристалізатор типу "Кристал" для одержання сульфату амонію описаний у книгах [46, 53] і представлений на рис. 6.18.

Водний розчин сірчаної кислоти концентрацією 70-75% H₂SO₄ безперервно подається в усмоктувальну лінію перед циркуляційним насосом 4 і рівномірно розподіляється в розчині. У напірну лінію по кільцевому розподільнику вводиться газоподібний аміак у трохи більшій кількості, ніж потрібно за стехіометричним співвідношенням відповідно до хімічної реакції. За рахунок тепла реакції розчин розігрівається на декілька градусів і, надійшовши у випарник, закипає в ньому при відповідному тиску, що визначає температуру процесу кристалізації.

Процес кристалізації протікає аналогічно раніше розглянутому для вакуум-випарних кристалізаторів.

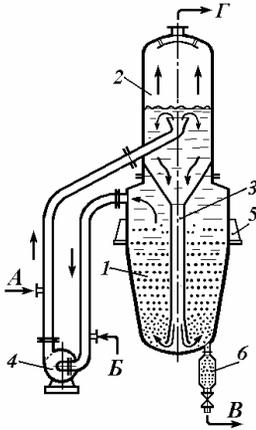


Рис. 6.18 - Реакційний вакуум-випарний кристалізатор типу "Кристал":

A – подача розчину; *B* – подача газу; *B* – відведення суспензії; *Г* – відведення парогазової суміші;

1 – корпус кристаловирощувача; 2 – випарник - сепаратор; 3 – центральна циркуляційна труба; 4 – насос циркуляційний; 5 – опора; 6 – солезбірник - класифікатор

Подібна конструкція реакційного кристалізатора використовується для виробництва діамонійфосфату при реакції між газоподібним аміаком та екстракційною фосфорною кислотою, при цьому за рахунок тепла реакції на 1 кг аміаку, що вводиться, випаровується близько 2,6 кг води.

У деяких конструкціях реакційних кристалізаторів газоподібний аміак уводиться через барботер, розміщений у надшаровому просторі кристаловирощувача. Теплота конденсації сокової пари може бути використана для підігрівання вихідних розчинів, що дозволяє до мінімуму скоротити витрати тепла на проведення процесу.

Класифікуючий кристалізатор реакційного типу може бути використаний як висоловлюючий апарат при подачі до нього неводного розчинника.

На рис. 6.19 подано принципову будову висоловлюючого кристалізатора періодичної дії.

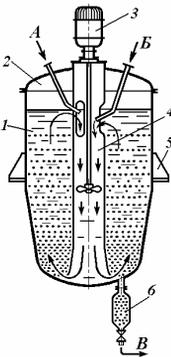


Рис. 6.19 - Класифікуючий кристалізатор висоловлюючого типу:

A – подача розчину; *B* – подача висоловлюючого компонента; *B* – відведення кристалічної суспензії;

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – привід пропелерної мішалки; 4 – циркуляційна труба; 5 – лапа-опора; 6 – солезбірник

Апарат складається із циліндроконічного кристаловирощувача 1, на кришці 2 якого встановлений привід 3 пропелерної мішалки, змонтованої усередині центральної опускної труби 4.

На днищі кристаловирощувача встановлений солезбірник 6. У верхній частині труби 4 під рівнем розчину є вікна, у які по патрубку *A* подається вихідний розчин, а по патрубку *B* подається висоловлюючий компонент у такій кількості, щоб у результаті змішування потоків утворився пересичений метастабільний розчин, що подається пропелерною мішалкою у зважений шар кристалів.

Замість органічного висоловувача в кристалізатор можна подавати концентрований розчин більш розчинної солі, у цьому випадку частина розчинника зв'язується зі знову уведеною речовиною і відбувається висоловлювання основного компонента (наприклад, виділення хлориду калію

з розчинів додаванням у систему насиченого розчину хлориду натрію з наступним охолодженням розчинів) [53, 57].

Під впливом висхідного потоку пересиченого розчину відбувається ріст і гідралічна класифікація кристалів. Вирослі кристали із солезбірника б відводяться на розділення. Дрібні кристали утягуються мішалкою в циркуляційний цикл і дорощуються до розмірів продукційних. При необхідності потоки реагентів можуть бути підігріті, у процесі також може виділятися тепло, що призведе до випару частини розчинника, пару, що виділилася, відводять через патрубок G на конденсацію.

6.5 Алгоритм проектного розрахунку кристалізаторів

Завданням проектування та розрахунку кристалізатора є обґрунтоване визначення його основних технологічних розмірів залежно від властивостей розчину і солі, що кристалізується, продуктивності і розміру продукційних кристалів, а також вибір типу апарата.

Вихідними даними для розрахунку кристалізатора є:

- властивості вихідного розчину, його початкова концентрація і температура, продуктивність установки (за продуктом або за вихідним розчином), вимоги до продукту (середній розмір кристалів);
- організаційно-технічна структура роботи установки (періодичної або безперервної дії)
- орієнтовно бажаний для замовника тип кристалізатора (охолоджувального, випарного або реакційного) і їх кількість;
- наявність енергоресурсів (холодної води або заохолодженого розсолу, гріючої пари, їх параметрів), а також їх вартості.

Проектний розрахунок кристалізаційної установки доцільно робити за наступною методикою.

1. Необхідно систематизувати дані щодо розчинності солі, що кристалізується в заданому розчиннику в діапазоні робочих температур (від початкової до кінцевої), а також знайти фізико-хімічні дані щодо властивостей кристалів і розчину у робочих умовах.

2. На основі аналізу та практики експлуатації в промисловості кристалізаційних установок для солей подібного типу потрібно вибрати технологічну схему проектованої установки і тип кристалізатора.

3. Обґрунтовано вибрати параметри роботи кристалізатора і виконати технологічний розрахунок матеріальних і теплових балансів процесу. У результаті розрахунків визначають витрату технологічних потоків (вихідного розчину, виходу кристалів і маточникового розчину), а також витрату теплоносіїв (холодної води та гріючої пари).

4. Визначають теплове навантаження кристалізатора і потрібну для роботи апарата поверхню теплообміну (поверхню сорочки для апаратів емнісного типу періодичної дії або поверхню виносних теплообмінників для установок безперервної дії). При розрахунку кристалізаторів охолоджувального типу варто враховувати зменшення коефіцієнта теплопередачі в процесі роботи.

5. Виконують розрахунки інтенсивності (швидкості) процесів тепло- і масопередачі в робочому об'ємі кристалізатора.

6. На основі розрахунків уточнюють геометричні розміри кристалізатора (діаметр, висоту, розміри сорочки та ін.).

Технологічний розрахунок кристалізаторів періодичної дії подано у книгах [11, 53], розрахунок класифікуючих кристалізаторів зі зваженим (псевдозрідженим) шаром кристалів наведено в [10, 48, 49].

Відзначимо, що обґрунтований вибір способу кристалізації, типу кристалізаційної установки і кристалізатора представляють складне технічне завдання і доцільність прийнятих рішень може бути доведено тільки на основі техніко-економічних розрахунків.

Запитання та вправи для самоконтролю

1. У чому полягає фізична сутність процесів кристалізації солей із розчинів?
2. Назвіть умови та окремі стадії утворення твердої фази при кристалізації солей із розчинів.
3. Що називають швидкістю процесу кристалізації, за якими показниками оцінюють швидкість кристалізації речовин?
4. У яких розчинах створюються умови для кристалізації, які фактори впливають на розмір і форму кристалів?
5. Охарактеризуйте процеси зародкоутворення і росту кристалів, у чому полягають загальні ознаки та розбіжності між ними?
6. Які розчини називають пересиченими, у яких одиницях вимірюють пересичення?
7. Які існують способи створення пересиченого розчину, у чому полягає їх фізико-хімічна сутність?
8. Які способи масової кристалізації солей використовують у хімічній та іншій галузях промисловості?
9. Які основні фактори впливають на швидкість росту, розмір і форму кристалів?
10. Зіставте способи охолоджувальної та випарної кристалізації, назвіть переваги і недоліки кожного способу.
11. Запишіть систему рівнянь матеріальних балансів процесу охолоджувальної кристалізації, визначіть вихід кристалів.
12. Запишіть рівняння матеріальних балансів процесу випарної кристалізації, визначіть вихід кристалів.
13. З якою метою складають рівняння теплового балансу? Складіть рівняння теплового балансу процесу охолоджувальної кристалізації?
14. Запишіть рівняння теплового балансу процесу випарної кристалізації, знайдіть витрату тепла та греючої пари для проведення процесу.
15. Яка послідовність технологічного розрахунку кристалізатора, що потрібно при цьому розрахувати?
16. Яка послідовність конструктивного розрахунку кристалізатора, що при цьому потрібно визначити?
17. За якими класифікаційними ознаками та основними характеристиками класифікують промислові кристалізатори?
18. Нарисуйте, поясніть принцип роботи та дайте характеристики основних конструкцій кристалізаторів охолоджувального типу.
19. Нарисуйте, поясніть принцип роботи та дайте характеристику основних конструкцій кристалізаторів випарного типу.
20. У чому полягає фізико-хімічна сутність процесу реакційної кристалізації? Нарисуйте та поясніть принцип роботи реакційного кристалізатора.

Одним з найважливіших способів вилучення окремих компонентів із складних газових сумішей, глибокого очищення їх від домішок небажаних речовин, а також осушування газів є адсорбція.

Адсорбція (від лат. *ad* – (при) і *sorbeo* – поглинаю) – процес вибіркового (селективного) поглинання з газової суміші переважно одного, а в окремих випадках декількох компонентів поверхнею пористих твердих тіл, названих *адсорбентами*. При адсорбційному очищенні початкової газової суміші-носія, компонент, що перебуває в неадсорбованому стані та підлягає поглинанню, називають *цільовим компонентом* або *адсорбтивом*, частину поглиненого компонента, що перейшла в адсорбент, називають *адсорбатом*. Апарати, у яких реалізуються адсорбційні процеси, називають *адсорберами* [1, 3, 18, 20, 62].

Адсорбція, як типовий масообмінний процес, є вибірковою та зворотною. Для виділення поглинених компонентів і відновлення поглинальних властивостей адсорбентів у промисловості проводять процес *десорбції* – видалення поглиненої речовини з поверхні або з об'єму адсорбенту й виділення речовини в концентрованому чистому вигляді. Звичайно процеси адсорбції й десорбції реалізуються в адсорбційно-десорбційних установках.

У хімічній промисловості адсорбцію застосовують переважно для очищення технологічних газів та санітарного очищення викидних газів, а також для глибокого осушування газів від слідів вологи. У нафтогазо-переробній промисловості адсорбцію застосовують для відбензинення вуглеводневих газів, для розділення газів нафтопереробки й виділення з них водню та етилену, для глибокого очищення природних газів від домішок кислих газів, а також для осушування газів [62, 71].

Порівняно з іншими масообмінними процесами адсорбція є найбільш ефективною у випадку малого вмісту адсорбтиву у вихідній газовій суміші та наявності адсорбенту з високою поглинальною активністю (селективністю).

Різновидом процесу адсорбції є *іонний (йонний) обмін* – процес вибіркового вилучення іонів (аніонів та катіонів) компонента з рідин і розчинів поверхнею адсорбенту або іоніту [59, 60]. Ці процеси дещо докладніше розглядаються нижче.

7.1 Фізико-хімічна сутність процесу адсорбції

В основу процесів адсорбції покладені закони фізико-хімічної й дифузійної взаємодії молекул речовини з молекулами й поверхнею твердих тіл – адсорбентів. Характер міжмолекулярної взаємодії на межі розділу фаз визначає механізм процесу адсорбції [5, 12, 62].

Статика адсорбції. Сили притягання й взаємодії між молекулами компонентів газової фази та молекулами адсорбенту в основному бувають двох типів: фізичні й хімічні, відповідно розрізняють або фізичну, або хімічну адсорбцію.

При *фізичній адсорбції* молекули речовини, що поглинається, селективно адсорбуються на поверхні адсорбенту переважно з допомогою сил молекулярного притягання, утворюючи на поверхні адсорбенту шар поглиненої речовини товщиною в одну або декілька молекул, при цьому між молекулами адсорбтиву (газової фази) й адсорбенту (твердої фази) не відбувається хімічна взаємодія. Іноді фізичну адсорбцію розглядають як результат взаємодії вандерваальсових сил між молекулами адсорбату й адсорбенту. При адсорбції виділяється деяка кількість тепла, тобто процес адсорбції є екзотермічним, однак теплота адсорбції невелика й істотно не впливає на процес у цілому. За незмінної температури кількість адсорбованої речовини зростає з підвищенням тиску.

Зміна фізичних умов процесу впливає як на швидкість процесу, так і на кількість поглиненої речовини. Так, підвищення тиску й зниження температури сприяють збільшенню швидкості процесу адсорбції й кількості поглиненої речовини, зниження тиску й підвищення температури сприяють протіканню процесу у зворотному напрямку. Саме зниження тиску й підвищення температури використовують для проведення процесів десорбції. Сили взаємодії між молекулами адсорбтиву й адсорбенту в процесах фізичної адсорбції менш міцні, ніж у процесах хемосорбції.

При *хімічній адсорбції (хемосорбції)* молекули адсорбтиву вступають у хімічну взаємодію з поверхнею адсорбенту, у результаті цього на поверхні адсорбенту утворюється плівка продуктів хімічної реакції. Процес хемосорбції супроводжується виділенням теплоти хімічної реакції, що перевищує теплоту фізичної адсорбції, і помітним підвищенням температури. Регенерація адсорбенту в процесах хемосорбції досить утруднена і протікає складніше.

Незалежно від природи адсорбційних сил на швидкість процесу адсорбції впливають фізико-хімічні властивості адсорбенту і речовини, що поглинається, концентрація адсорбтиву в газовій суміші та наявність домішок інших газів, а також тиск і температура.

Рушійною силою процесу адсорбції є різниця концентрацій (парціальних тисків) адсорбтиву в газовій фазі та рівноважної концентрації вилучаємої речовини на поверхні адсорбенту.

Отже, для розрахунків процесу адсорбції, необхідно встановити закономірності зміни рівноважних концентрацій речовини залежно від основних факторів процесу.

Як відомо, рівноважні залежності встановлюють зв'язок між кількістю поглиненої речовини, концентрацією (парціальним тиском) компонента в газовій суміші - носії, температурою процесу та враховують властивості адсорбенту й адсорбтиву.

Незалежно від механізму реалізації процесу адсорбції рівновага між взаємодіючими фазами при середніх тисках газу описується емпіричним рівнянням Фрейндліха [3, 14, 20, 40, 62]:

$$X = kp^n, \quad (7.1)$$

де X – кількість поглиненої речовини одиницею маси адсорбенту в умовах рівноваги – ємність адсорбенту, кг/кг; p – парціальний тиск (концентрація) компонента, що поглинається, у газовій суміші; k, n – константа й показник, що визначають експериментально й враховують властивості адсорбенту й адсорбтиву.

Рівняння (7.1) у логарифмічних координатах звичайно подається в лінійній формі й зручне для застосування в практичних розрахунках

$$\lg a = \lg k + n \cdot \lg p. \quad (7.2)$$

Більшого поширення набуло рівняння Ленгмюра, отримане на основі моделі фізичної (мономолекулярної) адсорбції:

$$X = A_o \frac{bp}{(1 + bp)}, \quad (7.3)$$

де X – ємність адсорбента; A_o – гранична кількість адсорбтиву, поглиненого у вигляді мономолекулярного шару за умови повного насичення активної поверхні адсорбенту; b – дослідний коефіцієнт. Чисельні значення величин A_o й b визначають експериментально залежно від природи адсорбтиву й адсорбенту, а також від температури.

За низьких тисків величиною коефіцієнта b у знаменнику рівняння (7.3) можна зневажити й тоді рівняння приймає вигляд

$$X = bpA_o, \quad (7.4)$$

та є лінійним, подібним до рівняння закону Генрі.

За низьких парціальних тисків речовини, що поглинається, рівняння Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними.

При високому тиску можна зневажити одиницю в знаменнику й тоді $X = A_o$, тобто кількість поглиненої речовини визначається поглинальною здатністю – ємністю адсорбенту.

У реальних процесах очищення газових сумішей фізична й хімічна адсорбція можуть протікати паралельно, при цьому при низьких температурах переважно протікає процес фізичної адсорбції, а при підвищених температурах протікають переважно процеси хемосорбції.

Відповідно до теорії полімолекулярної адсорбції (теорія Браунауера – Еммета – Теллера) у міру збільшення кількості шарів на адсорбуючій поверхні адсорбенту крива рівноваги має *S-образну* форму в діапазоні відношення $0 < p/P_n \approx 0,35$ [62].

Відома також *теорія ізотермічної адсорбції* на основі припущення про об'ємний характер заповнення мікропор адсорбенту. Різновидом ізотермічної адсорбції є капілярна конденсація, тобто поглинання, концентрування й конденсація пари речовини в порах адсорбенту з наступним заповненням пор конденсатом, що утворюється.

Звичайно при адсорбції з газової суміші паралельно з поглинанням цільового компонента відбувається поглинання й інших газів, але з тим у міру підвищення стану насичення адсорбента цільовим компонентом, відбувається витиснення молекул інших газів з меншою активністю, у

результаті компоненти розташовуються на адсорбенті пошарово у міру зменшення їх активності.

При десорбції в першу чергу виділяються менш активні (домішкові) компоненти, а потім – цільовий компонент.

Крива, що графічно виражає залежність кількості поглиненої речовини від тиску за постійної температури, називається *ізотермою* адсорбції. Як правило, ізотерми адсорбції будують за експериментальними даними або за розрахунковими залежностями. Для практичних розрахунків адсорбційних процесів найбільш надійними даними щодо рівноваги в системі компонент – адсорбент є криві, отримані експериментально.

На практиці найчастіше зустрічається 5 типів ізотерм адсорбції (див. рис. 7.1): опукла, лінійна, *S*-подібна й увігнута.

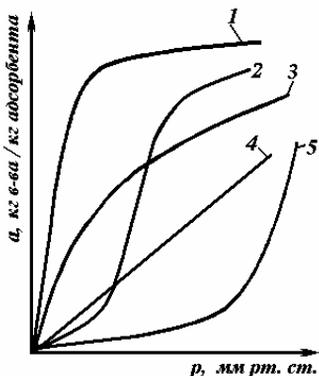


Рис. 7.1 – Характерні типи ізотерм адсорбції:

1, 3 – опукла; 2 – *S*-подібна; 4 – лінійна; 5 – увігнута;

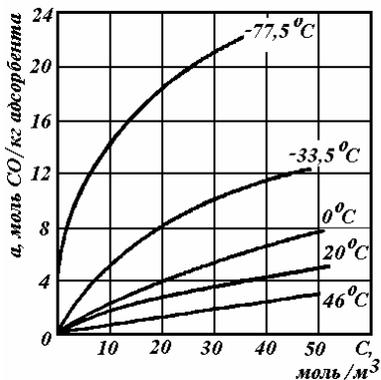


Рис. 7.2 – Ізобари процесу адсорбції оксиду вуглецю на активованому вугіллі:

a – кількість CO, що поглинається; *C* – концентрація CO в газовій суміші

У більшості випадків крива ізотерми адсорбції включає три області.

Перша область характеризується практично лінійною залежністю поглинальної здатності адсорбенту від концентрації адсорбату в газовій суміші - носії. Друга область характеризується степеневою залежністю поглинальної здатності адсорбенту від концентрації. У третій області досягається граничне насичення адсорбенту речовиною, що поглинається, а затим кількість поглиненого адсорбату майже не залежить від його концентрації в газовій суміші (крива 1 на рис. 7.1).

Промислові процеси адсорбції переважно протікають у перших двох областях внаслідок того, що адсорбцію звичайно використовують для глибокого очищення газів від компонента, що вилучається, а це збільшує час захисної дії й скорочує частоту циклів регенерації адсорбенту.

Для найпоширеніших промислових марок адсорбентів і речовин, що поглинаються, криві адсорбції є опуклими.

Крива, що графічно відображає зміну поглинальної здатності адсорбенту при постійному тиску залежно від температури, називається *ізобарою* адсорбції. На рис. 7.2 показані ізобари адсорбції оксиду вуглецю на активованому вугіллі залежно від температури. Як бачимо, при зниженні температури поглинальна здатність адсорбенту підвищується.

Установлено також, що поглинальна здатність адсорбентів залежить від їх природи й фізико-хімічних властивостей, а також від величини молекул, молекулярної маси й критичної температури речовини, що поглинається. Як правило, чим вища критична температура й молекулярна маса компонента, тим краще він поглинається адсорбентом (рис. 7.3 а). Так, поглинальна здатність активованого вугілля щодо пропану вища, ніж для етану або метану (рис. 7.3 а), одночасно поглинальна здатність активованого вугілля вища для пропану, ніж силікагелю (рис. 7.3 б).

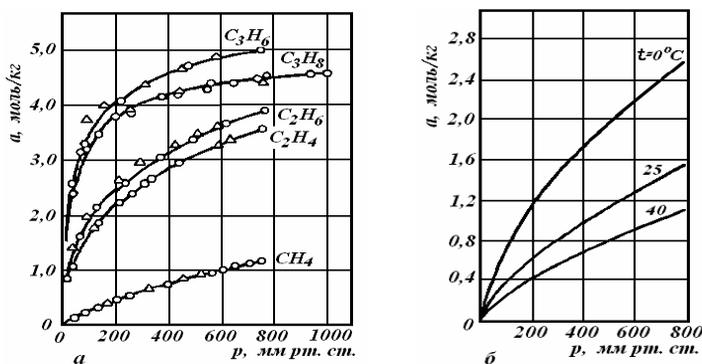


Рис. 7.3 – Ізотерми та ізобари адсорбції вуглеводнів на адсорбентах: а – на активованому вугіллі при 25°C; б – на силікагелю для пропану (C_3H_8)

Слід зауважити, що паралельно із процесом вибіркового поглинання цільового компонента, протікають також процеси адсорбції інших компонентів газової суміші, при цьому при низьких тисках відбувається збільшення кількості газів, що поглинаються, тому варто розрізняти статичну й динамічну поглинальну здатність адсорбентів.

7.2 Властивості й характеристики адсорбентів

Адсорбційна здатність більшою або меншою мірою є характерною для багатьох твердих пористих матеріалів – адсорбентів, однак, для вилучення з газової суміші цільового компонента, як правило, вибирають адсорбент із високою *активністю*, під якою розуміють масу цільового компонента, поглиненого одиницею маси або об'єму адсорбента в умовах рівноваги. Характеристикою активності адсорбента є *поглинальна здатність* – *ємність* адсорбенту, що дорівнює

$$a_i = m_i / G_a, \quad (7.5)$$

де m_i – маса поглиненого цільового компонента; G_a – маса адсорбента.

Поглиналина здатність адсорбентів залежить від багатьох факторів, основними з яких є: природа адсорбента і його фізико-хімічні властивості (густина, розмір часток, пористість і діаметр пор, питома поверхня та ін.), фізичні параметри процесу (температура й тиск), а також фізико-хімічні властивості речовини, що поглинається.

Адсорбенти повинні задовольняти таким основним вимогам:

- забезпечувати можливо найбільшу поглинальну здатність;
- проявляти високу селективність – здатність вибіркового вилучення цільового компоненту, не поглинаючи інших;
- мати високу механічну міцність, що дозволяє проводити багаторазову регенерацію адсорбенту;
- бути недорогими і доступними, легко піддаватися регенерації.

У промисловості як адсорбенти найбільш часто застосовують штучно приготовлені речовини: активоване (активне) вугілля; алюмогелі й силікагелі; цеоліти та інші природні і штучно виготовлені матеріали.

Активне вугілля виготовляють із різних вуглецевмісних матеріалів за допомогою їх високотемпературної термічної обробки без доступу повітря. Як сировину для одержання активованого вугілля використовують деревину різних сортів (сосну, березу, дуб та ін.), плодове кісточки, кам'яне й буре вугілля, кістки й кров тварин, цукор та ін. У результаті термічної обробки матеріалів відбувається їх обвуглювання й спучування, смолисті речовини випаровуються й вивітрюються, а кісткова структура вугілля стає досить пористою, утворюючи мікро- і макропори діаметром $(5 - 200) \cdot 10^{-9}$ м. Отримане вугілля затим піддають додатковій спеціальній обробці – парогазовій (перегрітою парою, аміаком, двоокисом вуглецю і ін.) або хімічному активуванню солями, водно-сольовими розчинами й розчинами кислот.

Виготовляється активоване вугілля у вигляді порошоків з розмірами часток 0,2 – 0,5 мм або у вигляді часток неправильної форми й гранул розміром 2 – 5 мм. Залежно від пористості й розміру пор питома поверхня активованого вугілля різних марок становить 600 – 1500 м²/г. При адсорбції молекули речовини, що поглинається, звичайно заповнюють мікропори, питомий об'єм мікропор становить $(0,2 - 0,6) \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Сорти активних вугінь позначають марками, кожна з марок відбиває назву матеріалу, з якого приготовлене активоване вугілля, а також його основне призначення.

Широкого застосування набули вугілля таких марок: АВ - активне вугілля; БАВ - березове активне вугілля; АГ - активне гранульоване вугілля; АР - активне вугілля рекупераційне; КАВ - кісточкове активне вугілля; САВ - саранове активне вугілля, що приготовлене з полімеру сарана; СКТ - вугілля серністокалієвого активування, торф'яне та ін.

Вугілля різних марок характеризуються насипною й істинною густиною, розміром пор, дисперсністю, активною питомою поверхнею, поглинальною здатністю.

У табл. 7.1 наведені характеристики деяких марок активного вугілля.

Таблиця 7.1 – Характеристика активованого вугілля деяких марок

Марка вугілля	Розмір гранул, мм	Насипна густина, кг/м ³	Питома поверхня, м ² /г	Об'єм пор, $v \cdot 10^3$, м ³ /кг	Радіус пор, нм	Сфера застосування
АГ-2	1 – 3,5	600	600 – 700	0,30	0,1	Адсорбція газів і пари речовин, розділення вуглеводневих газів
АГ-3	1,5 – 2,7	450	700 – 1000			
АГ-5	1 – 1,5	450	700 – 1700			
БАУ	1 – 5	350	550 – 1050	0,26	1 – 3	
КАВ	1 – 5	400	600 – 700	0,33		
САВ	1 – 5	450	600 – 700	0,36		
СКТ-1	0,5 – 2,7	470	600	0,59	1,0	Адсорбція й рекуперация пари розчинників
СКТ-3	1 – 3,5	380	600	0,45	<7	
АР-3	1 – 5,5	550	700 – 800	0,33		
АРТ	1 – 6	600	700 – 800	0,33		

Основними недоліками активних вугілля є низька міцність, легка стиранність, здатність до самозаймання при температурах понад 180°C.

Для осушування газів від пари вологи й домішок кислих газів широкого застосування набули *силікагелі й алюмогелі* – синтетичні негорючі мінеральні адсорбенти.

Силікагелі – гелі кремнієвої кислоти, отримані в результаті окислювання силікату натрію розчинами соляної або сірчаної кислоти й наступної термообробки, являють собою склоподібну масу у вигляді зерен грудкової форми або гранул розміром 0,2 – 7 мм.

Розрізняють силікагелі дрібнопористі з радіусом пор до 15 ангстрем та крупнопористої структури з радіусом пор більше 50 ангстрем (1Å = $1 \cdot 10^{-10}$ м = 0,1 нм). Питома поверхня силікагелів складає 300 – 750 м²/г, адсорбційний об'єм пор для дрібнопористих силікагелів становить $(0,2 - 0,4) \cdot 10^{-3}$ м³/кг, для крупнопористих – $(1 - 3) \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Марки силікагелів наступні: КСК – крупний силікагель крупнопористий, гранульований; КСС – крупний силікагель середньопористий; КСМ – крупний силікагель мілкопористий, гранульований; МСК – мілкий силікагель крупнопористий, мелений; МСМ – мілкий силікагель мілкопористий, мелений. Крупнопористий силікагель застосовують переважно для адсорбції газів і пари при їх високій концентрації в газових сумішах. Середні фракції силікагелів називають шихтою й позначають залежно від розмірів пор відповідно ШСМГ, ШСКГ і ШСМК. Мілкопористий силікагель використовують як абсорбент для легкоконденсованих газів і пари, а також як осушувач повітря й газових сумішей.

Силікагелі легко регенеруються й віддають вологу вже при температурах 120 – 150°C. Як зміцнювальну добавку, що попереджає розтріскування гранул, при виготовленні силікагелей додають 4 – 10% оксиду алюмінію.

Алюмогель – активний оксид алюмінію у вигляді Al₂O₃ · nH₂O – одержують термічною обробкою гідроксиду алюмінію кислотою.

Алюмогелі виготовляють у гранульованому вигляді у формі сферичних гранул діаметром 3 – 4 мм або у формі циліндричних гранул діаметром 2,5 – 5,0 мм і довжиною 3 – 7 мм. Середній радіус пор для гранул кулькової й циліндричної форми становить $(3-4) \cdot 10^{-9}$ й $(6-10) \cdot 10^{-9}$ м відповідно, питома поверхня алюмогелей становить 170 – 220 м²/г.

Алюмогелі переважно застосовують для осушування газів від вологи, а також для вилучення вуглеводневих газів. Алюмогелі більш міцні, ніж силікагелі, вони здатні поглинати від 4 до 10% вологи відносно власної маси. Десорбцію пари вологи з алюмогелей проводять гарячим повітрям при температурах 150 – 250°C.

Цеоліти – молекулярні сита – порівняно новий тип адсорбентів, що являють собою тверді кристалічні матеріали з мілкопористою структурою, в яких розміри пор – вхідних вікон – близькі до розмірів молекул речовин, що поглинаються. Цеоліти мають молекулярно-ситову дію: одні молекули проходять у «вікна» й адсорбуються в порах цеоліту; інші, більші молекули, залишаються в газовій суміші-носії, відповідно при пропусканні газової суміші відбувається «просіювання» молекул різних речовин, що визначило назву адсорбентів – *молекулярні сита*.

Природні цеоліти являють собою каркасні алюмосилікати ланцюжкової структури з об'ємними й сполученими між собою порожнинами, що містять у своєму хімічному складі оксиди алюмінію, кремнію, лужних і лужноземельних металів, а також молекули води.

Хімічний склад цеолітів звичайно виражають загальною формулою $Me_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (де Me – катіон металу K, Ca, Na; n – валентність металу; y – число молекул води від 2 до 24). Катіони металу, що входять до складу цеолітів, можуть бути замінені на різні інші катіони. Вода, що входить до складу цеолітів, при нагріванні порівняно легко видаляється без порушення кристалічної структури мінералів. Збезводнені цеоліти здатні знову легко поглинати воду або замість її адсорбувати молекули речовин, розмір молекул яких менший розміру каналів «вхідних вікон».

Синтетичні цеоліти характеризуються високою однорідністю хімічного складу й мікропористої структури, що є основною перевагою їх порівняно із природними. Крім того, синтетичні цеоліти виготовляють із врахуванням їхніх селективних властивостей щодо адсорбованих речовин, що значно розширює сферу їхнього використання.

Найбільше практичне застосування одержали цеоліти наступних марок: KA, NaA, CaA, CaX, NaX, у яких перший індекс відповідає формі катіона, а другий – типу кристалічної решітки.

Цеоліти мають наступні розміри вхідних вікон – комірок решітки:

Марка цеоліту	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Розмір вікон, Å	3	4	5	8	10

Синтетичні цеоліти в промисловості виробляють у формі сферичних або циліндричних гранул діаметром та довжиною 2–6 мм.

Цеоліти мають високу вологовбирну здатність (щодо пари води приблизно в 2–3 рази вищу, ніж силікагелі й алюмогелі), що обумовило їх переважне застосування для глибокого осушування газів до температур точки роси $-(70 - 90)^{\circ}\text{C}$. Для цеолітів характерною є висока адсорбційна ємність при низьких концентраціях адсорбату й підвищених температурах.

Цеоліт КА застосовують для адсорбції водню й кисню; цеоліт NaA широко використовують для поглинання домішок кислих газів (H_2S , CS_2 , CO_2 та ін.), при низьких температурах його використовують для адсорбції азоту, метану, а також інертних газів (аргону, неону, криптону, ксенону), розмір молекул яких не перевищує $4,0 \text{ \AA}$.

Цеоліти типу CaX адсорбують насичені й ненасичені вуглеводні складу $\text{C}_2 - \text{C}_4$, що дозволяє їх широко використовувати для розділення природних газів і продуктів нафтохімічного виробництва.

Регенерацію цеолітів на газопереробних заводах проводять за допомогою відібраної частини вихідного газу, підігрітого в теплообмінниках до температури $230 - 280^{\circ}\text{C}$, при цьому, чим вища температура регенерації цеоліту, тим нижча досягнута температура точки роси осушеного газу.

Завдяки високій активності цеолітів їх широко використовують у нафтохімії як носії каталізаторів.

7.3 Динаміка й кінетика процесу адсорбції

Динаміка адсорбції описує розвиток процесу в часі залежно від характеру протікання процесу (періодичний або безперервний), стану шару (нерухомий, такий, що повільно рухається або псевдозріджений), а також властивостей взаємодіючих фаз.

При продувці нерухомого шару адсорбенту потоком газу основна частка адсорбтиву поглинається першими в напрямку руху газу шарами часток адсорбенту, при цьому через деякий час цей шар адсорбенту насичується адсорбтивом. Завданням розрахунку процесу адсорбції є визначення часу, протягом якого шар адсорбенту певної висоти здатний із газової суміші вилучати адсорбат і при цьому його концентрація на виході із шару не перевищувала б заданої величини.

Кількість газу адсорбтиву, поглиненого одиницею маси адсорбенту в умовах руху газу, називають *динамічною активністю* адсорбенту, і звичайно вона завжди менша поглинальної здатності адсорбенту в умовах статичної рівноваги. Для промислових адсорберів з активованим вугіллям динамічна активність становить $85 - 90\%$ від статичної (рівноважної) концентрації.

Час, протягом якого відбувається динамічне насичення шару адсорбенту поглиненою речовиною, називають *часом захисної дії шару адсорбенту*. Максимальна концентрація адсорбату в газі, що допускається умовами процесу, одержала назву *проскокової концентрації*.

Природньо, що час захисної дії залежить від властивостей й активності застосовуваного адсорбенту, швидкості подачі газу, вихідної

концентрації речовини, що поглинається, у газовій суміші й величини проскокової концентрації.

Періодична адсорбція. Розглянемо процес періодичної адсорбції у вертикальному апараті в нерухомому шарі адсорбенту (рис. 7.4), через який в напрямку знизу вгору продувається газовий потік з заданою швидкістю w . Концентрація адсорбату у вихідному (початковому) газовому потоці дорівнює C_n , припустима (проскокова) концентрація адсорбату в газовому потоці, що виводиться з апарата, дорівнює C_k .

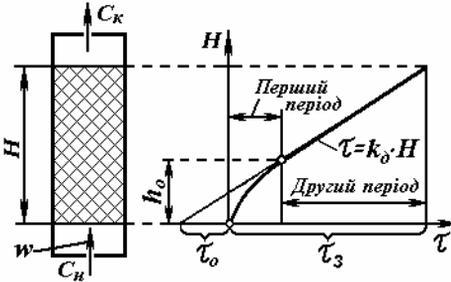


Рис. 7.4 – Тривалість часу захисної дії адсорбенту від висоти шару для періодичного процесу

При розрахунках процесу періодичної адсорбції використовують модель пошарового відпрацювання адсорбенту, запропоновану М.О. Шиловим.

На базі цієї моделі процес періодичної адсорбції складається із двох періодів: періоду зменшуваної швидкості адсорбції й періоду постійної швидкості переміщення фронту адсорбції. *Фронтом адсорбції* називають розподіл концентрацій речовини, що поглинається, у фазах залежно від часу в локальному перетині по висоті шару адсорбенту.

В першому періоді з газу-носія, що надходить у нерухоми шар, зерна адсорбента починають поглинати адсорбтив й деяка (лобова) частина шару швидко ним насичується до граничної величини – динамічної активності адсорбента. Процес насичення перших рядів зерен адсорбента відбувається з падаючою швидкістю, тому що в міру підвищення концентрації адсорбтива в шарі безперервно зменшується рушійна сила процесу. Тільки після насичення лобової частини шару адсорбента й утворення стабільного фронту адсорбції настає другий період, у якому поглинання адсорбтива відбувається з постійною швидкістю, що дорівнює швидкості переміщення фронту адсорбції.

Швидкість переміщення фронту адсорбції визначають за формулою

$$u = wC_n / a_d. \quad (7.6)$$

Величина, зворотна швидкості фронту адсорбції, називається *коефіцієнтом захисної дії шару* адсорбента, при цьому

$$k_d = \frac{1}{u} = \frac{a_d}{wC_n}, \quad (7.7)$$

де w – швидкість газового потоку у вільному перетині апарата; C_n – початкова концентрація адсорбтива в газі; a_d – динамічна адсорбційна здатність адсорбента у відношенні до адсорбтива.

Відзначимо, що коефіцієнт захисної дії шару адсорбента обернено пропорційний швидкості газового потоку в апараті.

Висота шару адсорбента, у якій відбувається насичення його адсорбтивом, називається *висотою працюючого шару* (h_o).

Час, протягом якого досягається насичення лобової ділянки працюючого шару, називається *періодом формування фронту адсорбції* (τ_o).

Починаючи з висоти h_o і моменту τ_o , у шарі адсорбента створюється певний розподіл концентрацій в обох фазах (фронт адсорбції), що переміщується по висоті шару з постійною швидкістю.

Відрізок часу від моменту формування фронту адсорбції до моменту проскакування адсорбента називається *часом поглинальної дії шару* з постійною швидкістю адсорбції, при цьому

$$\tau_p = \frac{H - h_o}{u} = \frac{a_o(H - h_o)}{wC_n} = k_o(H - h_o). \quad (7.8)$$

Відрізок часу від моменту входу газового потоку в шар адсорбента до виходу газу із шару із заданою кінцевою (проскоковою) концентрацією, називається *часом захисної дії шару* адсорбента заданої висоти й відповідно дорівнює

$$\tau_z = \tau_o + \tau_p = \tau_o + (H - h_o)k_o. \quad (7.9)$$

Час формування фронту адсорбції звичайно невеликий і якщо прийняти, що швидкість адсорбції в момент формування фронту адсорбції дорівнює швидкості адсорбції в другому періоді, то час формування шару адсорбції в перший період дорівнює

$$\tau_o = h_o / u = h_o \frac{a_o}{(C_n - C_k)w}, \quad (7.10)$$

де C_n, C_k – початкова й кінцева (проскокова) концентрації адсорбату в газовій суміші відповідно; w – швидкість руху потоку газу у вільному перетині апарата.

Тривалість часу формування фронту адсорбції (або висоти захисного шару) визначають експериментально залежно від властивостей адсорбтива й адсорбента при робочих параметрах процесу. Зазначимо, що в реальному процесі періодичної адсорбції час формування шару адсорбції набагато разів менший часу поглинальної дії, відповідно висота лобового шару значно менша від робочої висоти шару адсорбенту. Тому для високх шарів адсорбенту час захисної дії визначають за спрощеною формулою, що не враховує час формування фронту адсорбції

$$\tau_z = a_o H / [w(C_n - C_k)]. \quad (7.11)$$

Безперервна адсорбція у рухомому шарі адсорбенту. В апаратах безперервної дії з повільно рухомим шаром адсорбента, внаслідок руху зерен адсорбенту та більш розвинутої їхньої поверхні, час захисної дії зменшується.

У цьому разі рівняння матеріального балансу процесу безперервної адсорбції має вигляд:

$$\Delta M = w(C_n - C_k)S = a_o w_a \rho_n S, \quad (7.12)$$

де ΔM – маса поглиненого адсорбтива, кг/с; C_n, C_k – початкова й кінцева (проскокова) концентрація речовини, що поглинається, у газовій суміші, кг/м³; w – швидкість газу у вільному перетині апарата, м/с; w_a – швидкість руху адсорбента в апараті, м/с; S – площа поперечного перерізу апарата; a_d – динамічна активність адсорбенту, кг адсорбтива/кг адсорбенту; ρ_n – насипна густина шару адсорбенту, кг/м³.

Із рівняння (7.12) випливає, що швидкість руху шару адсорбента можна визначити за формулою:

$$w_a = \frac{w(C_n - C_k)}{a_d \rho_n} = \frac{w(C_n - C_k)}{a_d \rho_c (1 - \varepsilon)}, \quad (7.13)$$

де ρ_n, ρ_c – насипна й істинна густина зерен адсорбенту, кг/м³; ε – порізність зернистого шару адсорбенту, $\varepsilon = 1 - (\rho_n/\rho_c)$.

Об'ємна витрата адсорбента відповідно дорівнює

$$V_a = w_a S = V(C_n - C_k) / a_d \rho_c (1 - \varepsilon), \quad (7.14)$$

де V – об'ємна витрата інертного газу-носія в робочих умовах, м³/с; C_n, C_k – початкова й кінцева концентрації адсорбтива в газі-носії, кг/м³; S – площа поперечного перерізу апарата.

Рівняння (7.12) – (7.14) носять наближений характер, тому що вони не враховують поздовжнього перемішування зерен адсорбенту в рухомому шарі. Швидкість руху газового потоку в адсорбері звичайно становить 0,1 – 0,3 м/с, швидкість руху адсорбента визначається його поглинальною здатністю, густиною й порізністю шару.

Адсорбція у псевдозрідженому шарі адсорбенту, застосовувана в багатьох технологічних процесах й установках, має ряд переваг, основними з яких є: інтенсивне перемішування зерен адсорбенту, що сприяє збільшенню поверхні, інтенсифікації тепло- і масопередачі, вирівнюванню температури по висоті шару, можливість реалізувати безперервні процеси. Недоліками цього процесу є підвищена стиранність зерен адсорбенту й нерівномірність їхнього насичення внаслідок інтенсивного перемішування зерен у зваженому шарі по висоті секцій.

Кінетика адсорбції вивчає швидкість процесу переміщення речовини, що поглинається, у взаємодіючих фазах залежно від гідродинамічних, фізико-хімічних і дифузійних властивостей адсорбтива й адсорбента. Адсорбція є типовим багатостадійним дифузійним процесом і йому властиві всі кінетичні закономірності масообмінних процесів, при цьому швидкість адсорбції в цілому визначається швидкістю самої повільної стадії.

Швидкість перенесення речовини, що поглинається, з потоку газу-носія в ядро пористої структури гранул адсорбенту залежить від швидкості окремих стадій процесу, основними з яких є [3, 5, 14]:

- підведення речовини, що поглинається, з ядра потоку газу до поверхні часток адсорбента – стадія зовнішньої конвективної дифузії;
- переміщення молекули адсорбтива усередині пор і каналів адсорбента – стадія внутрішньої дифузії;
- процес міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбтива з поверхнею адсорбента – стадія власне адсорбції.

Стадія власне адсорбції є різновидом фізико-хімічної реакції й відбувається майже миттєво, тому вона звичайно не є лімітуючою.

Швидкість стадії *зовнішньої дифузії* звичайно залежить від гідродинамічних факторів процесу (швидкості руху потоку газу, густини газу, діаметра зерен і режиму їхнього обтікання потоком), а також від фізико-хімічних і дифузійних властивостей речовини при робочих параметрах процесу (температурі й тиску).

Швидкість стадії *внутрішньої дифузії* речовини залежить від швидкості переміщення речовини усередині пор і каналів адсорбенту й визначається як дифузійними властивостями адсорбтива, так і властивостями адсорбента (маркою, активністю, сорбційною ємністю при робочих параметрах процесу, пористістю і діаметром пор та ін.).

Коефіцієнт масообміну в порах адсорбенту визначають за формулою [10, с.145; 12, с.543]:

$$\beta_n = 10D_n / d_n, \quad (7.15)$$

де D_n - коефіцієнт дифузії адсорбтива в порах адсорбента; d_n - діаметр пор адсорбента.

Коефіцієнт дифузії адсорбтива в порах визначають за формулою

$$D_n = \frac{\varepsilon_q D_y}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2d_n}{3D_y} \sqrt{\frac{8RT}{M}}\right) \right], \quad (7.16)$$

де ε_q - пористість часток адсорбенту, $\varepsilon_q = 1 - \rho_s / \rho_m$; β_s, ρ_m - густина власне зерен і істинна густина матеріалу (адсорбенту) відповідно, кг/м³; D_y - коефіцієнт молекулярної дифузії адсорбтиву в газовій фазі; M - молекулярна маса адсорбтиву.

Отже, швидкість процесу адсорбції в цілому може лімітуватися стадією або зовнішньої, або внутрішньої дифузії, або одночасно швидкістю обох стадій, коли їх швидкості близькі (одного порядку).

Сумарна швидкість процесу адсорбції визначається з основного рівняння масопередачі:

$$\Delta M_a = k_a \Delta p_c F, \quad (7.17)$$

де ΔM_a - масовий потік речовини, що поглинається, кг/с; k_a - коефіцієнт масопередачі при адсорбції; Δp_c - середня рушійна сила процесу; F - площа поверхні контакту фаз (поверхні зерен адсорбенту), м².

Звичайно коефіцієнт масопередачі при адсорбції в загальному випадку розраховують за відомою залежністю

$$k_a = \frac{1}{(1/\beta_s) + (1/\beta_n)}, \quad (7.18)$$

де β_s - швидкість масообміну для стадії зовнішньої дифузії; β_n - швидкість масообміну для стадії внутрішньої дифузії.

Численними експериментальними дослідженнями встановлено, що дифузійний опір усередині пор і каналів адсорбенту значно менший порівняно з дифузійним опором стадії зовнішньої дифузії, тому в розрахунках часто приймають $k_a \approx \beta_s$.

Числену величину коефіцієнтів масовіддачі стадії зовнішньої дифузії визначають за допомогою критеріальних рівнянь, отриманих на основі обробки експериментальних даних для різних варіантів проведення процесу адсорбції з різними адсорбентами.

При адсорбції пари поширених речовин з газового потоку, що рухається зі швидкістю $w_2 = 0,2 - 2$ м/с у стаціонарному шарі активного вугілля з розміром гранул $d = 1,7-2,2$ мм (при $Re_2 < 40$) рекомендовано застосовувати критеріальне рівняння [11, с. 407; 22, с. 727]:

$$Nu_\delta = 1,6Re^{0,54}. \quad (7.19)$$

Підставлянням в рівняння (7.19) величин, що впливають на процес, отримана [11, с. 417] залежність швидкості адсорбції від факторів:

$$\beta_2 = 1,6D(w_2 \cdot \rho_2)^{0,54} / (\mu_2^{0,54} d_2^{1,46}), \quad (7.20)$$

де D – коефіцієнт дифузії адсорбтива в газовій суміші; ρ_2, μ_2 – густина і в'язкість газоповітряної суміші при робочих умовах процесу відповідно.

Для процесу адсорбції в псевдозрідженому шарі мілкодисперсного адсорбенту рекомендовано [14, с. 372] застосовувати рівняння

$$Nu_\delta = 4,625 \cdot 10^{-5} Re^{1,65}. \quad (7.21)$$

При адсорбції в нерухомому шарі адсорбенту рекомендовано використовувати рівняння [3, с. 603; 14, с. 372]:

- для діапазону чисел Рейнольдса ($2 < Re_2 < 30$)

$$Nu_\delta = 0,725Re_2^{0,47} Pr_\delta^{0,33}; \quad (7.22)$$

- для чисел Рейнольдса $Re_2 > 30$

$$Nu_\delta = 0,395Re_2^{0,64} Pr_\delta^{0,33}; \quad (7.23)$$

де Nu_δ – дифузійний критерій (число) Нуссельта, $Nu_\delta = \beta_{V_2} d_s^2 / D_2$; β_{V_2} – коефіцієнт стадії зовнішньої дифузії, віднесений до одиниці об'єму шару адсорбенту; d_s – еквівалентний діаметр зерен адсорбенту, $d_s = 4\varepsilon/\sigma$; ε – порізність шару сферичних часток адсорбенту; σ – питома поверхня зерен адсорбенту без врахування їхньої пористості, $\sigma = 6(1 - \varepsilon)/d$; D_2 – коефіцієнт молекулярної дифузії адсорбтиву в газовій фазі; Re – модифікований критерій (число) Рейнольдса, $Re = wd_2\rho/\mu$; w – швидкість газового потоку, віднесена до вільного перетину апарата; ρ, μ – густина і в'язкість газового потоку відповідно; Pr_δ – дифузійний критерій Прандтля, $Pr_\delta = \mu/\rho D_2$.

При адсорбції пари води на гранулах цеоліту Na з діаметром часток $d = 3,3$ мм експериментальні величини коефіцієнта зовнішньої масовіддачі корелюються критеріальними рівняннями [17, с. 211]:

- для діапазону чисел $5 < Re < 80$ $Nu_\delta = 0,81Re^{0,4}$, (7.24)

- для діапазону чисел $80 < Re < 500$ $Nu_\delta = 0,7Re^{0,46}$. (7.25)

Подібного типу критеріальні залежності отримані й для інших випадків масообміну при адсорбції різними адсорбентами.

На базі обчислених за критеріальними рівняннями (7.21) – (7.25) чисел Нуссельта дифузійного, визначають об'ємний коефіцієнт масовіддачі стадії зовнішньої дифузії за залежністю

$$\beta_{V_2} = Nu_\delta \cdot D_2 / d_s^2. \quad (7.26)$$

де D_o, D_2 – коефіцієнт дифузії компонента, що поглинається, у газовій суміші при нормальних і робочих умовах процесу відповідно, $D_2 = D_o (P_o/P) (T/T_o)^{1,5}$; d_s – еквівалентний діаметр зерен адсорбенту.

На основі рівняння масопередачі звичайно визначають об'ємну витрату адсорбенту за такою залежністю:

$$V_a = \frac{\Delta M}{k_{av} \Delta p_c}, \quad (7.27)$$

де k_{av} – об'ємний коефіцієнт масопередачі; Δp_c – середня рушійна сила процесу адсорбції.

Фактичну витрату адсорбенту звичайно приймають на 10 – 20% більшою щодо розрахованої.

Приклад 7.1. Розрахувати адсорбер з нерухомим шаром адсорбенту (див. рис. 7.8 а) для поглинання пари бензолу з газоповітряної суміші за такими даними: тривалість стадії адсорбції до початку регенерації $\tau_p = 4,0$ год; витрата газової суміші $V_0 = 1200$ $\text{нм}^3/\text{год}$; початкова концентрація бензолу в суміші $C_o = 0,035$ $\text{кг}/\text{м}^3$, степінь поглинання бензолу $C_n = 0,94$, адсорбція проходить при температурі $t = 20^\circ\text{C}$ під атмосферним тиском. Як адсорбент використовують активне вугілля гранульоване з розміром гранул $d_z = 2,2$ мм, пори́зність нерухомого шару $\varepsilon_o = 0,375$, динамічна активність вугілля на виході із апарата складає 85% від рівноважної на вході, насипна густина активного вугілля $\rho_n = 500$ $\text{кг}/\text{м}^3$.

Визначити також коефіцієнт масовіддачі стадії зовнішньої дифузії бензолу з газового потоку до гранул адсорбенту.

Розв'язання. 1. Визначимо об'ємну витрату газової суміші в робочих умовах процесу

$$V = V_0 \frac{T \cdot P_0}{T_0 \cdot P} = 1200 \frac{(273 + 20) \cdot 1}{273 \cdot 1} = 1288 \text{ м}^3/\text{год} = 0,3577 \text{ м}^3/\text{с}.$$

2. Визначимо кінцеву концентрацію бензолу в газоповітряній суміші на виході із адсорбера за формулою (2.37)

$$C_n = 1 - (C_k/C_o),$$

із якої знайшли

$$C_k = C_o (1 - C_n) = 0,035 (1 - 0,94) = 0,0021 \text{ кг}/\text{м}^3.$$

3. За даними [11, с. 412] будемо ізотерму процесу адсорбції бензолу на активному вугіллі при температурі 20°C (див. рис. 7.5).

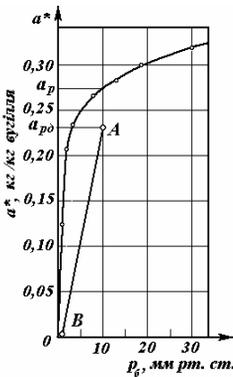


Рис. 7.5 – Ізотерма адсорбції бензола на активному вугіллі при 20°C

4. Визначимо парціальний тиск пари бензолу в початковій і кінцевій газовій суміші за рівнянням Дальтона, при цьому

$$p_b = y_b P,$$

де y_b – мольна (об'ємна) концентрація пари в газовій суміші; P – загальний тиск в апараті.

5. Перерахуємо масову об'ємну концентрацію в мольну концентрацію, при цьому одержали:

$$y_b = C_b M_n / M_b \quad (\text{кмоль бензола} / \text{кмоль повітря});$$

$$y_{b0} = C_o M_n / M_b = 0,035 \cdot 29 / 78 = 0,013;$$

$$p_{b0} = y_{b0} \cdot P = 0,013 \cdot 760 = 9,89 \text{ мм рт. ст.};$$

$$y_{bk} = C_k M_n / M_b = 0,0021 \cdot 29 / 78 = 0,78 \cdot 10^{-3};$$

$$p_{bk} = y_{bk} \cdot P = 0,78 \cdot 10^{-3} \cdot 760 = 0,59 \text{ мм рт. ст.}$$

6. Нанесемо робочі точки процесу на діаграму (див. рис. 7.5) відносно парціального тиску бензолу на вході і виході газу в шар адсорбенту. Робоча лінія процесу – пряма AB .

7. Із рис. 7.5 визначимо рівноважну і робочу концентрації адсорбату в адсорбенті:

- рівноважна концентрація бензолу в адсорбенті на вході газової суміші в адсорбер

$$a_p = 0,27 \text{ кг бензолу}/\text{кг адсорбенту};$$

- робоча (проскокова) концентрація бензолу в адсорбенті

$$a_{p0} = 0,85 a_p = 0,85 \cdot 0,27 = 0,23 \text{ кг}/\text{кг адсорбенту},$$

де a_p – рівноважна концентрація бензолу в адсорбенті на вході газової суміші в адсорбер, $a_p = 0,270$ кг бензолу / кг адсорбенту.

8. Поглинальна динамічна ємність 1 м^3 насипного шару адсорбенту дорівнює

$$a_{pd}^* = a_{pd} \cdot \rho_u = 0,23 \cdot 500 = 115,0 \text{ кг бензолу} / \text{м}^3 \text{ адсорбенту}.$$

9. Визначимо швидкість руху газового потоку в нерухомому шарі адсорбенту.

За рекомендаціями [14, с. 376; 22, с. 726] для нерухомого шару адсорбента приймаємо швидкість руху газу в апараті $w_s = 0,2 \text{ м/с}$, при цьому діаметр адсорбера дорівнює

$$D_a = \sqrt{\frac{V_z}{0,785 w_s}} = \sqrt{\frac{0,3577}{0,785 \cdot 0,2}} = 1,5094 \text{ м},$$

виберемо адсорбер діаметром $D_a = 1,6 \text{ м}$ та уточнюємо швидкість газу в апараті

$$w = \frac{V}{0,785 D_a^2} = \frac{0,3577}{0,785 \cdot 1,6^2} = 0,178 \text{ м/с}.$$

10. Коефіцієнт захисної дії адсорбента за формулою (7.7) дорівнює

$$k_d = a_{pd}^* / (w C_n) = 115,0 / (0,178 \cdot 0,035) = 18459 \text{ с/м} = 5,13 \text{ год/м},$$

швидкість переміщення фронту адсорбції за формулою (7.6) дорівнює

$$u = w C_o / a_{pd}^* = 0,178 \cdot 0,035 / 115,0 = 5,417 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}.$$

11. Висота шару адсорбента, що відпрацьовується за заданий період роботи адсорбера, дорівнює

$$H = \frac{V_z (C_n - C_k) \cdot \tau}{0,785 D_a^2 \cdot a_{pd}} = \frac{1288(0,035 - 0,0021) \cdot 4,0}{0,785 \cdot 1,6^2 \cdot 115,0} = 0,733 \text{ м}.$$

Приймаємо до встановлення два адсорбери з висотою нерухомого шару адсорбенту $H_a = 0,8 \text{ м}$ за умови, що другий адсорбер працює в режимі регенерації адсорбенту.

12. Маса завантаженого в адсорбер активного вугілля дорівнює

$$G_a = 0,785 D_a^2 H \rho_n = 0,785 \cdot 1,6^2 \cdot 0,8 \cdot 500 = 804 \text{ кг}.$$

13. Визначимо число Рейнольдса у нерухомому шарі адсорбенту, при цьому

$$Re_z = w d_s \rho / \mu = 0,178 \cdot 0,88 \cdot 10^{-3} \cdot 1,21 / 1,8 \cdot 10^{-5} = 10,53.$$

де d_s – еквівалентний діаметр гранул адсорбента, $d_s = 4 \varepsilon_o / \sigma$; ε_o – порізність шару адсорбента; σ – питома поверхня зерен адсорбента без врахування їхньої внутрішньої пористості, $\sigma = 6(1 - \varepsilon_o) / d_s$; ρ, μ – густина та вязкість повітря відповідно.

$$d_s = 4 \varepsilon_o d_s / 6(1 - \varepsilon_o) = 4 \cdot 0,375 \cdot 0,0022 / 6(1 - 0,375) = 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

14. Визначимо коефіцієнт масовіддачі у шарі адсорбенту для стадії зовнішньої дифузії бензолу. Оскільки $2 < Re_z < 30$, то для визначення коефіцієнта масопередачі в нерухомому шарі адсорбенту використовуємо формулу (7.22), при цьому знайшли:

$$Nu_o = 0,725 Re_z^{0,47} Pr_o^{0,33} = 0,725 \cdot 10,53^{0,47} \cdot 1,76^{0,33} = 2,64,$$

де Pr_o – число Прандтля дифузійне, $Pr_o = \mu / \rho D_o$; D_o – коефіцієнт дифузії пари бензола у газоповітряній суміші, за даними табл. Д.10 (див. додатки) коефіцієнт дифузії при температурі 0°C $D_{o6} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

При температурі 20°C коефіцієнт дифузії бензола у повітрі дорівнює

$$D_o = D_o(p_o / p)(T / T_o)^{1,5} = 7,7 \cdot 10^{-6} [(273 + 20) / 273]^{1,5} = 8,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Число Прандтля дифузійне дорівнює

$$Pr_o = \mu / \rho D_o = 1,8 \cdot 10^{-5} / 1,21 \cdot 8,45 \cdot 10^{-6} = 1,76.$$

Об'ємний коефіцієнт масовіддачі стадії зовнішньої дифузії за формулою (7.26)

$$\beta_{Vz} = \frac{Nu_o \cdot D_o}{d_s^2} = \frac{2,64 \cdot 8,45 \cdot 10^{-6}}{(2,2 \cdot 10^{-3})^2} = 4,57 \text{ 1/с}.$$

Відповідь. 1. Потрібно використати адсорбер діаметром $D_a = 1,6 \text{ м}$, в якому висота шару адсорбенту дорівнює $H = 0,8 \text{ м}$. 2. В адсорбер потрібно завантажити $G_a = 804 \text{ кг}$ гранульованого адсорбенту. 3. Коефіцієнт масовіддачі для стадії зовнішньої дифузії із газового потоку до поверхні гранул адсорбента дорівнює $\beta_{Vz} = 4,57 \text{ 1/с}$.

7.4 Схеми адсорбційних установок

Адсорбційні установки залежно від масштабів виробництва, властивостей адсорбата й адсорбенту бувають періодичної й безперервної дії, і працюють по дво-, три- і чотирьохстадійному способам. Вибір того або іншого способу залежить від призначення установки, параметрів процесу й техніко-економічних показників.

У чотирьохстадійному способі адсорбції робочий цикл включає чотири стадії: 1) власне адсорбцію; 2) десорбцію адсорбтива водяним паром; 3) сушіння адсорбенту; 4) охолодження адсорбенту.

Трифазний спосіб застосовують при відсутності стадій сушіння або охолодження, у двофазному способі стадії сушіння й охолодження об'єднані зі стадією адсорбції або процес десорбції проводять без сушіння й охолодження адсорбенту.

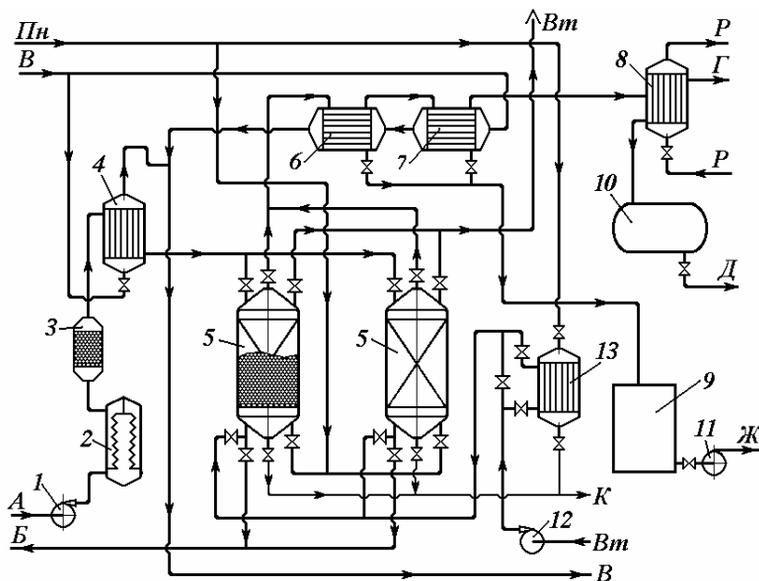


Рис. 7.6 – Схеми адсорбційно-десорбційної установки:

Потоки: *A* – парогазова суміш; *Б* – очищена газова суміш; *В* – вода технічна; *Вт* – повітря технологічне; *Г* – неконденсовані гази; *Д* – скраплений компонент; *Ж* – суміш адсорбата с конденсатом; *К* – конденсат водяної пари; *Пн* – водяний пар насичений; *Р* – охолоджувальний розсіл;

1 – газодувка; 2 – фільтр; 3 – іскрогасник; 4 – теплообмінник-холодильник; 5 – адсорбер зі стаціонарним шаром; 6, 7 – холодильник-конденсатор; 8 – конденсатор; 9 – збірник конденсату; 10 – насос; 11 – збірник скрапленого адсорбата; 12 – повітродувка; 13 – теплообмінник-підігрівач повітря

На *рис. 7.6* показана принципова технологічна схема адсорбційної установки періодичної (напівбезперервної) дії, що працює по чотирьохстадійному циклу й призначена в основному для вилучення шкідливих

газів (наприклад, сірководню) та пари органічних летких розчинників з газо (паро)- повітряної суміші.

Газо (паро)- повітряна суміш нагнітається газодувкою 1, проходить через фільтр 2, іскрогасник 3, при необхідності охолоджується в теплообміннику-холодильнику 4, і надходить зверху в адсорбер 4 зі стаціонарним (нерухомим) шаром адсорбенту, де відбувається процес поглинання адсорбтива. Очищена газова суміш відводиться знизу адсорбера й подається в технологічний цикл.

Після відпрацювання (насичення) шару адсорбенту перемикають газовий потік на другий адсорбер, а перший адсорбер переводять у режим десорбції. Десорбцію проводять насиченою водяною парою, що подається в апарат знизу, отриману парогазову суміш направляють у холодильники-конденсатори 6 та 7, охолоджені звичайно водою, отриманий конденсат з домішкою адсорбтива відводять у збірник 9 і насосом 11 направляють на розділення.

Несконденсовану парогазову суміш направляють у конденсатор 8, охолоджуваний холодоагентом (наприклад, охолодженим розсоллом), утворений конденсат розчинника (наприклад, регенований розчинник) відводять у збірник 10 та використовують повторно.

По закінченні процесу десорбції проводять стадію сушіння адсорбента, подаючи в апарат повітродувкою 12 повітря, підігріте у теплообміннику 13. По закінченні сушіння проводять охолодження шару адсорбента холодним повітрям, що подається повітродувкою 12.

Число використовуваних адсорберів залежить від продуктивності установки й тривалості основних стадій. Звичайно тривалість стадії адсорбції становить 8 – 16 годин, стадії десорбції 4 – 6 годин, стадій сушіння й охолодження 2 – 4 години.

Така ж схема з деякими змінами може бути використана для осушки й очищення природного газу від домішок кислих газів.

На газопереробних заводах застосовують адсорбційно-десорбційні установки для відбензинування природного газу – виділення із природного газу насичених вуглеводнів складу $C_3 - C_5$.

На рис. 7.7 подана схема установки з відкритою системою регенерації, у якій із циклу виключена стадія сушіння адсорбенту.

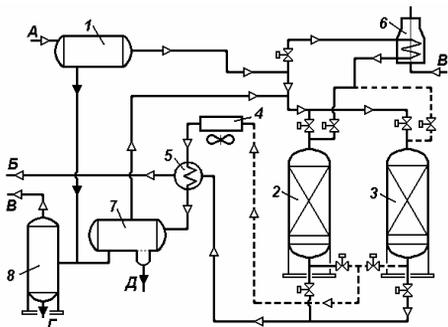


Рис. 7.7 – Схема адсорбційно-десорбційної установки для відбензинування природного газу з відкритою системою регенерації адсорбента:

Потоки: А – сирий газ; В – відбензениний газ; В – топковий газ; Г – конденсат; Д – бензиновий конденсат;

1 – приймальний сепаратор; 2, 3 – адсорбери; 4 – повітряний холодильник; 5 – теплообмінник; 6 – вогневий підігрівач; 7 – сепаратор потоку регенерації; 8 – стабілізаційна колона

Природний газ надходить у приймальний сепаратор 1, де відділяється конденсат, а потім в адсорбер 2, що працює в режимі адсорбції, при цьому з газу адсорбується фракція вуглеводнів складу $C_3 - C_5$.

Потік відбензиненого газу потім надходить у теплообмінник 5, де підігривається до температур, трохи вищих температури навколишнього середовища, і відправляється споживачеві (потік *Б*).

Паралельно адсорбер 3 перебуває в режимі регенерації адсорбенту, для чого частина потоку вихідного газу підігривається у вогневому підігрівнику 6 і проходить зверху вниз шар адсорбенту, витісняючи поглинені в попередньому режимі пари вологи і фракції вуглеводнів. Гаряча парогазова суміш прохолоджується спочатку в повітряному холодильнику 4, а потім у теплообміннику 5. Охолоджена парогазова суміш проходить сепаратор регенерації 7, у якому виділяється конденсат – відбензинена фракція. Отриманий конденсат змішується з конденсатом із вхідного сепаратора й потім подається в стабілізаційну колону 8, з якої зверху виводиться паливний (топковий) газ, а знизу – нестабільний бензин. Гази віддувки із сепаратора 7 повертаються в потік сирого газу.

Установки з відкритою системою регенерації компактні, прості в обслуговуванні та надійні в роботі, недоліком їх є періодичність (циклічність) роботи адсорбера, а також те, що за рахунок відведення частини сирого газу (до 25 % основного потоку) у систему регенерації знижується продуктивність установки й ступінь вилучення цільових продуктів. На установках із закритою системою регенерації досягається більш високий вихід цільових продуктів, але такі установки вимагають додаткового устаткування й складніші в експлуатації.

В адсорбційно-десорбційних установках безперервної дії основні стадії циклу адсорбція – десорбція проходять одночасно в декількох апаратах або в одному багатофункціональному апараті, при цьому в установці використовують безперервний рух шару адсорбенту із секції адсорбції в секції десорбції та регенерації з наступним транспортуванням адсорбенту за допомогою ківшових підійомників або пневмотранспорту. Основними недоліками таких установок є підвищене пилоутворення в результаті стирання й руйнування гранул адсорбенту.

7.5 Будова, принцип роботи й розрахунок адсорберів

Адсорбери періодичної дії. Процес адсорбції в адсорберах періодичної дії протікає в нестационарних умовах, що утрудняє розрахунок концентрації адсорбата по висоті шару та визначення часу захисної дії адсорбенту.

У процесах періодичної адсорбції використовують горизонтальні й вертикальні адсорбери з нерухомим (стаціонарним) шаром адсорбенту, представлені на *рис. 7.8*.

Вертикальні адсорбери висотою циліндричної частини 2,2 м з діаметром корпусу 2; 2,5 й 3 м у нижній частині на опорній решітці мають

шар гравію, над яким розташовується шар адсорбенту висотою 0,5 – 1,2 м. У вертикальних адсорберах з кільцевим шаром товщиною 0,6 – 0,8 м полегшене вивантаження відпрацьованого шару адсорбенту.

Горизонтальні адсорбери з діаметром корпусу 1,8 – 2 м і довжиною 3 – 9 м призначені для газоочисних установок продуктивністю більшою ніж 30 тис. м³/год. У середній частині апарата на решітці укладений шар адсорбента висотою 0,5 – 0,8 м, звичайно адсорбент завантажують у мішках. Для зменшення пиловиносу шар адсорбента закритий сіткою й привантажений. Швидкість руху газу в шарі звичайно становить 0,2 – 0,3 м/с. Газова суміш, що очищається, подається в апарат зверху, очищений газ відводиться знизу. Регенерація адсорбента проводиться за допомогою насиченої водяної пари, що подається через барботер, вмонтований у нижній частині під опорною конструкцією.

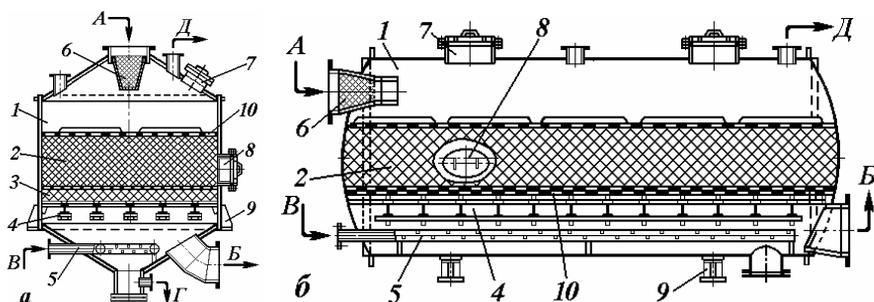


Рис. 7.8 – Адсорбери періодичної дії:

a – вертикальний; *б* – горизонтальний;

A – подача газової суміші; *Б* – відведення очищеного газу; *В* – подача насиченої водяної пари; *Г* – відвід конденсата; *Д* – відведення десорбованого компонента;
 1 – корпус; 2 – шар адсорбента; 3 – шар гравію; 4 – опорні балки; 5 – барботер;
 6 – фільтрувальна сітка; 7, 8 – завантажувальний і розвантажувальний луки;
 9 – опора; 10 – сітка

Вихідні дані для розрахунку адсорбера звичайно включають об'ємну витрату газової суміші-носія, її компонентний склад, тиск і температуру, ступінь вилучення адсорбата або концентрацію адсорбата в очищеному газі. Звичайно задають марку адсорбента й тривалість стадії сорбції до початку стадії десорбції (регенерації адсорбента).

Методика розрахунку адсорбера. Метою розрахунку є визначення основних розмірів адсорбера (діаметра й висоти шару адсорбента), тривалість стадії адсорбції й числа адсорберів, необхідних для забезпечення змінно-циклічної роботи адсорбційно-десорбційної установки.

Розрахунок адсорбера включає наступні етапи.

1. Розрахунок об'ємних витрат газу при робочих умовах (тиску й температурі), матеріальних і теплових балансів процесу. У результаті розрахунку визначають об'ємну витрату очищеної газової суміші-носія, масову витрату адсорбтива й адсорбента, кількість виділюваного тепла при адсорбції й температуру в шарі адсорбента в робочих умовах.

2. Визначення діаметра адсорбера. Діаметр адсорбера визначають залежно від об'ємної витрати газу-носія й фіктивної (розрахованої для вільного перетину апарата) швидкості газового потоку, при цьому

$$D_a = \sqrt{V_e / 0,785w}, \quad (7.28)$$

де V_e – об'ємна витрата газу-носія при робочих параметрах процесу, м³/с; w – фіктивна швидкість газу в апараті, м/с.

Фіктивну швидкість газу для апаратів періодичної дії звичайно вибирають в інтервалі $w = 0,1 - 0,3$ м/с, що не викликає значного гідрравлічного опору шару адсорбенту. Розрахований діаметр адсорбера округляють до найближчого більшого діаметра стандартних циліндричних обичайок й уточнюють робочу швидкість газу в апараті.

3. Для системи адсорбат – адсорбент будують ізотерму адсорбції компонента, що поглинається у шарі адсорбенту, в координатах адсорбційна ємність (a) – концентрація (c) або парціальний тиск компонента у газовій суміші (p). На першій ділянці адсорбції використовують рівняння Ленгмюра (7.4) для малих концентрацій речовини, для другої ділянки адсорбції використовують рівняння Ленгмюра (7.3) для ділянки середніх концентрацій адсорбата.

4. З урахуванням властивостей газу й адсорбенту визначають режим руху газу в порах адсорбенту, вибирають критеріальне рівняння, розв'язують його й визначають коефіцієнт масовіддачі стадії зовнішньої дифузії. Потім за рівнянням (7.26) визначають коефіцієнт масовіддачі стадії внутрішньої дифузії та загальний коефіцієнт масопередачі.

5. Для другої ділянки ізотерми адсорбції тривалість процесу розраховують за залежністю [11, с. 408; 22, с. 729; 71, с. 89]:

$$\tau = \frac{a}{wC_\kappa} \left\{ H - \frac{w}{k_a} \left[\frac{1}{P} \ln \left(\frac{C_\kappa}{C_n} - 1 \right) + \ln \frac{C_\kappa}{C_n} - 1 \right] \right\}, \quad (7.29)$$

де τ – тривалість процесу адсорбції; a – поглинальна здатність адсорбенту; w – фіктивна швидкість газового потоку в апараті; P – середній вміст адсорбтива у газовому потоці, $P = C_\kappa / C_n$; C_n , C_κ – початкова й кінцева (рівноважна) концентрації адсорбата в газі; H – висота робочого шару адсорбента; k_a – коефіцієнт масопередачі в шарі адсорбента.

6. Для орієнтовного визначення тривалості роботи шару адсорбенту в періодичному процесі часто використовують формулу [14, с.374]:

$$\tau = \frac{G_a(a_\delta - a_n)}{0,785D_a^2 w(C_n - C_\kappa)} = \frac{H \rho_a (1 - \varepsilon)(a_\delta - a_n)}{w(C_n - C_\kappa)}, \quad (7.30)$$

де G_a – витрата адсорбенту, кг; a_δ , a_n – динамічна й початкова активність адсорбенту відповідно, кг/м³; D_a – діаметр адсорбера; C_n , C_κ – початкова й кінцева концентрації адсорбата в газовій суміші відповідно; H – висота шару адсорбенту, м; ρ_a – густина часток адсорбенту; ε – порізність шару адсорбенту.

7. Задаючи час (тривалість) процесу адсорбції та з урахуванням тривалості часу регенерації адсорбенту й числа циклів, визначають висоту працюючого шару адсорбенту, що відповідає поглинальній здатності адсорбенту при заданій витраті адсорбата. Звичайно висота працюючого шару адсорбенту вибирається в інтервалі $D_a < H < 3D_a$.

Адсорбери безперервної дії. Безперервні адсорбційні процеси здійснюються в апаратах протитечісного типу з повільно рухомим зверху вниз щільним шаром адсорбенту або в апаратах зі зваженим (киплячим) шаром. Такі апарати із шаром адсорбенту, що рухається, і підвищеною інтенсивністю, називають гіперсорбційними [12, с. 551].

На рис. 7.9 показаний адсорбер із шаром адсорбенту, що повільно рухається зверху вниз.

Апарат вертикальний колонного типу складається з адсорбційної 2 і десорбційної 4 секцій. Адсорбент подається зверху й, повільно пересуваючись зверху вниз, проохолоджується в трубках теплообмінника 1 за допомогою охолоджуючої води, що подається в міжтрубний простір. Рівномірний розподіл адсорбенту в поперечному перетині колони здійснюється за допомогою розподільної тарілки 6.

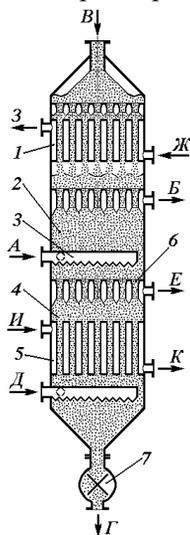


Рис. 7.9 – Адсорбер – регенератор з рухомим шаром адсорбента:

А – подача газової суміші; *Б* – відведення очищеного газу; *В* – подача адсорбента; *Г* – відведення адсорбента; *Д* – подача гострої водяної пари; *Е* – відведення парогазової суміші; *Ж, З* – подача і відведення охолоджуючого теплоносія; *И, К* – подача і відведення гарячого теплоносія;

1 – холодильник; 2 – адсорбційна секція; 3 – розподільний пристрій для газу; 4 – десорбційна секція; 5 – теплообмінник; 6 – розподільна тарілка для адсорбенту; 7 – секторний дозатор

Початкова газова суміш подається через розподільний пристрій 3 у рухомий шар адсорбенту, у якому відбувається поглинання адсорбата. Очищена газова суміш виводиться через патрубок *Б*. Відпрацьований (насичений) адсорбент потім через розподільну тарілку 6 надходить у десорбційну секцію 4, де в теплообміннику 5 за допомогою гарячого теплоносія, що подається в міжтрубний простір теплообмінника, відбувається розігрівання адсорбента й відпарка адсорбтива за допомогою гострої водяної пари, що подається через патрубок *Д* і розподільну тарілку.

Розподільна тарілка 6 не дозволяє змішуватися потокам газу адсорбційної й десорбційної секцій. Парогазова суміш відводиться через патрубок *Е* на конденсацію.

Швидкість руху адсорбента в апараті регулюється вниз за допомогою секторного дозатора 7. Регенований адсорбент виводиться в підйомно-транспортний пристрій і потім подається в адсорбер зверху, при цьому цикл адсорбції стає повністю замкненим і безперервним.

На рис. 7.10 показана адсорбційно-десорбційна установка, у якій використовується багатоступінчастий адсорбер з киплячим (псевдозріденим) шаром адсорбента.

В адсорбційній секції 1 відбувається очищення початкової газової суміші від адсорбата, у десорбційній секції 2 відбувається регенерація адсорбента за допомогою рециркулюючого потоку газу (повітря), подаваного газодувкою 7 та нагрітого у теплообміннику 9.

Тому що розігрівання відпрацьованого шару адсорбенту відбувається без подачі водяної пари в шар адсорбенту, то не відбувається його зволоження й не потрібне висушування адсорбенту після десорбції.

Подача регенованого адсорбента на верх адсорбера здійснюється за допомогою пневмотранспортної труби 5.

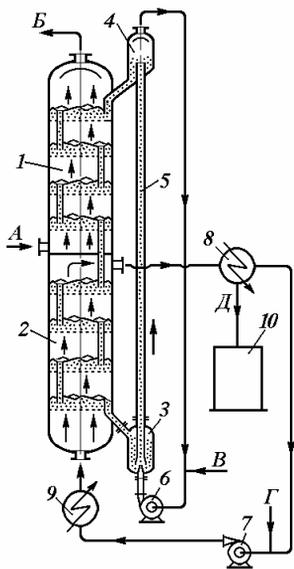


Рис. 7.10 – Адсорбційно-десорбційна колона с киплячим шаром адсорбента:

A – подача сирого газу; *B* – відведення очищеного газу; *B* – подача повітря; *Г* – подача рециркулюючого газу; *Д* – відведення конденсату;

1 – адсорбційна секція; 2 – десорбційна секція; 3 – дозувальний пристрій; 4 – сепаратор; 5 – пневмотранспортна труба; 6, 7 – газодувка; 8 – холодильник-конденсатор; 9 – теплообмінник; 10 – ємність для конденсату

При розрахунку адсорберів із шаром адсорбенту, що рухається або кипить, вважають, що внаслідок перемішування частки адсорбента працюють в однакових концентраційних умовах й, отже, відсутнє пошарове відпрацьовування адсорбента, при цьому ступінь відпрацьовування адсорбента досягає 90-95% від рівноважної величини.

Зміна концентрації адсорбата по висоті шару адсорбента звичайно носить експонентний профіль і, отже, концентрація адсорбтива в газовому потоці залежить як від часу захисної дії шару, так і від швидкостей руху газового потоку в шарі і руху зерен адсорбента. Як правило, висота активної зони киплячого шару адсорбента, у якому досягається насичення зерен адсорбтивом, звичайно становить 20 – 35 мм.

Кінетичний коефіцієнт масопередачі в таких апаратах визначається швидкістю зовнішнього й внутрішнього масообміну.

Відзначимо, що при степені насичення шару адсорбента поглиненою речовиною не менш ніж на 80%, коефіцієнт масопередачі практично не залежить від степеня насичення адсорбент, і, отже, швидкість масопередачі при цьому визначається швидкістю зовнішньодифузійної стадії. При насиченні адсорбента адсорбтивом більш ніж на 80% швидкість внутрішнього масообміну помітно знижується внаслідок збільшення внутрішньодифузійного опору в порах адсорбента, що призводить до помітного зменшення коефіцієнта масопередачі в зернистому шарі.

Технологічний розрахунок адсорбера із рухомих шаром адсорбента можна виконати за допомогою методу числа одиниць переносу (ЧОП).

Рівняння матеріального балансу речовини, що поглинається, для елементарної висоти шару адсорбенту має вигляд

$$w \cdot dC = k_a [C - C^*(a_d)] \cdot dh. \quad (7.31)$$

Інтегруючи рівняння (7.31) у межах зміни концентрацій адсорбата в газі-носії, а також по висоті шару адсорбента, знайшли:

$$H = \frac{w}{k_a} \int_{C_k}^{C_n} \frac{dC}{[C - C^*(a_d)]}. \quad (7.32)$$

Відношення $w/k_a = h_3$ визначає висоту шару адсорбента, еквівалентну одиниці переносу, підінтегральна функція виражає число одиниць переносу, і тоді залежність (7.32) записують у вигляді

$$H = h_3 \cdot N_n. \quad (7.33)$$

Число одиниць переносу звичайно визначають методом графічного інтегрування для опуклих й увігнутих ізотерм адсорбції.

У випадку лінійної ізотерми адсорбції висоту шару адсорбенту звичайно визначають за формулою:

$$H = \frac{\Delta M}{0,785 D_a^2 \cdot k_a \cdot \Delta C_{cp}} = \frac{V_z (C_n - C_k)}{0,785 D_a^2 \cdot k_a \cdot \Delta C_{cp}}, \quad (7.34)$$

де V_z – об'ємна витрата газу-носія; C_n, C_k – початкова й кінцева концентрації адсорбата в газі-носії, кг/м^3 ; D_a – діаметр адсорбера; k_a – коефіцієнт масопередачі при адсорбції; ΔC_{cp} – середня логарифмічна рушійна сила процесу.

При розрахунку адсорберів з киплячим шаром адсорбенту швидкість газу-носія визначають за критеріальним рівнянням Годеса й співавт. [10] з урахуванням властивостей газу, розміру зерен адсорбенту й порізності зваженого шару, що звичайно для активованого вугілля вибирають в інтервалі 0,48 – 0,55.

7.6 Десорбція

Використовуваний у процесах адсорбції адсорбент звичайно досить дорогий продукт і з метою зниження експлуатаційних витрат і повторного багаторазового застосування адсорбент періодично потрібно регенерувати – відновляти його поглинальну здатність, одночасно виділяючи з адсорбенту поглинену речовину в чистому вигляді.

Процес виділення поглиненої речовини з адсорбенту й регенерації його поглинальних властивостей називають *десорбцією*.

Десорбція є зворотним процесом щодо адсорбції й, отже, для її реалізації необхідно на десорбційній стадії створити умови, які різко знижують поглинальну здатність адсорбента й сприяють відновленню – регенерації його початкових поглинальних властивостей. Звичайно з цією метою використовують десорбційний цикл – певну послідовність технологічних процесів, що сприяють регенерації адсорбента.

Десорбційний цикл регенерації адсорбенту включає стадії термічної обробки (нагрівання відпрацьованого адсорбенту, відпарювання поглиненої речовини), просушку й охолодження адсорбента.

Основними способами регенерації адсорбентів є такі:

- термічна обробка, здійснювана безпосереднім нагріванням шару адсорбента гарячим газом або перегрітою водяною парою, супроводжувану підвищенням температури шару адсорбента й переходом поглиненої речовини в газову (або парогазову) фазу;

- зниження тиску в апараті над шаром адсорбента без підведення або з підведенням теплоти;

- продувка шару адсорбента перегрітою водяною парою (для виділення цінних компонентів), нагрітим газом або гарячим повітрям (при виділенні газів і пари води, що не представляють цінності);

- витиснення поглиненого компонента іншою речовиною, що має більш високу активність та яку затим видаляють допоміжною десорбцією з використанням вищезазначених способів.

Найбільша швидкість процесу десорбції досягається при використанні вакууму з одночасним підведенням тепла до адсорбента, що регенерується, хоча при цьому збільшуються експлуатаційні витрати й дещо ускладнюється технологічна схема установки.

Вибір способу десорбції визначається властивостями адсорбента й адсорбтива, техніко-економічними показниками, масштабом і характером організаційно-технічної структури виробництва.

В установках періодичної дії десорбція здійснюється після стадії адсорбції безпосередньо в самому адсорбері після перемикання апарата в режим десорбції, подачею гріючої пари і відпарюванням адсорбтива. Просушку адсорбента проводять перегрітою парою, гарячим повітрям або газовою сумішшю залежно від властивостей адсорбтива. Охолодження адсорбента звичайно здійснюють за допомогою повітря або частиною вихідного газу. Після цього апарат знову перемикають у режим адсорбції.

Відзначимо, що тривалість процесу десорбції звичайно менша тривалості стадії адсорбції, оскільки процес десорбції протікає при температурах значно більш високих, чим адсорбція.

Температура процесу при десорбції залежить від властивостей адсорбента й властивостей поглиненої речовини. Процес регенерації активного вугілля протікає при температурах 100 – 120°C, при регенерації силікагелів й алюмогелів використовують температури 150 – 250°C, при регенерації цеолітів припустимі температури 200 – 400°C.

В установках безперервної дії для десорбції й регенерації адсорбентів виділяють частину апарата, у якій насичений адсорбент безперервно рухається, нагрівається й відпарюється в трубках кожухотрубного теплообмінника.

Активність адсорбентів звичайно поступово знижується зі збільшенням кількості циклів регенерації приблизно на 20% і після

50– 100 циклів досягає практично постійної величини. Зменшення активності адсорбенту із часом називають *старінням*. Строк експлуатації адсорбента до повної його заміни звичайно становить 1 – 3 роки й залежить від його механічних властивостей, від забруднення й забивання пор домішками та від зниження активності внаслідок отруєння.

На газороздільних заводах (ГПЗ) широко використовують адсорбційні установки для глибокої осушки природного газу від вологи під тиском 3,5 – 10 МПа до температур точки роси мінус (60 – 90)°С.

Як адсорбенти застосовують цеоліт NaA, тривалість контакту газу з адсорбентом вибирають у межах від 10 до 20 с, вологоємність цеоліта наприкінці терміну служби становить 9 % мас. Тривалість окремих стадій циклів становить: адсорбції 8 – 12 годин, регенерації 6 – 8 годин, охолодження – 2 години.

Десорбцію вологи із цеоліту проводять сирим газом, підігрітим до температури 250 – 350°С, вологоємність цеоліту після його регенерації звичайно становить 2,8 – 2,5 % мас. При температурі контакту 50°С цеоліт здатний осушувати газ до температури точки роси мінус (70 – 80)°С.

7.7 Адсорбція та йонообмін у рідких середовищах

У технологічних процесах багатьох виробництв для очищення рідин від домішок органічних речовин усе більшою мірою використовують **рідинну адсорбцію** – процес вибіркового (селективного) поглинання розчинених речовин поверхнею твердих тел. Особливо широкого застосування цей процес набув у технологіях глибокого очищення стічних вод на підприємствах нафтопереробки, органічного синтезу, виробництва пестицидів, целюлозно-паперових комбінатів й ін. [59].

Задачі теоретичного розгляду процесів рідинної адсорбції виявляються значно складнішими, ніж при адсорбції газів і пари, тому що при цьому потрібно урахувати не тільки рівноважний стан трифазної системи «рідина – розподілювана речовина – тверда фаза», а й зважати на досить великі зміни густини й в'язкості рідини на гідродинаміку руху фаз та швидкість масопередачі речовини з розчину в пористу структуру адсорбента. Тому процеси рідинної адсорбції навіть в теперішній час залишаються усе ще в стадії інтенсивного вивчення.

Адсорбція молекул розчиненої речовини з водних розчинів поверхнею адсорбенту залежить у першу чергу від розмірів молекул розчиненої речовини й різниці енергій взаємодії молекул речовини, що вилучається з розчину, з молекулами води, а також від енергії адсорбційної взаємодії молекул речовини з поверхнею адсорбенту. Крім того, на розчинність органічних речовин у воді дуже впливає присутність у розчинах неорганічних солей. Ці труднощі процесу вимагають складної інструментальної техніки й використання дифузійних, діелектричних, спектроскопічних і рентгеноструктурних досліджень на молекулярному рівні [59].

Проте, на практиці набули поширеного використання адсорбційні установки для вилучення дуже малих концентрацій органічних речовин

з води, при використанні як адсорбентів гідрофобних активних вугіль і вуглецевих (карбонізованих) матеріалів. Такі форми активного вугілля одержують у вигляді гранул, волокон або вуглецевих тканин, що значно розширює можливості їхнього використання. Для вилучення багатьох органічних речовин з водних розчинів переважно застосовують адсорбенти з величиною пор 1 – 5 нм.

Промисловістю також випускаються й використовуються макропористі синтетичні полімерні адсорбенти – полісорби з позірною (наспіною) густиною 440 кг/м^3 і питомою поверхнею пор до $63 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Процес адсорбції звичайно проводять у циклічному режимі в каскаді вертикальних апаратів з нерухомим шаром порошкоподібного або гранульованого адсорбенту. В установках із псевдозрідженим шаром гранульованого адсорбенту процес проводять у безперервному режимі.

Різновидом рідинної адсорбції є **йонобмінні процеси** вилучення твердою речовиною – *йонобмінником* іонів солей і металів, хімічних сполук миш'яку, фосфору й радіоактивних речовин з водних розчинів із низькою й дуже низькою концентрацією розчиненої речовини.

Йонобмінні технології широко використовують у харчовій і хіміко-фармацевтичній промисловості (наприклад, при вилученні лимонної кислоти, глюкози й лікарських препаратів з розчинів). Йонобмін використовують у процесах знесолення води на теплових й атомних станціях, для очищення води при одержанні особливочистих речовин, у хімічних технологіях одержання мінеральних добрив, а також у процесах вилучення благородних, рідких і розсіяних елементів з морської води, з попутних вод газонафтовидобутку й нафтопереробки [60].

Фізична сутність іонного обміну базується на властивості іонів твердої фази окремих речовин обмінюватися іонами з іншими речовинами, що перебувають у розчині. Звичайно іоніт вилучає іони з розчину й включає їх у свою структуру, а замість цього віддає в розчин іони, що входили до неї. Речовини, що складають тверду фазу, звичайно не розчинні в рідині, називаються *іонітами*. Ті з речовин, які здатні обмінювати в розчині позитивні іони й звичайно мають кислотні властивості (позитивний іон водню або металу) називають *катіонітами*. Ті речовини, які здатні обмінюватися негативними іонами (що мають основні або лужні властивості), називають *аніонітами*.

Іонний обмін розглядають як різновид зворотних хімічних реакцій між компонентами електроліту в розчині та рухомими аніонами або катіонами, що перебувають у твердому тілі – сорбенті.

Йонобмінна здатність сорбентів характеризується *обмінною ємністю* – кількістю речовини (мэкв – кількістю речовини в міліграмах, що відповідає його еквівалентній масі), поглиненої 1 грамом іоніту.

Іоніти (аніоніти й катіоніти) бувають неорганічні й органічні.

До неорганічних іонітів відносяться глинисті мінерали, польові шпати, різні види слюд і цеоліти. Розроблені та використовуються в промис-

ловості неорганічні синтетичні іоніти, що мають селективні властивості щодо катіонів певних металів й їхніх оксидів. Органічні природні й синтетичні іоніти (йодообмінні смоли) широко застосовують для глибокого очищення стічних вод від органічних речовин (аніліну, бензолу, нафтопродуктів, сірковуглецю, фенолів, хлороформу та ін.).

Іоніти застосовують у формі порошкоподібних речовин, у формі гранул, у вигляді кускових матеріалів, а також у формі волокнистих (сітчастих і тканих) плівкових і формованих (трубчастих) матеріалів.

У процесі роботи йодообмінників на першому етапі проводять процес поглинання з розчину катіонів (аніонів) йодообмінником, на другому етапі проводять регенерацію йодообмінника (перезарядження) шляхом насичення його аніонами (катіонами), при цьому поглинена речовина переходить у розчин, з якого вона затим може бути виділена в концентрованому вигляді звичайними методами.

Іонітам та йодообмінним технологіям, як засобам захисту навколишнього середовища й водних ресурсів від хімічного й радіоактивного забруднень належить майбутнє [60].

Запитання і вправи для самоконтролю

- 1. У чому полягає фізична сутність процесів адсорбції й десорбції? У яких випадках застосовують процеси адсорбції?*
- 2. Якими основними законами описується взаємодія між фазами при адсорбції?*
- 3. Які речовини застосовують як адсорбенти, назвіть їх основні властивості й характеристики та які вимоги пред'являють до адсорбентів?*
- 4. Назвіть основні стадії процесу адсорбції. Які стадії процесу адсорбції є такими, що лімітують швидкість процесу адсорбції?*
- 5. Що є рушійною силою процесу адсорбції, як визначають величину середньої рушійної сили?*
- 6. Які фактори та як саме впливають на умови рівноваги в процесах адсорбції?*
- 7. Як відбувається процес адсорбції в зернистому шарі, від яких факторів залежить час захисної дії адсорбенту?*
- 8. Від яких факторів залежить швидкість процесу масопередачі при адсорбції?*
- 9. Нарисуйте схему адсорбційно-десорбційної установки періодичної дії й розкажіть принцип її роботи.*
- 10. Назвіть основні стадії роботи адсорбційно-десорбційної установки.*
- 11. За якими основними ознаками класифікують адсорбери?*
- 12. Нарисуйте й розкажіть, як улаштовані й працюють адсорбери періодичної дії.*
- 13. Нарисуйте й розкажіть, як улаштовані й працюють адсорбери безперервної дії.*
- 14. Як визначити основні конструктивні розміри адсорбера періодичної дії?*
- 15. У чому полягає фізична сутність процесу десорбції та як його проводять?*
- 16. У чому полягає фізико-хімічна сутність процесів рідинної адсорбції?*
- 17. У чому полягає фізико-хімічна сутність процесів йонного обміну?*
- 18. У чому полягає різниця процесів рідинної адсорбції та йонного обміну?*

8.1 Загальні відомості про процеси термічного сушіння

Одним із широко розповсюджених основних процесів хімічної технології є *теплове (термічне) сушіння*, у результаті проведення якого відбувається видалення вологи із твердих вологих матеріалів і відведення пари, що утворилася, із зони сушіння в навколишній простір. У ряді виробництв за допомогою термічного сушіння видаляють вологу з розчинів, пульп, паст і суспензій, поєднуючи сушіння із процесом гранулювання. Кінцевою метою проведення процесу сушіння є поліпшення фізико-хімічних і споживчих властивостей готового продукту, призначеного для тривалого зберігання або для його використання в промисловості з найменшими витратами.

Сушіння застосовується не тільки в хімічній промисловості для висушування незв'язаних шматкових і порошкоподібних матеріалів, але й зв'язаних волокнистих і листових матеріалів в інших галузях промисловості. У багатьох споріднених галузях промисловості, таких як гідрометалургійній, гірничодобувній, харчовій, будівельній, текстильній та інших сушіння знайшло досить широке застосування.

У даному розділі розглянуті переважно процеси сушіння дисперсних матеріалів, при цьому після завершення процесу сушіння звичайно одержують сухий порошкоподібний або гранульований сипкий продукт, використовуваний у народному господарстві. Висушені продукти використовують або як мінеральні добрива (наприклад, сульфат амонію, хлорид калію, фосфати амонію та ін.), або як харчові продукти (наприклад, поварену сіль, цукор й ін.), або як напівпродукти для подальшої переробки (наприклад, полімерні порошки, барвники, діоксид титану та ін.).

З метою підвищення швидкості випаровування вологи й відповідно збільшення швидкості сушіння в сушильну установку підводять велику кількість енергії та тепла. Під впливом нагрівання волога випаровується, одночасно збільшується швидкість дифузії пари вологи з вологого матеріалу в навколишнє середовище. Таким чином, *сушіння є термодифузійним, досить енергоємним процесом* і тому з метою економії енергоресурсів перед сушінням варто попередньо з вологого матеріалу видалити частину вологи будь-якими відомими способами: гідромеханічними (фільтрацією, центрифугуванням та ін.), фізичними або іншими методами. На видалення 1 кг вологи в процесі сушіння затрачується тепла приблизно в 1,5–2 рази більше, ніж для її простого випарювання.

За способами підведення енергії розрізняють такі методи промислового сушіння:

- *конвективне сушіння*, при якому вологий матеріал взаємодіє з потоком гарячого газоподібного теплоносія (повітря або димових газів), у результаті нагрівання з вологого матеріалу видаляється пара вологи й разом з теплоносієм вона виводиться із зони сушіння;

- *контактне сушіння*, при якому вологий матеріал знаходиться на нагрітій поверхні, безпосередньо від неї отримує необхідну кількість теплоти та при цьому висушується;

- *радіаційне (променисте) сушіння*, при якому необхідна для процесу сушіння енергія підводиться у вигляді високочастотного електромагнітного випромінювання, джерелом якого є спеціальні лампи або нагріті поверхні з керамічних матеріалів;

- *діелектричне сушіння*, при якому енергія на випаровування вологи підводиться до матеріалу за допомогою високочастотного електромагнітного поля, що генерується спеціальною електричною схемою.

Спеціальні методи сушіння використовують у біотехнології, у фармацевтичній та харчовій промисловостях.

Для висушування різних матеріалів використовують сушильні установки й сушильне обладнання – сушарки різноманітних конструкцій, що обумовлене різними фізико-хімічними властивостями висушуваних матеріалів, технологічними особливостями процесу сушіння й властивостями готового продукту. Найбільшого поширення в різних галузях промисловості одержало конвективне сушіння, у технологічному й конструктивному відношеннях воно є більш простим і ефективним.

Як сушильний агент найчастіше використовують нагріте повітря, такі установки називають *повітряними сушарками*. Звичайно використовують нагріте до температури 120–150 °С повітря, якщо неприпустиме забруднення висушеного продукту (наприклад, цукру, повареної солі та ін.) домішками. У деяких випадках для сушіння використовують перегріту водяну пару, в окремих випадках використовують інертні гази (наприклад, азот та ін.), однак такі установки досить складні в експлуатації. У багатьох випадках як сушильний агент застосовують димові (топкові) гази – продукти згоряння палива в суміші з повітрям, такі установки називають *газовими сушарками*.

8.2 Зв'язок вологи в матеріалі, рівновага в процесі сушіння

Залежно від фізико-механічних і хімічних властивостей системи “тверда речовина - рідина” розрізняють кілька форм зв'язку вологи з матеріалом.

Вільною (поверхневою) називають вологу, утримувану на зовнішній поверхні не розчинних твердих аморфних або кристалічних часток за допомогою сил поверхневого натягу або сил зчеплення. Звичайна кількість утримуваної вільної вологи залежить від властивостей матеріалу, розміру та форми його часток, ступеня полідисперсності. Дрібні порошки із часток неправильної форми, як правило, утримують більшу

кількість вільної вологи та віддають її сутужніше в порівнянні із грубо-зернистими матеріалами.

Капілярно-пориста волога заповнює внутрішні пори та канали в частках зернистого матеріалу та утримується усередині пор капілярними силами. Така волога видаляється з матеріалу сутужніше порівняно з вільною вологою, проте, в обох випадках волога з матеріалом пов'язана фізико-механічними силами та може бути вилучена тією чи іншою мірою механічним або термічним способами за рахунок її випарювання при порівняно невисоких температурах.

Фізико-хімічна волога, пов'язана з матеріалом фізико-хімічними (адсорбційними та осмотичними) силами, утримується в матеріалі значно більшими силами й для її видалення затрачається додаткова енергія в порівнянні з попередніми способами зневоднювання матеріалу.

Хімічно зв'язана волога утримується силами хімічної взаємодії між молекулами речовини та вологи, звичайно така волога входить до складу кристалогідратів – сполук, що включають до свого складу певне число молекул води (наприклад, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та ін.). При сушінні кристалогідратна волога важко видаляється й потрібно проводити високотемпературне прожарювання матеріалу, що висушується.

Звичайно на сушіння подають вологий матеріал із відомою (заданою) початковою вологістю, готовий продукт вивантажують із заданою кінцевою вологістю. Вологість матеріалу виражають у мас. частках або в %% мас. Варто мати на увазі, що кінцевий продукт може бути висушений до вологості, не нижче значення гігроскопічного вологовмісту - величини, що відповідає рівноважному вологовмісту матеріалу при контакті з повітрям, насиченим вологою. Величина гігроскопічного вологовмісту залежить від властивостей матеріалу, розміру часток і температури повітря. Через гігроскопічність матеріалу часто відбувається агломерація й злежування часток при тривалому зберіганні, тому гігроскопічні матеріали зберігають в умовах, що виключають їх контакт із атмосферним повітрям.

У літературі подані таблиці, за якими визначають гігроскопічний вологовміст різних матеріалів [12].

Для зниження гігроскопічності гранульованих мінеральних добрив часто наприкінці сушіння матеріал припудрюють гідрофобними порошками або наносять на поверхню часток гідрофобну захисну плівку, використовуючи поверхнево-активні речовини (ПАР).

На вибір способу сушіння та конструкції сушарки дуже впливає дисперсність зернистого матеріалу - розмір часток та їх розподіл у важкій матеріалу (його гранулометричний склад) і форма зерен. Від цих факторів залежить сипкість, насипна та істинна густина матеріалу, питома поверхня часток, а також вибір швидкості руху сушильного агенту в сушарці.

8.3 Діаграма стану вологого повітря

Найпоширенішим сушильним агентом у багатьох сушильних установках є нагріте атмосферне повітря, що передає теплоту висушуваному матеріалу і одночасно служить транспортним засобом для відведення пари вологи. Вологе атмосферне повітря звичайно являє собою багатоконпонентну газову суміш, що підкоряється законам ідеального газу та містить у своєму складі сухе повітря й водяну пару.

Атмосферне вологе повітря характеризується рядом параметрів, до яких належать: парціальний тиск компонентів, вологовміст, густина, температура, ентальпія (тепловміст), абсолютна та відносна вологість.

Вологовміст повітря (x) визначає масу водяної пари (кг), що міститься у вологому повітрі і віднесена до 1 кг абсолютно сухого повітря.

Вологовміст часто виражають відношенням густин вологи і повітря

$$x = \rho_{n\epsilon} / \rho_n .$$

Відповідно до наслідку закону Авогадро щодо ідеальних газів, вологовміст повітря залежить від мольної маси та парціального тиску компонентів газової суміші за даної температури, а також від загального тиску повітря, при цьому

$$x = \frac{M_{n\epsilon} P_{n\epsilon}}{M_n P_n} = 0,622 \frac{\varphi P_{nac}}{P - \varphi P_{nac}} , \quad (8.1)$$

де $M_{n\epsilon}$, M_n – мольні маси пари води та повітря відповідно, $M_{n\epsilon} = 18$, $M_n = 29$; $P_{n\epsilon}$, P_n – парціальні тиски пари води та повітря в газовій суміші відповідно; φ – відносна вологість повітря; P , P_{nac} – загальний тиск та тиск насиченої водяної пари за даної температури відповідно.

Відносною вологістю повітря називають масову кількість водяної пари, що фактично знаходиться у вологому повітрі та віднесена до максимального вмісту пари у насиченому повітрі за однакової температури, при цьому для температури $t < 100^\circ\text{C}$

$$\varphi = \frac{P_{n\epsilon}}{P_{nac}} . \quad (8.2)$$

Відносна вологість характеризує здатність повітря насичуватись вологою і, отже, чим вона менша, тим краще це для процесу сушіння.

Відносна вологість повітря зростає з підвищенням вологовмісту (за однакової температури внаслідок підвищення тиску насиченої пари) та зменшується з підвищенням температури (при однаковому вологовмісті). Для насиченого вологою повітря $\varphi_{max} = 1$.

Відносну вологість повітря звичайно визначають за допомогою спеціального прилада – психрометра.

Температура характеризує термодинамічний рівень нагрівання газу (повітря) в умовах термодинамічної рівноваги системи. Температуру звичайно визначають за показниками термометра і для ненасиченого вологою повітря її характеризують як температуру сухого термометра.

Температурою точки роси називають температуру конденсації насиченої водяної пари при певному вологовмісті повітря, отже темпе-

ратура точки роси відповідає повному насиченню повітря вологою. Звичайно температура точки роси завжди нижча температури повітря.

Ентальпія (тепловміст) вологого повітря характеризує кількість (вміст) теплоти, віднесена до 1 кг сухого повітря та з урахуванням водяної пари, що перебуває в ньому. Звичайно ентальпія вологого повітря дорівнює сумі ентальпій 1 кг повітря та x кг водяної пари, при цьому

$$I = I_n + I_{en}x = c_n t + (r_g + c_{en}t)x, \quad (8.3)$$

де I_n, I_{en} – ентальпії повітря та водяної пари відповідно; x – вологовміст повітря; c_n, c_{en} – теплоємності повітря та водяної пари відповідно; t – температура повітря; r_g – питома теплота пароутворення води.

Підставивши в рівняння (8.3) значення параметрів повітря та водяної пари, одержали рівняння для розрахунку ентальпії вологого повітря

$$I = (1010 + 1970x)t + 2490 \cdot 10^3 x. \quad (8.4)$$

У процесі висушування вологого матеріалу в сушарці відбувається безперервна зміна параметрів вологого повітря й виникає необхідність їх визначення в локальних перерізах сушарки.

Для полегшення технологічних розрахунків процесу сушіння в сушильних установках російський вчений – теплотехнік проф. Л. К. Рамзін розробив діаграму $I - x$ для вологого повітря для умов середнього атмосферного тиску, що дорівнює 745 мм рт. ст. (100 кПа).

На діаграмі, що наведена на рис. 8.1, на осі ординат відкладені значення ентальпій повітря, при цьому *лінії постійної ентальпії* ($I = const$) нахилені під кутом 135° до осі абсцис й одночасно враховують температуру повітря та його вологовміст.

На похилій осі абсцис відкладені значення вологовмісту повітря.

Для зручності користування діаграмою значення вологовмісту перенесені на допоміжну горизонтальну вісь, перпендикулярну до осі ординат, при цьому *лінії постійного вологовмісту* ($x = const$) є вертикальними та паралельними до осі ординат.

Залежно від основних параметрів вологого повітря на діаграму $I - x$ нанесені лінії постійних температур – ізотерми ($t = const$), лінії постійної відносної вологості ($\varphi = const$), а також лінія парціальних тисків водяної пари залежно від вологовмісту повітря.

Лінії постійних температур (ізотерми) проходять під деяким кутом до осі абсцис, при цьому нахил ліній трохи зростає з підвищенням температури внаслідок збільшення теплоємності водяної пари.

Лінії постійної відносної вологості ($\varphi = const$) утворюють пучок розбіжних кривих, при температурах вище $99,4^\circ\text{C}$ вважають, що лінії ($\varphi = const$) різко змінюють свій нахил [11, 12]. Лінія $\varphi = 1,0$ відповідає вологому насиченому водяною паром повітря та фактично враховує умови конденсації водяної пари з вологого повітря при відповідних температурах точки роси.

Лінія парціального тиску побудована на діаграмі під кривою $\varphi = 1,0$ для насиченого повітря, при цьому парціальний тиск визначають на правій осі ординат залежно від вологовмісту повітря.

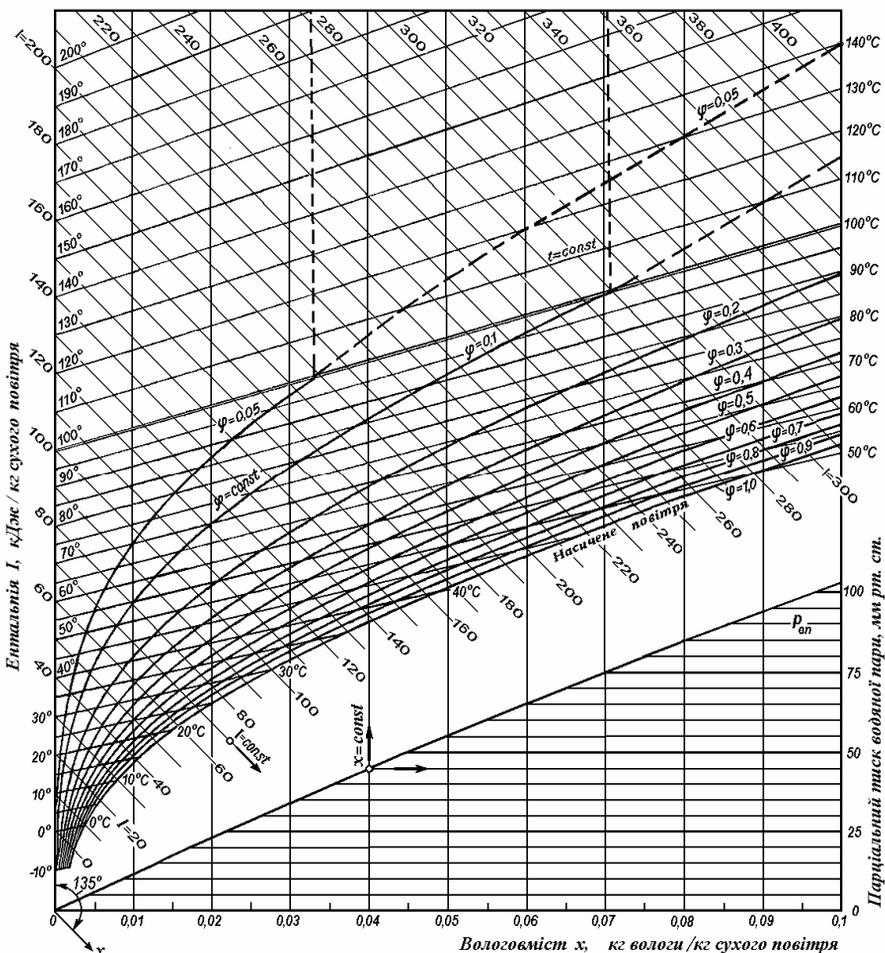


Рис. 8.1 – Діаграма Рамзіна ентальпія – вологовміст ($I - x$) для вологого повітря

Діаграма $I - x$ досить зручна для практичних розрахунків, оскільки дозволяє за двома відомими параметрами вологого повітря легко визначити значення інших параметрів повітря, а також дозволяє відбити на ній хід робочих ліній процесів залежно від зміни параметрів вологого повітря.

Діаграма $I - x$ також може бути використана для розрахунків процесів конденсації вологи із повітря, для процесів кондиціонування повітря та ін.

Для процесів сушіння, що проходять в області більш високих температур (від 200 до 700°C), побудовані діаграми, які придатні для розрахунків процесів сушіння топковими газами.

8.4 Зображення робочих ліній процесів зміни параметрів вологого повітря на $I-x$ діаграмі

При проведенні процесів сушіння змінюються параметри вологого повітря, у зв'язку із чим розглянемо відображення ходу робочих ліній при проведенні деяких нескладних процесів.

8.4.1 Процеси з вологим повітрям без обміну вологою

1. *Нагрівання та охолодження вологого повітря.* Якщо вологе повітря нагрівати від початкової температури t_o (м. A на рис. 8.2 a) до заданої t_B , то такий процес проходить при постійному вологовмісті повітря x_o і його хід на діаграмі $I-x$ відобразиться вертикальною прямою AB .

Зазначимо, що в процесі нагрівання підвищуються температура та ентальпія повітря, при цьому внаслідок збільшення об'єму газу зменшується відносна вологість повітря.

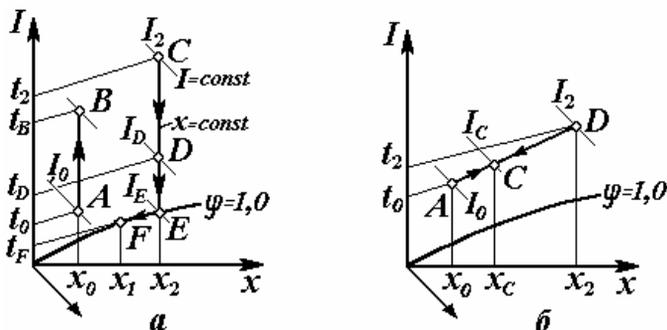


Рис. 8.2 – Зображення процесів зміни параметрів вологого повітря:

a – нагрівання та охолодження повітря; b – змішування потоків повітря з різними параметрами

При охолодженні повітря із заданими параметрами від температури t_2 (м. C) до температури t_D (м. D) то процес охолодження проходить при постійному вологовмісті x_2 , а хід процесу на діаграмі $I-x$ відобразиться прямою CD , при цьому відносна вологість повітря підвищується.

Якщо процес охолодження продовжити до лінії $\varphi = 1,0$ (процес DE), то в т. E повітря стає насиченим вологою, а відповідна т. E температура називається *температурою точки роси*. При подальшому охолодженні повітря почнеться процес конденсації і виділення вологи з повітря у вигляді роси (мілкодисперсних крапель), що піде по лінії EF зі зменшенням вологовмісту повітря від величини x_2 до значення x_1 .

Кількість сконденсованої та виділеної вологи з 1 кг вологого повітря визначається різницею вологовмістів, при цьому

$$W = x_2 - x_1, \quad (8.5)$$

де x_2, x_1 – вологовміст насиченого й кінцевого повітря відповідно при температурах точки роси в точках E і F відповідно.

2. Змішування потоків повітря (холодного та нагрітого) з різними параметрами (вологівмістом, температурою та ентальпією) і з різним масовим співвідношенням звичайно розглядають як процес перерозподілу параметрів утвореної повітряної суміші, що проходить у повній відповідності з рівняннями матеріальних і теплових балансів.

На рис. 8.2 б показаний хід процесу змішування потоків повітря різних параметрів.

Нехай 1 кг вологого холодного повітря з параметрами x_0, t_0, I_0 (для т. А) змішується з n кг гарячого повітря з параметрами x_2, t_2, I_2 (для т. D), при цьому утворюється $(n + 1)$ кг повітряної суміші з вологовмістом x_c і ентальпією I_c (для т. С).

Для процесу змішування запишемо таку систему рівнянь:

- рівняння матеріального балансу щодо маси вологи

$$1 \cdot x_1 + n \cdot x_2 = (1 + n)x_c, \quad (8.6)$$

- рівняння теплового балансу щодо теплових потоків

$$1 \cdot I_1 + n \cdot I_2 = (1 + n)I_c, \quad (8.7)$$

де x_c, I_c – вологовміст та ентальпія утвореної суміші повітря відповідно.

Рівняння (8.6) перепишемо в такому вигляді

$$n(x_2 - x_c) = (x_c - x_1),$$

розв'язавши яке відносно n , знайшли

$$n = (x_c - x_1)/(x_2 - x_c). \quad (8.8)$$

Подібним чином, переписали рівняння (8.7) в такому вигляді

$$n(I_2 - I_c) = (I_c - I_1)$$

і, розв'язавши його відносно n , знайшли

$$n = (I_c - I_1)/(I_2 - I_c). \quad (8.9)$$

Оскільки ліві частини рівнянь (8.8) і (8.9) однакові, то й праві частини також однакові та рівні, отже, запишемо

$$\frac{x_c - x_1}{x_2 - x_c} = \frac{I_c - I_1}{I_2 - I_c} = n. \quad (8.10)$$

Залежність (8.10) є рівнянням прямої лінії, що проходить через точки з початковими параметрами змішуваних потоків повітря (т. А і D), при цьому т. С, що характеризує параметри утвореної суміші, лежить на прямій АСD і ділить відрізок AD у відношенні, обернено пропорційним відрізкама АС : CD = n.

Координати т. С визначаються зі співвідношень

$$x_c = \frac{x_1 + nx_2}{1 + n}, \quad (8.11) \quad I_c = \frac{I_1 + nI_2}{1 + n}. \quad (8.12)$$

Таким чином, за допомогою діаграми $I - x$ порівняно просто визначити хід робочих ліній як самих процесів, так і зміни параметрів вологого повітря залежно від основного завдання процесу.

8.4.2 Процеси у вологому повітрі із зовнішнім підведенням вологи

Процес сушіння вологого матеріалу супроводжується випаром (видаленням) вологи з матеріалу і її перенесенням у повітряний потік.

Підведення вологи (пари) у вологе повітря супроводжується зміною всіх параметрів вологого повітря (вологості, температури, ентальпії і ін.), при цьому на основі рівнянь матеріального та теплового балансів можна визначити ентальпію зволоженого повітря при підведенні в нього додаткової кількості пари вологи, при цьому знайшли:

$$I_{yв} = \frac{I_{нв} - I_1}{x_{yв} - x_1}, \quad (8.13)$$

де $I_1, I_{нв}$ – ентальпії вихідного повітря й доданої пари вологи відповідно; $x_1, x_{yв}$ – вологовміст вихідного повітря й повітряної суміші, що утворилася після додавання пари вологи відповідно.

Рівняння (8.13) показує, що, по-перше, процес підведення (випарювання) вологи у вологе повітря описується рівнянням прямої лінії, що з'єднає ентальпії вихідного повітря й пароповітряної суміші, що утворилася. По-друге, нахил робочої лінії процесу підведення пари вологи щодо початкової ентальпії повітря визначається кількістю підведеного тепла з парою вологи, що знаходиться в матеріалі.

Адіабатичне випарювання вологи. Якщо в процесі сушіння випарювання вологи з матеріалу відбувається тільки за рахунок теплоти сушильного агента (нагрітого повітря), то процес звичайно проходить в адіабатичних умовах і тепловміст пароповітряної суміші, що утворилася, зберігається постійним, тому що підведене тепло використовується тільки на випарювання вологи з матеріалу. У процесі адіабатичного сушіння (див. *рис. 8.3 а*, робоча лінія *CDE*) температура повітря знижується відповідно до термодинамічної рівноваги системи.

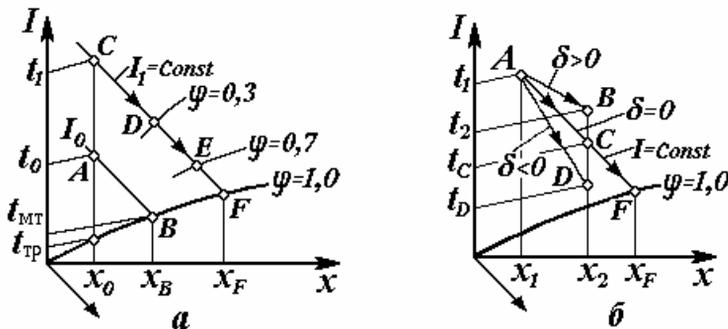


Рис. 8.3 – Процеси зміни параметрів вологого повітря на *I-x* діаграмі із зовнішнім підведенням вологи:

а – ізоентальпійним охолодженням повітря; *б* – з різним вмістом вологи

Положення робочої точки процесу визначається кількістю підведеної вологи, при цьому зі збільшенням кількості вологи вологовміст і відносна вологість повітря також підвищуються, а температура вологого повітря при цьому знижується. У процесі адиабатичного випару вологи за певної температури (наприклад, для т. F) пароповітряна суміш стає насиченою вологою.

Температура, за якої повітря стає насиченим вологою в умовах адиабатичного випару вологи, називається *температурою мокрого (вологого) термометра* (t_{MT}). Так, для т. A з параметрами x_o і t_o (див. *рис. 8.3 а*) температуру мокрого термометра знаходять як точку перетинання лінії $I_o = \text{const}$ з лінією постійної відносної вологості насиченого повітря $\varphi = 1,0$ (на *рис. 8.3 а*, т. B).

При досягненні температури мокрого термометра припиняється випар вологи з матеріалу і повітря перебуває в рівноважному насиченому стані з парами вологи. Температуру повітря, що відповідає температурі мокрого термометра (t_{MT}), називають *межею адиабатичного охолодження повітря*. Звичайно для насиченого вологою повітря температура мокрого термометра завжди вища температури точки роси (див. *рис. 8.3 а*, для вологовмісту повітря в т. A (x_o) і т. B (x_B)).

При подальшому охолодженні нижче температури мокрого термометра з вологого повітря починає конденсуватися волога, при цьому процес конденсації вологи зображується на діаграмі $I - x$ робочою лінією, що йде по кривій $\varphi = 1,0 = \text{const}$ до температури охолодження.

На основі показань температур сухого та мокрого термометрів складені психрометричні таблиці, що дозволяють визначити відносну вологість повітря [22, с.28].

Неадиабатичні процеси сушіння. Якщо в процесі сушіння тепло в сушарку підводять у деякій надлишковій кількості, то після випару вологи з матеріалу пароповітряна суміш буде нагріватися, відповідно при цьому буде збільшуватися ентальпія повітря (див. *рис. 8.3 б*, робоча лінія AB). При недовліку підведеного тепла для процесу сушіння ентальпія повітря буде відповідно зменшуватися (*рис. 8.3 б*, робоча лінія AD).

Характеристикою напрямку ходу робочої лінії сушіння є зміна параметрів вологого повітря в процесі сушіння, обумовлена відношенням

$$\delta = \frac{(I_i - I_1)}{(x_i - x_1)}, \quad (8.14)$$

де δ – питомі витрати тепла на сушіння, Дж/кг вологи; I_1, I_i – ентальпії початкового та поточного потоків повітря в процесі сушіння відповідно; x_1, x_i – вологовміст початкового та поточного потоків повітря в процесі сушіння.

Величина δ визначає питомі витрати тепла в процесі сушіння.

Залежно від абсолютної величини δ розрізняють *теоретичні та реальні сушильні процеси*.

Якщо в процесі сушіння питомі витрати тепла відсутні, то $\delta = 0$ та $I_1 = I_i = \text{const}$. Такий процес сушіння називають *теоретичним*.

Якщо в процесі сушіння поточна ентальпія повітря підвищується (див. *рис. 8.3 б*, робоча лінія процесу *AB*, при цьому $\delta > 0$ та $I_i > I_1$), то такий процес називають *реальним з надлишком підведеного тепла*.

Якщо в процесі сушіння поточна ентальпія повітря зменшується (для лінії *AD*: $I_i < I_1$, $\delta < 0$), то такий процес сушіння також є *реальним із недостатньою кількістю підведеного тепла (втратами тепла)*.

Відображення ходу робочих ліній процесів сушіння при різних варіантах підведення тепла показані на *рис. 8.3 б*.

8.5 Схема й принцип дії сушильної установки

У промисловому варіанті повітряна сушильна установка для сушіння дисперсних матеріалів звичайно включає газодувку для подачі повітря, калорифер (топку для спалювання палива), власне саму сушарку, пристрої для подачі початкового вологого матеріалу та вивантаження готового висушеного продукту, а також пилоуловлюючі пристрої.

Принципова схема сушильної установки безперервної дії й основні матеріальні та теплові потоки показані на *рис. 8.4*.

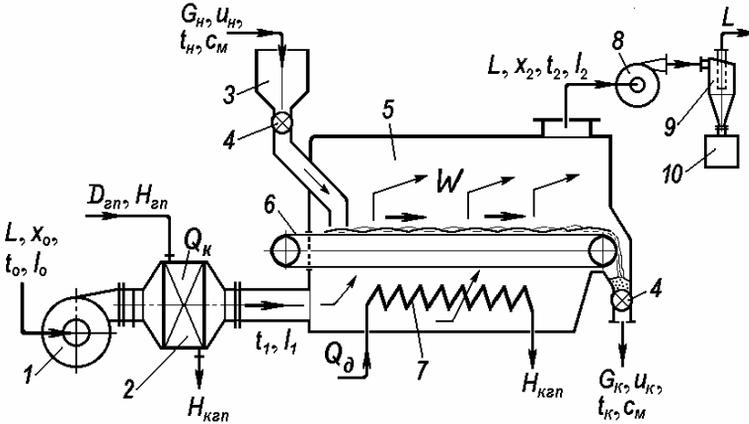


Рис. 8.4 – Принципова схема повітряної сушильної установки:

1 – газодувка; 2 – паровий калорифер; 3 – бункер вологого матеріалу; 4 – секторний живильник; 5 – сушильна камера; 6 – транспортер; 7 – додатковий підігрівник; 8 – хвостовий вентилятор; 9 – циклон; 10 – збірник пилу

Повітря забирається із атмосфери газодувкою 1, нагнітається в паровий калорифер 2 і після підігрівання в ньому до заданої температури надходить у сушарку 5. Одночасно в сушарку з бункера 3 живильником 4 подається вологий матеріал. Матеріал безпосередньо у сушарці переміщується за допомогою транспортера 6. Для підігрівання повітря в сушильній камері встановлений додатковий підігрівник повітря 7.

У процесі тепло- і масообміну з нагрітим повітрям матеріал у сушарці висушується до заданої кінцевої вологості й вивантажується в прийом-

ний пристрій (бункер), звідки потім подається на затарування. Нагріте відпрацьоване повітря виводиться із сушарки в пилоуловлюючу – циклонну або скрубберну – систему й після очищення від пилу викидається в атмосферу. Якщо опір пилоуловлюючої системи великий, то після сушарки встановлюють додатковий (хвостовий) вентилятор.

При використанні для сушіння топкових газів замість калорифера встановлюють топку, у якій у потоці повітря спалюють переважно газове або рідке паливо.

8.6 Технологічний розрахунок сушильної установки

Метою технологічного розрахунку є визначення продуктивності сушарки щодо висушеного матеріалу і видаленої вологи, а також вибір параметрів процесу й визначення витрат тепла на сушіння.

На основі технологічного розрахунку надалі визначають розміри та вибирають основне обладнання сушильної установки: газодувки, калорифери, власне сушарку, пилоуловлюючі пристрої та ін.

Звичайно вихідними даними для розрахунку сушильної установки є: фізико-хімічні властивості матеріалу, що висушується (його природа, дисперсність і ін.), початкова та кінцева вологість, продуктивність за вологим (або висушеним) продуктом, а також назва й властивості використовуваного теплоносія (тиск гріючої пари або склад палива).

Розрахункова схема матеріальних і теплових потоків повітряної сушарки, що обігрівается водяною парою, подана на *рис. 8.4*.

Нехай у сушарку надходить вологий матеріал у кількості G_n кг/с із початковою температурою $t_{nв}$, з початковою вологістю u_n , і кінцевою вологістю висушеного матеріалу u_k (мас. частки).

Як сушильний агент використовують атмосферне повітря в кількості L кг/с із початковим вологовмістом x_o та температурою t_o .

Як теплоносій в калорифері використовують насичену водяну пару із заданим тиском.

З урахуванням властивостей матеріалу, що висушується, вибирають параметри процесу сушіння (початкову та кінцеву температуру сушильного агента в сушарці), а також тиск та ентальпію гріючої пари.

8.6.1 Матеріальний баланс процесу сушіння

У процесі конвективного сушіння взаємодіють два матеріальні потоки: вологий матеріал, що висушується, і сушильний агент – нагріте повітря, при цьому з вологого матеріалу волога, що випаровується, у кількості W кг/с переходить у повітряний потік, збільшуючи вологовміст сушильного агента. Отже, рівняння матеріального балансу складемо для матеріалу, що висушується, а також для сушильного агента.

Матеріальний баланс для матеріалу, що висушується. Зважаючи на те, що кількість абсолютно сухого матеріалу в процесі сушіння залишається постійною, рівняння матеріального балансу мають вигляд:

$$\text{- рівняння балансу щодо потоків} \quad G_n = G_k + W, \quad (8.15)$$

- рівняння балансу щодо абсолютно сухого матеріалу

$$G_{ac} = G_n(1 - u_n) = G_k(1 - u_k). \quad (8.16)$$

Розв'язавши систему рівнянь (8.15) – (8.16) спільно, знайшли:

- кількість висушеного (готового) матеріалу

$$G_k = G_n \frac{(1 - u_n)}{(1 - u_k)}, \quad (8.17)$$

- кількість видаленої в процесі сушіння вологи

$$W = G_n - G_k = G_n \frac{(u_n - u_k)}{(1 - u_k)}. \quad (8.18)$$

Матеріальний баланс щодо сушильного агента. Кількість вологи, отриманої сушильним агентом у процесі висушування, дорівнює

$$W = L(x_2 - x_0), \quad (8.19)$$

де L – витрата абсолютно сухого повітря (сушильного агента), кг/с; x_0, x_2 – волого-вміст повітря, що поступає в сушарку та видаляється з неї відповідно, кг вологи /кг сухого повітря.

З рівняння (8.19) знайшли витрату сухого повітря на сушіння

$$L = \frac{W}{(x_2 - x_0)} = l \cdot W, \quad (8.20)$$

де l – питома витрата сухого повітря, кг повітря /кг вологи.

Из рівняння (8.20) маємо $l = \frac{L}{W} = \frac{1}{(x_2 - x_0)}$. (8.21)

Питома витрата повітря – витрата повітря на видалення 1 кг вологи з матеріалу – є певною мірою характеристикою інтенсивності процесу сушіння та витрат тепла. Залежно від властивостей матеріалу, що висушується, типу використовуваної сушарки, властивостей повітря, а також параметрів теплоносія питома витрата повітря становить $l = 10 - 80$ кг повітря /кг вологи. Звичайно в літній період питома витрата повітря більша, ніж у зимовий.

Рівняння (8.17) - (8.20) є основними розрахунковими залежностями для технологічного розрахунку сушильної установки.

8.6.2 Тепловий баланс сушильної установки

Сушильні установки є досить енерговитратними агрегатами, тому для їх ефективної роботи необхідно вибрати оптимальний режим роботи та на основі рівнянь теплових балансів процесу сушіння визначити витрату енергоносія.

Для сушильної установки рівняння теплового балансу враховує статті приходу та витрат тепла з потоками й має вигляд

$$Q_1 + Q_2 + Q_0 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_n, \quad (8.22)$$

де Q_1 – тепловий потік, що надходить із вихідним вологим матеріалом, Дж/с; Q_2 – тепловий потік, що надходить у сушарку із сушильним агентом – підігрітим у калорифері повітрям; Q_0 – тепловий потік, що вводиться у сушильну камеру за допомогою додат-

кового підігрівника; Q_3 – тепловий потік, що надходить із транспортним пристроєм; Q_4 – тепловий потік, що відводиться із сушарки з відпрацьованим вологим повітрям; Q_5 – тепловий потік, що відводиться із висушеним матеріалом; Q_6 – тепловий потік, що відводиться із транспортними пристосуваннями; Q_n – втрати в навколишнє середовище через корпус сушарки.

Кількість тепла, що надходить у сушарку з вихідним вологим матеріалом, представимо у вигляді суми двох потоків: тепла, внесеного сухим матеріалом, і тепла, внесеного вологою в матеріалі, при цьому

$$Q_1 = G_k c_m t_n + W c_b t_n, \quad (8.23)$$

де G_k – масова витрата висушеного (кінцевого) продукту, кг/с; W – масова витрата води, що видаляється в процесі сушіння, кг/с; c_m, c_b – теплоємність сухого матеріалу й води відповідно, Дж/(кг·К); t_n – температура початкова вологого матеріалу.

Кількість тепла, що надходить у сушильну камеру з нагрітим у калорифері повітрям, дорівнює

$$Q_2 = L \cdot I_0 + Q_k, \quad (8.24)$$

де L – витрата сухого повітря, кг/с; I_0 – ентальпія атмосферного повітря, що подається в калорифер, Дж/кг; Q_k – тепло, затрачуване на нагрівання повітря в калорифері, Дж/с

Тепло, що вводиться у сушильну камеру додатково в кількості Q_d , використовують у сушарці для регулювання температурного режиму в процесі сушіння й буде враховане в розрахунках витрат теплоносія.

Тепло, внесені транспортними пристроями, дорівнює

$$Q_3 = G_m \cdot c_m \cdot t_{nm}, \quad (8.25)$$

де G_m – маса транспортного пристрою, кг/с; c_m – середня теплоємність матеріалу транспортного пристрою; t_{nm} – температура початкова транспортного пристрою.

Тепловий потік з вологим повітрям, що відводиться із сушарки, дорівнює

$$Q_4 = L \cdot I_2, \quad (8.26)$$

де I_2 – ентальпія вологого повітря, що видаляється із сушарки, Дж/кг;

Тепловий потік, що відводиться із сушарки з висушеним продуктом, дорівнює

$$Q_5 = G_k \cdot c_m \cdot t_k. \quad (8.27)$$

Тепло, що виноситься транспортними пристроями, дорівнює

$$Q_6 = G_m \cdot c_m \cdot t_{km}, \quad (8.28)$$

де t_{km} – температура кінцева транспортного пристрою, звичайно її приймають такою, що дорівнює кінцевій температурі висушеного матеріалу.

Підставивши в рівняння (8.22) величини відповідних теплових потоків, отримали рівняння теплового балансу процесу сушіння:

$$\begin{aligned} G_k c_m t_n + W c_b t_n + L \cdot I_0 + Q_k + Q_d + G_m c_m t_{nm} = \\ = G_k c_m t_k + L \cdot I_2 + G_m c_m t_{km} + Q_n. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Перегрупувавши рівняння (8.29), знайшли

$$\begin{aligned} Q_o = Q_k + Q_d = L(I_2 - I_0) + \\ + G_k c_m (t_k - t_n) + G_m c_m (t_{km} - t_{nm}) + Q_n - W c_b t_n. \end{aligned} \quad (8.30)$$

У рівнянні (8.30) ліва частина, що складається із двох доданків, ураховує загальні витрати тепла на сушіння, що підведені в калорифері й додатково в сушильну камеру за допомогою теплоносія (наприклад, насиченої водяної пари). Права частина рівняння враховує витратні теплові потоки на нагрівання повітря в сушильній установці, на нагрівання сухо-го матеріалу, на нагрівання транспортного пристрою, на компенсацію теплових втрат, а також тепло, підведене власне з вологою.

Визначимо загальну витрату тепла на сушіння, підведеного в калорифері й у додатковому підігрівнику, при цьому врахуємо, що й калорифер і додатковий підігрівник у сушильній камері обігріваються насиченою водяною парою, отже

$$Q_o = Q_k + Q_d = D_{zn} (H_{zn} - H_{кен}). \quad (8.31)$$

У результаті спільного розв'язування рівнянь (8.30) і (8.31) знайшли загальну витрату грійочої пари на сушіння матеріалу, при цьому

$$D_{zn} = \frac{L(I_2 - I_0) + G_k c_m (t_k - t_n) + G_m c_m (t_{км} - t_{ум}) + Q_n - W c_e t_n}{(H_{zn} - H_{кен})}. \quad (8.32)$$

Теплові втрати при сушінні залежать від температури газів у сушарці та температури навколишнього середовища, тому доцільно процес сушіння проводити в м'яких умовах - при невисоких температурах повітря, що поступає в сушарку. Це досягається застосуванням різних варіантів проведення процесу сушіння.

Звичайно для добре сконструйованої сушарки теплові втрати не перевищують 10% від тепла, корисно затрачуваного на сушіння [63, 67].

Для оцінки економічної ефективності сушарки використовують енергетичний показник, що показує питому витрату тепла на сушіння.

Питома витратою тепла називають кількість тепла, затрачувану при сушінні на видалення 1 кг вологи з вологого матеріалу,

$$q = \frac{Q}{W}. \quad (8.33)$$

Питома витрата тепла на сушіння залежить від типу сушарки, варіанта проведеного процесу в сушарці, від параметрів повітря, що подається в сушарку та відводиться з неї.

Якщо вдається визначити питому витрату тепла на сушіння, то загальну витрату тепла знаходять за залежністю

$$Q = qW. \quad (8.34)$$

Виразимо витрати тепла на процес сушіння через питомі витрати.

Для цього всі складові рівняння (8.30) розділимо на кількість вологи, що відводиться при сушінні, і перепишемо рівняння в такому вигляді

$$q = q_k + q_d = l(I_2 - I_0) + q_m + q_n - c_e t_n, \quad (8.35)$$

де q_k , q_d – питомі витрати тепла в калорифері й у додатковому підігрівнику відповідно, Дж/кг вологи; q_m – питомі витрати тепла на нагрівання матеріалу, що висушується; q_n – питомі витрати тепла на нагрівання транспортних пристроїв; q_n – питомі витрати тепла на компенсацію теплових втрат.

Залежність (8.34) є рівнянням теплового балансу сушарки щодо питомих витрат тепла на проведення процесу сушіння.

Термічний ККД конвективної сушарки звичайно оцінюють за ступенем використання тепла в процесі сушіння, при цьому

$$\eta_c = r/q,$$

де r – питома теплота випарювання вологи в сушарці при заданому тиску; q – питома витрата тепла на проведення процесу сушіння, Дж/кг вологи.

Цілком зрозуміло, що для підвищення термічного ККД сушарки варто звести до мінімуму непродуктивні витрати тепла на нагрівання матеріалу, що висушується, на нагрівання транспортних пристроїв і на компенсацію теплових втрат у навколишнє середовище.

Для вдало спроектованих конвективних сушильних установок термічний ККД звичайно становить $\eta_c = 0,5 - 0,65$.

8.7 Робоча лінія процесу сушіння і її положення на $I - x$ діаграмі

Як відзначалося раніше, у процесі сушіння змінюються параметри сушильного агенту - повітря від початкових параметрів (на вході в калорифер) до кінцевих (на виході із сушильної камери).

Процес підігрівання повітря в калорифері проходить при постійному вологовмісті ($x_o = x_l$), при цьому ентальпія повітря змінюється від I_0 до I_1 , відповідно для нагрівання повітря в калорифері витрачається тепло в кількості

$$Q_k = L(I_1 - I_0). \quad (8.36)$$

Питома витрата тепла на нагрівання повітря в калорифері дорівнює

$$q_k = Q_k / W = \frac{L(I_1 - I_0)}{W} = l(I_1 - I_0). \quad (8.37)$$

Підставивши рівняння (8.37) у залежність (8.35) і розв'язавши її щодо зміни ентальпії повітря в сушильній камері, знайшли

$$l(I_2 - I_1) = (q_d + c_s t_n) - (q_m + q_m + q_n) = \Delta. \quad (8.38)$$

Отже, рівняння (8.38) установлює взаємозв'язок між питомою витратою тепла на проведення процесу сушіння безпосередньо в сушильній камері (ліва частина) та питомими витратами тепла окремими потоками, що є учасниками процесу сушіння (права частина).

Позначивши праву частину залежності (8.38) через $\Delta = (q_d + c_s t_n) - (q_m + q_m + q_n)$, відзначимо, що перші дві складові ($q_d + c_s t_n$) ураховують питома тепло, підведене в сушильну камеру в додатковому калорифері, а також разом з вологою матеріалу.

Інші три доданки ($q_m + q_m + q_n$) враховують вимушені умовами проведення процесу сушіння (неминучі та непродуктивні) питомі витрати тепла: на нагрівання висушуваного матеріалу, на нагрівання транспортних пристроїв і на компенсацію теплових втрат відповідно.

Таким чином, величина Δ кількісно відбиває взаємозв'язок між підведеним теплом у сушильну камеру й неминучими витратами тепла на компенсацію сумарних теплових втрат, при цьому рівняння (8.38) в кінцевому варіанті має вигляд

$$l(I_2 - I_1) = \Delta. \quad (8.39)$$

З огляду на питому витрату повітря на сушіння у відповідності з рівнянням (8.21), перепишемо рівняння (8.39) у такому вигляді

$$\frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_0} = \Delta \quad (8.40)$$

Отримана залежність являє собою рівняння прямої лінії, що проходить на діаграмі $I - x$ через дві точки. Перша точка (з параметрами $I_1, x_1 = x_0$) характеризує параметри нагрітого повітря, що надходить із калорифера в сушильну камеру, друга точка (з параметрами I_2, x_2) характеризує стан повітря, що залишає сушильну камеру.

Робоча лінія починається з першої точки і йде відносно ентальпії I_1 під кутовим коефіцієнтом Δ , що залежно від числового значення ентальпії I_2 може мати позитивне або негативне значення. Робоча лінія сушіння закінчується в точці з параметрами вологого повітря (I_2, x_2).

8.8 Побудова робочої лінії процесу сушіння на $I - x$ діаграмі для теоретичної й реальної сушарки

Розглянемо схему сушильної установки й проведемо аналіз сушильного процесу залежно від статей питомої витрати тепла.

Нехай у сушильну установку (рис. 8.5, а) повітродувкою 1 подається повітря з параметрами t_0, x_0, I_0 . Повітря нагрівається в калорифері 2 при постійному вологовмісті ($x_0 = const$) до температури t_1 та ентальпії I_1 , а потім із такими параметрами надходить у сушильну камеру 3.

У сушильній камері відбувається процес сушіння, при якому волога з матеріалу переноситься в повітряний потік, вологе повітря виводиться із сушильної камери з параметрами t_2, x_2, I_2 .

Відобразимо на $I - x$ діаграмі хід робочих ліній окремих процесів у сушильній установці (див. рис. 8.5 б).

Нанесемо на $I - x$ діаграму параметри вихідного повітря, при цьому визначається положення т. А.

Процес нагрівання повітря в калорифері від температури t_0 до температури t_1 при постійному вологовмісті x_0 зображується вертикальною лінією AB , при цьому ентальпія повітря підвищується від I_0 до I_1 . Параметри т. В визначаються кількістю підведеного в калорифері тепла та температурою використовуюваного теплоносія (водяної пари).

Нагріте повітря з параметрами t_1 і I_1 (т.В) надходить у сушильну камеру й взаємодіє з вологим матеріалом, при цьому відбувається процес сушіння, у якому параметри повітря по довжині сушарки безперервно змінюються залежно від раніше перерахованих величин (витрати й

вологості вихідного та висушеного матеріалу, маси вологи, що видаляється, маси транспортних пристроїв, наявності теплових втрат та ін.).

Питомі витрати тепла при сушінні визначаються рівняннями (8.38) і (8.40) і від їх складових залежить хід робочої лінії процесу сушіння.

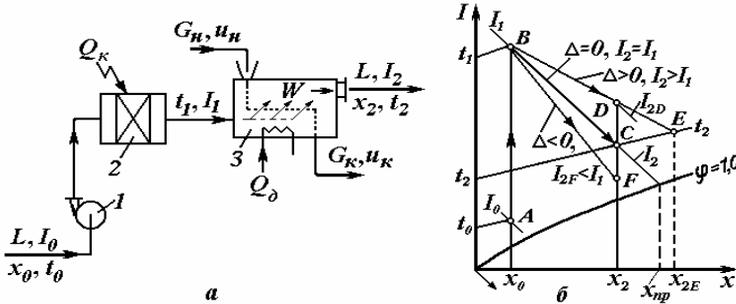


Рис. 8.5 – Схема сушильної установки (а) і зображення процесів сушіння на $I - x$ діаграмі (б):

1 – повітродувка; 2 – калорифер; 3 – сушильна камера

Припустимо, що в сушарці додатково уведене тепло ($q_d + c_e t_n$) повністю компенсує сумарні теплові непродуктивні втрати ($q_m + q_m + q_n$) та при цьому величина $\Delta = 0$. З рівняння (8.40) випливає, що в таких умовах проведення процесу сушіння відбувається за постійної ентальпії повітря, тобто $I_2 = I_1$. Хід робочої лінії процесу сушіння на $I - x$ діаграмі (див. рис. 8.5 б) відобразиться прямою лінією BC (при заданому кінцевому вологовмісті x_2 або заданій кінцевій температурі t_2).

Сушарка, у якій додатково уведене тепло повністю компенсує непродуктивні витрати тепла, називається *ідеальною (теоретичною)*, при цьому процес сушіння проходить при незмінній ентальпії ($I_2 = I_1 = const$). Як бачимо, в ідеальній сушарці підведене з повітрям тепло витрачається тільки на випарювання вологи, при цьому температура повітря знижується, а вологовміст зростає. Граничний вологовміст повітря, що відводиться із сушарки, *не повинен перевищити значення x_{np}* , тому що в цьому випадку повітря повністю насититься вологою і втратить здатність приймати вологу із висушуваного матеріалу.

Звичайно в промислових конвективних сушильних установках проходять *реальні процеси сушіння*, для яких $\Delta \neq 0$.

Якщо додатково підведене в сушильну камеру тепло ($q_d + c_e t_n$) перевищує непродуктивні витрати ($q_m + q_m + q_n$) і відповідно $\Delta > 0$, то з рівняння (8.40) маємо, що $I_{2D} > I_1$ (див. рис. 8.5 б). Такий варіант процесу сушіння називають *реальним з надлишком підведеного тепла*.

Робоча лінія процесу сушіння на діаграмі $I - x$ у цьому випадку зображується прямою BD , при цьому за рахунок надлишку підведеного тепла в процесі сушіння не тільки випаровується волога з матеріалу, але

ня, тому питомі потоки тепла в сушильній установці можна перерозподіляти наступними різними способами.

1. Все необхідне для сушіння тепло підводиться тільки в калорифері, при цьому $q_d = 0$ і отже процес сушіння пройде за теоретичним варіантом, у якому $I_1 = I_2 = \text{const}$ (див. *рис. 8.6*, ламана лінія *ABC*).

При такому розподілі тепла в сушильній установці потрібно встановити тільки калорифери (один або декілька) з великою сумарною поверхнею теплообміну. Температура й ентальпія нагрітого повітря після калориферів у даному процесі будуть мати максимальні значення (t_1, I_1), відповідно потрібно мати теплоносії з високою вхідною температурою.

2. Потрібне для сушіння тепло частково підводиться у калорифері, а частково в додатковому теплообміннику, установленому безпосередньо в сушильній камері. Процес сушіння при такому розподілі тепла пройде за реальним варіантом (на *рис. 8.6* ламана лінія *ADC*). Такий розподіл тепла в установці (при незмінній його витраті) дозволяє зменшити розміри повітряного калорифера, знизити температуру нагрівання повітря в калорифері та температуру теплоносія, але при цьому в сушильній камері потрібно встановити додатковий підігрівник для компенсації недостачі тепла на сушіння. При збільшенні частки підведеного тепла безпосередньо в сушильній камері можна понизити температуру повітря після калорифера й провести процес за ламаною лінією *AEC*.

Варіант проведення процесу за ламаною лінією *AFC* дозволяє створити «м'які» умови сушіння (при постійній температурі процесу $t_1 = t_2 = \text{const}$) і його часто використовують для сушіння термочутливих (термолабільних) матеріалів, хоча при цьому збільшується об'єм сушильної камери за рахунок установки додаткових підігрівників.

3. Нарешті, можливий варіант реального процесу, коли все необхідне для сушіння тепло підводять безпосередньо в сушильну камеру через систему додаткових підігрівників, розміщених у сушильній камері. Процес сушіння в цьому випадку зображується прямою лінією *AC* і не вимагає високотемпературного теплоносія, більше того в цьому випадку можна використовувати (утилізувати) тепло інших установок з низькопотенціальними тепловими джерелами. Природно, що в цьому випадку все теплообмінне обладнання повинне бути розміщене безпосередньо в сушильній камері, що не завжди доцільно. Крім того, у такій установці мала швидкість сушіння внаслідок низької пружності пари вологи в матеріалі та малій рушійній силі процесу сушіння.

Таким чином, установивши зовнішній калорифер, а також підігрівники усередині сушильної камери, та перерозподіляючи теплові потоки між ними, можна регулювати температуру та параметри процесу сушіння.

Приклад 8.1 У конвективній сушарці висушують $G_{\text{км}} = 720$ кг/год нітрату натрія, що подається в сушарку при температурі $t_{\text{нм}} = 25^\circ\text{C}$ з початковою вологістю $u_{\text{нм}} = 5,2\%$ та видаляється з кінцевою вологістю $u_{\text{км}} = 0,2\%$ мас. Як сушильний агент використовують атмосферне повітря з такими параметрами: температура повітря $t_n = 20^\circ\text{C}$,

вологівміст $x_o = 0,008$ кг/кг повітря. Сушіння відбувається за теоретичним варіантом, висушений матеріал видаляється із сушарки при температурі $t_k = 50^\circ\text{C}$, як теплоносії використовують насичену водяну пару під тиском $P = 0,18$ МПа. Визначити: а) продуктивність сушарки щодо висушеного матеріалу і видаленої вологи; б) витрату повітря та гріючої пари на проведення процесу сушіння; в) термічний ККД процесу сушіння.

Розв'язання. 1. За формулою (8.18) визначимо продуктивність сушарки щодо вологи, видаленої в процесі сушіння,

$$W = G_n \frac{(u_n - u_k)}{(1 - u_k)} = 720 \frac{(0,052 - 0,002)}{(1 - 0,002)} = 36,072 \text{ кг/год} = 0,01 \text{ кг/с.}$$

2. За формулою (8.17) визначимо продуктивність сушарки за висушеним матеріалом

$$G_k = G_n \frac{(1 - u_n)}{(1 - u_k)} = 720 \frac{(1 - 0,052)}{(1 - 0,002)} = 683,93 \text{ кг/год} = 0,19 \text{ кг/с.}$$

3. Зважаючи на те, що температура конденсації гріючої пари дорівнює $t_{zn} = 116,3^\circ\text{C}$ (див. додатки, табл. Д.4), температуру повітря після калорифера приймемо $t_1 = 100^\circ\text{C}$.

4. Побудуємо робочу лінію процесу сушіння на $I-x$ діаграмі (див. рис. 8.1), при цьому маємо такі робочі точки процесу: а) параметри початкового повітря: температура $t_0 = 20^\circ\text{C}$; вологовміст $x_o = 0,008$ кг/кг повітря; ентальпія $I_0 = 40,0$ кДж/кг повітря; б) температура повітря після калорифера $t_1 = 100^\circ\text{C}$, ентальпія повітря після калорифера $I_1 = 123,0$ кДж/кг повітря; в) параметри повітря на виході із сушарки: температура $t_2 = 50^\circ\text{C}$ (за умовами задачі), ентальпія повітря для процесу теоретичного сушіння $I_2 = I_1 = 123,0$ кДж/кг повітря; вологовміст повітря на виході із сушарки $x_2 = 0,028$ кг/кг повітря. На рис. 8.7 робоча лінія AB відображає процес нагрівання повітря в калорифері, робоча лінія BC відображає процес теоретичного сушіння в сушильній камері.

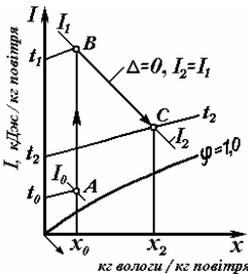


Рис. 8.7 – Визначення параметрів та побудова робочої лінії процесу сушіння (до прикладу 8.1)

5. Визначимо питому витрату повітря за формулою (8.21), при цьому знайшли

$$l = \frac{1}{(x_2 - x_o)} = \frac{1}{(0,028 - 0,008)} = 50 \text{ кг/кг вологи.}$$

6. Визначимо загальну витрату повітря для проведення процесу сушіння за формулою (8.20)

$$L = l \cdot W = 50 \cdot 36,072 = 1803,6 \text{ кг/год} = 0,501 \text{ кг/с.}$$

7. Визначимо питому витрату тепла на сушіння за формулою (8.41), при цьому знайшли

$$q = l(I_2 - I_0) = 50 \cdot (123 - 40) = 4150 \text{ кДж/кг вологи.}$$

8. На базі формули (8.41) визначимо загальну витрату тепла на проведення процесу сушіння

$$Q = L(I_2 - I_0) = q \cdot W = 4150 \cdot 0,01 = 41,5 \text{ кВт.}$$

9. Визначимо витрату насиченої водяної пари для нагрівання повітря

$$D_{zn} = Q / r_{zn} = 41,5 \cdot 10^3 / 2217 \cdot 10^3 = 1,872 \cdot 10^{-2} \text{ кг/с} = 67,4 \text{ кг/год.}$$

10. Визначимо термічний ККД процесу сушіння

$$\eta = r_{zn} / q = 2217 \cdot 10^3 / 4150 \cdot 10^3 = 0,534.$$

Відповідь: 1) продуктивність сушарки щодо висушеного матеріалу $G_k = 683,93$ кг/год; продуктивність сушарки щодо видаленої вологи $W = 36$ кг/год; 2) витрата повітря за період сушіння складає $L = 1803,6$ кг/год; 3) витрата гріючої пари на нагрівання повітря $D_{zn} = 67,4$ кг/год; 4) термічний ККД процесу сушіння складає $\eta = 0,534$.

8.10 Послідовність розрахунку сушильної установки

Побудова робочої лінії процесу сушіння матеріалу в конвективній сушарці пов'язана з подоланням деяких труднощів, тому що спочатку залишаються невідомими параметри процесу в сушильній камері.

Для подолання цих труднощів використовують таку методику технологічного розрахунку сушильної установки [3, 10, 11, 64, 67].

1. На базі вихідних даних з урахуванням властивостей вологого матеріалу, що висушується, і властивостей використовуюваного теплоносія задають припустимі температуру повітря на вході в сушильну камеру й на виході з неї, тим самим визначають припустимий температурний діапазон роботи сушильної камери. Варто мати на увазі, що кінцева температура повітря, що відводиться із сушарки, повинна бути $t_2 \geq 45^\circ\text{C}$, а його відносна вологість не більша $\varphi_2 < 0,85$, що забезпечує необхідну рушійну силу наприкінці процесу сушіння матеріалу.

2. Для літнього періоду з урахуванням місцевості, у якій буде працювати сушильна установка (див. додатки, табл. Д.22), вибирають параметри вихідного повітря (температуру, вологовміст або відносну вологість) і на $I - x$ діаграму наносять робочу т. A . Потім, з урахуванням властивостей матеріалу, що висушується, задають температуру повітря на вході в сушильну камеру, при цьому варто враховувати, що початкова температура теплоносія повинна бути на $10-15^\circ\text{C}$ вищою кінцевої температури повітря, що нагрівається в калорифері та подається в сушильну камеру. З урахуванням обраної температури на $I - x$ діаграму наносять т. B і будують робочу лінію AB процесу підігрівання повітря в калорифері (див. рис. 8.8).

3. На базі рівнянь матеріального балансу визначають кількість висушеного матеріалу й кількість вологи, що видаляється при сушінні.

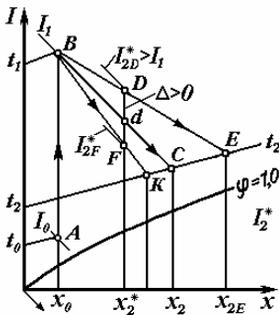


Рис. 8.8 – Побудова робочої лінії процесу сушіння на $I - x$ діаграмі для реальної сушарки

4. Будують на $I - x$ діаграмі робочу лінію процесу сушіння для теоретичної сушарки при відомих положеннях т. B і обраному положенні т. C (при заданій температурі сушіння t_2). За рівняннями (8.21) і (8.41) визначають питому витрату повітря та тепла на проведення процесу сушіння за теоретичним варіантом роботи сушарки.

5. Визначають загальну витрату повітря та тепла на сушіння в теоретичній сушарці, використовуючи рівняння (8.20) і (8.34).

6. Попередньо вибирають тип і розміри сушильної камери, а потім визначають питомі витрати тепла на підігрівання матеріалу, на підігрівання транспортних пристроїв і на компенсацію теплових втрат. Потім визначають числові значення величини Δ за рівнянням (8.38).

7. З урахуванням реальних витрат тепла (знака та величини Δ) будують на $I-x$ діаграмі робочу лінію для реального процесу сушіння.

Для цього використовують рівняння (8.39), розв'язавши яке відносно ентальпії повітря, що виходить із сушарки, отримали

$$I_2^* = I_1 + \Delta(x_2^* - x_0), \quad (8.42)$$

де x_2^* – будь-яке поточне значення вологовмісту повітря на виході із сушильної камери; I_2^* – поточна ентальпія повітря при відповідному його тепловмісту.

Вибравши на робочій лінії BC будь-яке проміжне положення точки d , визначають для неї значення величини x_2^* (на ділянці x_2-x_0) і за рівнянням (8.42) розраховують значення поточної ентальпії I_2^* (з урахуванням знака при Δ). Потім на $I-x$ діаграмі за двома значеннями параметрів (x_2^* й I_2^*) визначають положення проміжної т. D (при позитивній величині Δ) або т. F (при негативній величині Δ). Проводять через точки B і D (або через точки B і F) пряму лінію до перетинання із заданим кінцевим параметром повітря, що відводиться із сушарки, (для заданих температури t_2 , вологовмісту x_2 або відносної вологості φ_2). Отримана пряма BDE при $\Delta > 0$ (або BFK при $\Delta < 0$) є робочою лінією для реального процесу сушіння з урахуванням реальних питомих витрат тепла на сушіння.

8. Проводять повторне перерахування питомих витрат повітря та тепла для реального процесу сушіння й вносять необхідні корегування.

Потім проводять розрахунки для визначення повних матеріальних і теплових потоків у сушарці й уточнюють розміри обладнання сушильної установки. Зауважимо, що потрібно особливу увагу звертати на продуктивність газодувки та вибрати її у відповідності з нормативними матеріалами (державними або галузевими стандартами).

Таким чином, за допомогою нескладних графічних побудов порівняно просто можна розрахувати параметри процесу сушіння в реальній сушарці та підібрати необхідне обладнання (вентилятори, газодувку, калорифери, додатковий підігрівник, сушарку та ін.).

8.11 Основні схеми установок і варіанти сушіння матеріалів

Залежно від властивостей матеріалу, що висушується, масштабу виробництва та параметрів теплоносія застосовують багато різноманітних сушильних установок з різними варіантами проведення процесів конвективного сушіння. Деякі з них подані нижче.

Сушарка із проміжним підігріванням повітря. Для створення «м'яких» умов сушіння термочутливих матеріалів використовують сушарки із проміжним підігріванням повітря в сушильній камері.

Схема сушарки та зображення процесу сушіння на $I-x$ діаграмі представлені на *рис. 8.9*.

Сушарка 3 складається з декількох зон, у кожній з яких установлені додаткові підігрівники 4 й 5, що обігріваються теплоносієм з невисокою температурою (переважно водяною парою). Як й у звичайній простій сушарці, вихідне повітря підігрівається в калорифері 2 до певної температури й надходить у сушильну камеру 3, де проходить реальний процес сушіння, у якому повітря охолоджується до заданої температури t_2 .

Затим повітря підігрівається за допомогою додаткового підігрівника 4 до первісної температури t_1 і процес сушіння матеріалу триває в другій зоні в тому ж самому температурному діапазоні. Нарешті, за допомогою додаткового підігрівника 5 повітря знову підігрівається, і процес сушіння протікає в третій зоні в тому ж самому температурному інтервалі.

На $I - x$ діаграмі (див. рис. 8.9 б) процес сушіння в першій зоні зображується ламаною лінією ABC_1 , у другій зоні – ламаною лінією $C_1B_1C_2$, у третій зоні – ламаною лінією C_2B_2C .

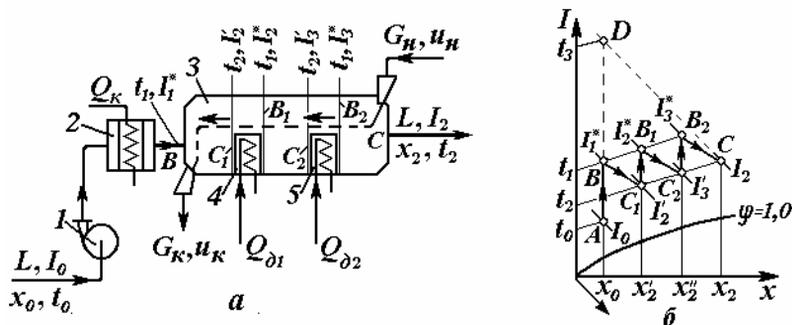


Рис. 8.9 – Схема сушарки із проміжним підігріванням повітря (а) і зображення процесу сушіння на $I - x$ діаграмі (б):

1 – газодувка; 2 – калорифер; 3 – багатозональна сушильна камера; 4, 5 – додаткові підігрівники

Пунктирною лінією $ABDC$ на $I - x$ діаграмі показано, що для сушіння без проміжного підігрівання повітря потрібно було б підігрівати повітря до температури t_3 , при цьому відповідно треба було б використати високотемпературний теплоносіє. Матеріал, що висушується, подається в сушарку прямо- або протитечією. У сушарці із протитечією подачею матеріалу висушений продукт, що відводиться, контактує з повітрям з низьким вологовмістом, що виключає конденсацію вологи при подальшому охолодженні продукту.

Сушарки такого типу забезпечують високу рівномірність сушіння матеріалу з досить високою швидкістю. Крім того, такі сушильні установки характеризуються меншими питомими витратами повітря та тепла порівняно із простими установками.

Сушарка із частковою рециркуляцією й проміжним нагріванням відпрацьованого повітря. У даній сушарці передбачене часткове використання відпрацьованого повітря шляхом змішування його з вихідним повітрям і проміжним підігріванням повітря в сушильній камері.

Схема сушарки даного типу й зображення процесу сушіння на $I - x$ діаграмі представлені на рис. 8.10.

Атмосферне повітря з параметрами x_0, t_0 подається напірним вентилятором 1 на змішування із частиною відпрацьованого повітря, що подається хвостовим вентилятором 5. Суміш потоків потім підігрівається в

калорифері 2 до температури t_1 і надходить у сушильну камеру 3, де проходить процес сушіння вологого матеріалу за звичайним варіантом простої теоретичної сушарки. Затим повітря підігрівається в додатковому підігрівнику 4 (процес C_1D) та процес теоретичного сушіння проходить за лінією DC . Частина відпрацьованого повітря відбирається хвостовим вентилятором 5 і направляєється на змішування з атмосферним повітрям, при цьому параметри суміші, що утворилася, характеризуються т. К і визначаються параметрами потоків, що змішуються.

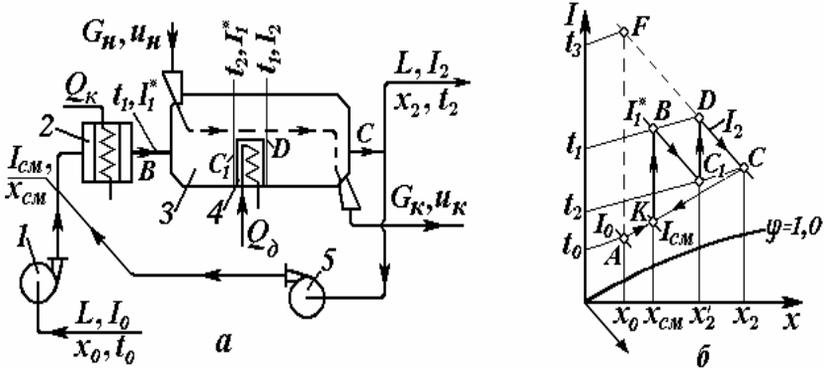


Рис. 8.10 – Сушильна установка із частковою рециркуляцією й підігріванням повітря (а), зображення процесу на $I-x$ діаграмі (б): 1, 5 – газодувка; 2 – калорифер; 3 – сушильна камера; 4 – підігрівник

Пунктирною ламаною $AFDC$ на $I-x$ діаграмі показано, що для сушіння без часткової рециркуляції й проміжного підігрівання повітря в простій сушарці потрібно було б підігрівати повітря до температури t_3 , при цьому треба було б використовувати високотемпературний теплоносій.

Отже, перевагою даної сушильної установки є більш м'які умови сушіння та більш висока швидкість сушіння в результаті прискореного руху повітря в сушильній камері. Недоліками установки є підвищена витрата електроенергії на роботу двох вентиляторів.

Сушарка із замкнутою циркуляцією газу. Даний тип сушарок використовується в тому випадку, коли неприпустиме застосування повітря для висушування матеріалу внаслідок його окислення або виділюваних пари вологі утворюють вибухонебезпечні суміші (наприклад, при сушінні виділяється пара ацетону, етилового або метилового спирту).

Як сушильний агент у таких установках звичайно використовують азот, що циркулює в замкнутому контурі.

Схема сушильної установки із замкнутою циркуляцією газу й зображення процесу сушіння на $I-x$ діаграмі подані на рис. 8.11.

Після завантаження в сушильну камеру продукту, що висушується, установка герметизується, з неї вакуум - насосом відкачують повітря й система з балонів заповнюється газом, що використовується як

сушильний агент. Потім включають у роботу газодувку, подають у калорифер тепло й проводять процес сушіння. Отримана парогазова суміш надходить у конденсатор 4, де відбувається охолодження газу й конденсація пари вологи. Краплинна волога відокремлюється в збірнику рідини 5, а газ надходить на усмоктування в газодувку 1.

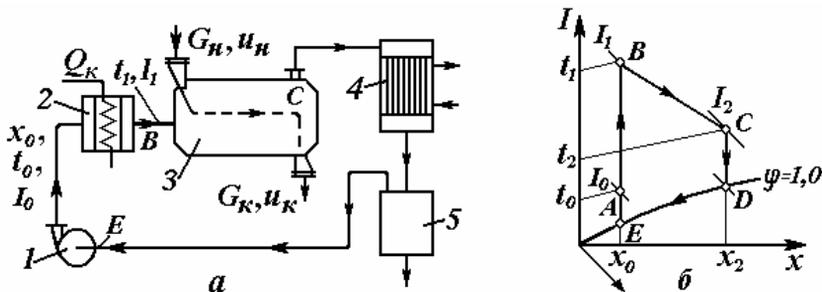


Рис. 8.11 – Сушильна установка із замкнутою циркуляцією газу (а), зображення процесу на $I-x$ діаграмі (б):

1 – газодувка; 2 – калорифер; 3 – сушильна камера; 4 – конденсатор; 5 – збірник рідини

Після закінчення сушіння припиняють підігрівання газу, після охолодження газу і конденсації вологи газ відкачують із системи в балон, систему заповнюють повітрям і вивантажують висушений продукт. Потім готують сушарку до проведення повторної операції сушіння.

На $I-x$ діаграмі (рис. 8.11 б) процес сушіння зображений робочою лінією BC , процес охолодження газу проходить по лінії CD , процес конденсації й виділення вологи зображений лінією DE .

Сушіння топковими газами. У звичайних сушильних установках, що обігріваються насиченою водяною парою, використовують пару тиском 0,5–1,0 МПа, відповідно при цьому гранична температура повітря, що нагрівається, становить 140–180°C. У той же час, з підвищенням температури повітря збільшується його вологоємність й інтенсивність випару вологи. Тому для висушування термостійких матеріалів у хімічній й іншій галузях промисловості широко застосовують сушильні установки, у яких як сушильний агент використовують топкові гази, отримані при згоранні палива та розбавлені атмосферним повітрям.

Сушіння з використанням топкових газів застосовують у тому випадку, якщо продукти згорання (домішки золи й сажі) не впливають на якість готового продукту (наприклад, при сушінні мінеральних добрив).

В результаті спалювання палива в потоці повітря відбуваються реакції горіння – окислювання компонентів палива киснем повітря, при цьому в основному утворюються пара води й двоокис вуглецю. Температуру газів й їх вологовміст визначають залежно від компонентного складу палива й коефіцієнта надлишку повітря, що подається в топку,

звичайно температура топкових газів становить 800–1300°C. Для більшості матеріалів, що висушуються, така температура занадто висока, тому топкові гази розбавляють атмосферним повітрям.

З урахуванням термостійкості матеріалу, що висушується, температура топкових газів, що поступають у сушарку становить 400–800°C, а температура газів, що відходять, звичайно дорівнює 120–170°C. Властивості топкових газів мало відрізняються від властивостей вологого повітря, тому для розрахунку сушильних установок звичайно використовують $I-x$ діаграму для повітря у високотемпературній зоні.

Схема сушильної установки й зображення процесу сушіння на $I-x$ діаграмі представлені на *рис. 8.12*.

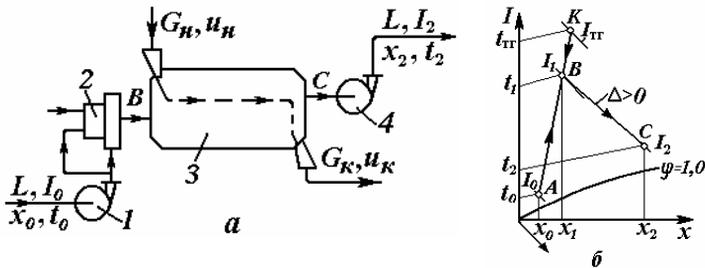


Рис. 8.12 – Схема сушильної установки з використанням топкових газів (а), зображення процесу сушки на $I-x$ діаграмі (б):

- 1 – повітродувка; 2 – топка з камерою змішування; 3 – сушильна камера; 4 – хвостовий вентилятор

Сушильна установка у своєму складі має топку 2 для спалювання палива й змішувальну камеру для розбавлення й змішування димових газів з повітрям, а також власне сушильну камеру 3.

Для одержання газової суміші з потрібною для процесу сушіння температурою топкові гази змішують у певній пропорції з атмосферним повітрям (лінія ABK на *рис. 8.12 б*). Потім суміш надходить у сушильну камеру, де відбувається процес сушіння за звичайним варіантом реальної сушарки. Питому витрату повітря й тепла на сушіння визначають так само, як для звичайної простої сушильної установки.

Позитивною стороною даної сушильної установки є повна відсутність теплообмінного обладнання, а також можливість утилізації тепла різних енерготехнологічних установок.

8.12 Кінетика процесів конвективного сушіння

Розміри сушильної камери визначають залежно від фізико-хімічних властивостей матеріалу, що висушується, параметрів процесу, умов взаємодії потоків вологого матеріалу й сушильного агента, а також тривалості (часу) сушіння. Умови розвитку процесу сушіння в часі відносяться до сфери *кінетики сушіння*.

Швидкістю сушіння називають кількість вологи, що випаровується з одиниці поверхні вологого матеріалу за одиницю часу, при цьому

$$W_c = \frac{dW}{F \cdot d\tau}, \quad (8.43)$$

де W_c – швидкість сушіння, кг вологи / (м²·с).

Сушіння являє собою досить складний термодифузійний процес, у якому тепло за допомогою теплопровідності й конвекції передається й поширюється усередині капілярно-пористого вологого матеріалу. У результаті розігріву матеріалу відбувається випарювання вологи і її дифузійно-конвективне перенесення до поверхні матеріалу, що висушується, а потім у повітряний потік. Отже, при сушінні швидкість випарювання вологи в першу чергу визначається швидкістю підведення тепла до вологого матеріалу, а власне швидкість сушіння визначається швидкістю масоперенесення пари вологи з поверхні висушуваного матеріалу в потік сушильного агента – повітря.

Як правило, лімітуючою стадією процесу сушіння є швидкість дифузійно-конвективного перенесення вологи в повітряний потік.

При проведенні процесу сушіння розрізняють три послідовно протікаючих у часі періоди: період прогрівання матеріалу, період постійної швидкості сушіння й період падаючої швидкості сушіння.

Криві процесу конвективного сушіння показані на *рис. 8.13*.

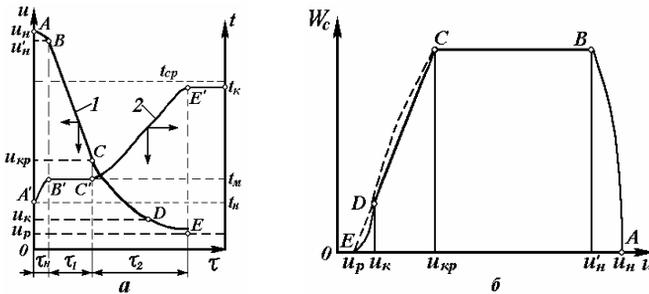


Рис. 8.13 – Криві процесу конвективного сушіння:

a – зміна вологовмісту (1) і температури (2) у процесі періодичного сушіння; *б* – залежність швидкості сушіння від вологовмісту матеріалу

На *рис. 8.13 а* (крива 1) показана зміна вологовмісту матеріалу в процесі сушіння в часі: ділянка *AB* відбиває нагрівання матеріалу, ділянка *BC* відбиває період постійної швидкості сушіння, ділянка *CDE* відбиває період падаючої швидкості сушіння. Зміна температури матеріалу у процесі сушіння (крива 2) відбита кривими: *A'B'* – крива нагрівання матеріалу від початкової температури t_n до температури мокрого термометра t_m ; ділянка *B'C'* відбиває температуру матеріалу в процесі постійної швидкості сушіння; ділянка *C'E'* відбиває зміну температури матеріалу в процесі падаючої швидкості сушіння.

На *рис. 8.13 б* подана залежність швидкості сушіння в різні періоди: крива *AB* показує процес розігрівання матеріалу; крива *BC* відбиває швидкість сушіння в першому періоді сушки, крива *CDE* відбиває зменшення швидкості сушіння в другому періоді.

Звичайно *період прогріву вологого матеріалу* займає малий проміжок часу й характеризується незначною зміною вологовмісту матеріалу, тому що при прогріванні матеріалу випарювання вологи з матеріалу відбувається з малою швидкістю.

У період *постійної швидкості сушіння* переважно відбувається видалення поверхневої вологи з матеріалу й лінійна зміна вологовмісту матеріалу в часі. Тривалість першого періоду при постійній швидкості сушіння звичайно визначають за рівнянням [3, 11, 14, 22, 63]:

$$\tau_1 = \frac{1}{W_c} (u_n - u'_{кр}), \quad (8.44)$$

де W_c – швидкість сушіння матеріалу в першому періоді, кг вологи/(м²·с); $u_n, u'_{кр}$ – початковий і критичний вологовміст матеріалу в розрахунку на суху речовину.

В період *падаючої швидкості сушіння* відбувається видалення вологи із глибинних шарів, при цьому вологовміст матеріалу асимптотично наближається до рівноважного значення. Тривалість періоду падаючої швидкості сушіння визначають за залежністю

$$\tau_2 = \frac{(u'_{кр} - u_p)}{W_c} \ln \frac{(u'_{кр} - u_p)}{(u_k - u_p)}, \quad (8.45)$$

де $u'_{кр}, u_p, u_k$ – критичний, рівноважний і кінцевий вологовміст висушеного матеріалу відповідно

Загальна тривалість процесу сушіння дорівнює

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{1}{W_c} [(u_n - u_{кр}) + u_{кр} \ln \frac{u'_{кр}}{u_k}]. \quad (8.46)$$

Теоретична залежність (8.46) є наближеною, оскільки вона не враховує величину рівноважного вологовмісту матеріалу внаслідок її малого значення. Практичний час сушіння приблизно в 1,5 – 2 рази вищий від теоретично розрахованого за формулою (8.46).

Відповідно до основного кінетичного закону, швидкість сушіння прямо пропорційна рушійній силі процесу й обернено пропорційна дифузійному опору, при цьому

$$W_c = \Delta_c / R_d, \quad (8.47)$$

де Δ_c – середня рушійна сила процесу сушіння; R_d – дифузійний опір матеріалу.

На основі співвідношень (8.43) і (8.47) отримали залежність коефіцієнта швидкості сушіння в такому вигляді

$$\beta_c = \frac{dW}{\Delta_c \cdot F \cdot d\tau}, \quad (8.48)$$

де β_c – коефіцієнт швидкості сушіння – коефіцієнт масовіддачі, віднесений до одиниці рушійної сили процесу сушіння, до одиниці поверхні матеріалу й до одиниці часу.

Швидкість сушіння значною мірою визначається величиною *рушійної сили* процесу.

В процесі сушіння нагрітий вологий матеріал контактує з потоком нагрітого повітря, при цьому пари вологи з матеріалу дифундують до поверхневого шару, переходять у потік повітря й насичують його вологою. Дифузія пари вологи з матеріалу відбувається в тому випадку, якщо пружність пари вологи в матеріалі (тиск насиченої пари) буде більшою пружності пари вологи в повітрі.

Як зазначено вище (див. розділ 8.3), тиск пари у вологому матеріалі й тиск насиченої пари вологи в повітрі залежать від температури матеріалу, температури й вологовмісту повітря, тому локальна рушійна сила процесу сушіння може бути виражена декількома способами:

- через пружність пари вологи у вологому матеріалі й у сушильному агенті (при однаковій їх температурі);
- через різницю вологовмістів повітря, що взаємодіє з вологим матеріалом, і насиченого вологою повітря при їх однаковій температурі з матеріалом;
- через потенціал сушіння - різницю температур сухого й мокрого термометрів для повітря й матеріалу відповідно.

Розглядаючи конвективне сушіння як масообмінний процес, звичайно середню рушійну силу процесу визначають за середньою логарифмічною залежністю з врахуванням більшої й меншої локальної різниці вологовмістів у межах сушильної камери, при цьому

$$\Delta x_c = \frac{\Delta x_{\delta} - \Delta x_m}{\ln[\Delta x_{\delta}/\Delta x_m]}, \quad (8.49)$$

де Δx_{δ} – більша різниця вологовмістів насиченого повітря (у шарі матеріалу) і повітря в ядрі потоку, $\Delta x_{\delta} = x_{нас1} - x_f$; Δx_m – менша різниця вологовмістів повітря, $\Delta x_m = x_{нас2} - x_2$.

Якщо як рушійну силу використати різницю парціальних тисків водяної пари у вологому матеріалі й у повітряному потоці, то середню рушійну силу визначають за аналогічною формулою з відповідною заміною вологовмістів на пружність пари вологи.

Розглядаючи сушіння як термодифузійний процес, середню рушійну силу процесу звичайно визначають через значення локального потенціалу сушіння, при цьому

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_n - \Delta t_k}{\ln(\Delta t_n/\Delta t_k)} = \frac{(t_1 - t_{m1}) - (t_2 - t_{m2})}{\ln[(t_1 - t_{m1})/(t_2 - t_{m2})]}, \quad (8.50)$$

де t_1, t_2 – температури повітря на вході й виході сушарки відповідно; t_{m1}, t_{m2} – температури мокрого термометра для матеріалу на вході й виході сушарки.

Коефіцієнт масовіддачі від поверхні вологого матеріалу в потік повітря розраховують, використовуючи критеріальні рівняння вигляду

$$Nu_{\delta} = CRe^n Pr_{\delta}^m, \quad (8.51)$$

де Nu_{δ} – дифузійний критерій Нуссельта, $Nu_{\delta} = \beta_F d_{\delta} / D_{\delta}$; β_F – поверхневий коефіцієнт масовіддачі, м/с; D_{δ} – коефіцієнт дифузії пари вологи в повітрі; d_{δ} – еквівалентний діаметр каналів (часток) для матеріалу, що висушується; Re – критерій Рейнольдса,

$Re = wd/\nu$; Pr_δ – дифузійний критерій Прандтля для пари вологи, $Pr_\delta = \nu/D_6$; ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря.

За відомим або розрахованим значенням числа Nu_δ визначають величину поверхневого коефіцієнта масовіддачі, при цьому

$$\beta_F = \frac{Nu_\delta \cdot D_6}{d_j} \quad (8.52)$$

У літературі [66, с. 166] наведені критеріальні рівняння для різних типів сушарок. Наприклад, для сушіння дисперсних матеріалів у конвективних сушарках для широкого діапазону чисел Рейнольдса (у межах 0-70000) рекомендовано використовувати критеріальне рівняння [67]

$$Nu_\delta = 2 + 0,51 Re^{0,52} Pr_\delta^{0,33} \quad (8.53)$$

Такого ж вигляду критеріальне рівняння використовують для розрахунку коефіцієнтів тепловіддачі, оскільки існує певна аналогія між процесами конвективного тепло- і масообміну й для інженерних розрахунків в інтервалі помірних температур приймають $Nu_\delta \approx Nu$.

Масову швидкість випарювання вологи з поверхні вологого матеріалу в конвективних сушарках у перший період сушіння рекомендують [11, с. 427] розраховувати за формулою

$$W_c = 0,04075 w^{0,8} \Delta p, \quad (8.54)$$

де W – швидкість випарювання вологи, кг/(м² год); w – швидкість повітря над матеріалом, м/с; Δp – різниця тисків водяної пари на поверхні вологого матеріалу й у повітрі, що проходить над матеріалом, мм рт. ст.

При сушінні вологих матеріалів досить проблематично визначити поверхню часток матеріалу, що беруть участь у процесі. Тому більш зручно в розрахунках використовувати об'ємні коефіцієнти тепловіддачі та масовіддачі, пов'язані з поверхневими коефіцієнтами наступними співвідношеннями

$$\alpha_V = \alpha_F (F/V_\kappa), \quad \beta_V = \beta_F (F/V_\kappa), \quad (8.55)$$

де α_F, β_F – поверхневі коефіцієнти тепловіддачі й масовіддачі відповідно; α_V, β_V – об'ємні коефіцієнти тепловіддачі й масовіддачі відповідно; V_κ – об'єм сушильної камери.

Об'єм сушильного простору сушильної камери звичайно повинен урахувувати об'єм, необхідний для прогрівання вологого матеріалу до температури сушіння, а також об'єм, необхідний для проведення власне сушіння - процесу випарювання вологи.

Об'єм простору для прогрівання вологого матеріалу обчислюють за модифікованим рівнянням теплопередачі, при цьому

$$V_n = Q_n / k_V \Delta t_{cp}, \quad (8.56)$$

де Q_n – витрата тепла на нагрівання матеріалу до температури сушіння; Δt_{cp} – середня різниця температур при сушінні; k_V – об'ємний коефіцієнт теплопередачі при сушінні, що чисельно дорівнює об'ємному коефіцієнту тепловіддачі, Вт/(м³ К).

Об'єм сушильної камери, потрібний для проведення процесу випарювання вологи з вологого матеріалу, визначають за рівнянням

$$V_c = W / \beta_V \Delta x_{cp}, \quad (8.57)$$

де β_V – об'ємний коефіцієнт масопередачі для процесу сушіння, чисельно дорівнює об'ємному коефіцієнту масовіддачі, кг вл/ [кг м³ с (е.д.с.)]; Δx_{cp} – середня рушійна сила, виражена через вміст вологи в повітрі, кг/м³.

Об'ємний коефіцієнт масопередачі при сушінні в барабанних сушарках визначають за емпіричною формулою [63]:

$$\beta_V = 0,0162(w\rho_g)^{0,9} n^{0,7} \gamma^{0,54} P_0 / [c_g \rho_g (P - p)], \quad (8.58)$$

де w – швидкість повітря в сушарці; ρ_g – середня густина повітря; c_g – теплоємність повітря; n – частота обертання барабана, $n = 1,5-5,0$ о/м; γ – коефіцієнт заповнення барабана матеріалом, що висушується, $\gamma = 0,1-0,25$; P_0, p – тиск повітря в барабані й середній тиск водяної пари у сушарці відповідно, кПа.

Загальний об'єм сушильної камери дорівнює

$$V_k = V_n + V_c. \quad (8.59)$$

Часто при визначенні розмірів сушильних камер використовують експериментальні дані з сушіння матеріалів у різних сушарках, при цьому як величину, що характеризує інтенсивність сушіння, застосовують об'ємну напругу камери щодо випарованої вологи [3, 10].

У цьому випадку об'єм сушильної камери розраховують за формулою

$$V_c = 3600W / A_v, \quad (8.60)$$

де W – кількість вологи, що видаляється при сушінні, кг/с; A_v – величина об'ємної напруги сушарки щодо вологи з урахуванням властивостей матеріалу кг/(м³ год).

Експериментальні дані сушіння деяких матеріалів подані в *табл. 8.1*.

Таблиця 8.1 – Експериментальні дані щодо сушіння деяких матеріалів у конвективних сушарках

Матеріал, що висушується	Розмір часток, мм	Вологість матеріалу, % мас.		Температура, °С		Напруга за вологою, A_v кг/(м ³ год)	Тип сушарки
		u_n	u_k	t_1	t_2		
Вапняк	0 – 20	8 – 10	0,5	800	120	30 – 40	СБ
Руда марганцева	2,5	15,0	2,0	120	60	12	
Амофос	1 – 4	8 – 12	1,5	350	110	15 – 20	
Діамофос	1 – 4	3 – 4	1,0	200	90	8 – 10	
Суперфосфат	1 – 4	14- 18	2,5 - 3	550	120	60 – 80	
Вугілля буре	1 – 10	30	10-15	430	150	40 – 65	
Льменіт	0 – 0,3	3,7	0,03	300	130	100 – 160	СКШ
Барію карбонат	–	45	1,0	380	100	70	
Сульфат заліза	0,25-1,0	48,5	19,2	400	125	412	
Сульфат амонію	0,25-0,8	4	0,2	150	70	48 – 60	
Хлорид калію	0,6 – 1,0	16	0,15	700	120	900	

Примітка. СБ – сушарка барабанна; СКШ – сушарка киплячого шару

8.13. Основні типи й конструкції сушарок

Класифікаційні ознаки сушарок. Внаслідок розмаїтості видів і властивостей матеріалів, що висушуються, масштабів виробництва, використання різних теплоносіїв, а також типів і конструкцій сушильного обладнання прийнято класифікувати основні типи сушильних установок і сушарок за наступними ознаками [66, с. 179]:

- за організаційно-технічною структурою (режимом роботи): сушарки періодичної й безперервної дії;

- за способом сушіння (підведенням теплової енергії): контактні, конвективні, радіаційні, з нагріванням струмами високої частоти та ін.;
- за видом матеріалу, що висушується: за тонко- і крупнодисперсних продуктів, грудкових матеріалів, для розчинів, суспензій і паст, для стрічкових і листових матеріалів, для великих штучних виробів та ін.;
- за природою й властивостями використовуваного теплоносія: повітряні, обігрівані насиченою або перегрітою водяною парою; на димових (топкових) або інертних газах; на електричному обігріві та ін.;
- за способом видалення вологи із висушуваного матеріалу: з повітрям, що відходить, з димовими або інертними газами, з хімічним поглинанням вологи;
- за тиском у робочому просторі сушарки: під надлишковим тиском, атмосферні та вакуумні;
- за напрямком руху матеріалу та теплоносія: прямо- та протитечійні, з перехресною течією потоків, реверсивні;
- за кратністю використання теплоносія: однократне; багатократне; із частковою та повною рециркуляцією;
- за гідродинамічним режимом взаємодії матеріалу з теплоносієм: з нерухомим шаром матеріалу або з шаром матеріалу, що рухається; з шаром матеріалу, що перемішується; зі зваженим (киплячим) шаром; пневмотранспортні; аерофонтанні; з розпиленням матеріалу у потоці теплоносія;
- за конструктивними ознаками: камерні, тунельні, шахтні, стрічкові, трубчасті, барабанні, вальцові та ін.

Існують також більш деталізовані класифікаційні ознаки, викладені в спеціалізованій літературі [69, 70].

Через обмеженість об'єму даної книги розглянемо найпоширеніші типи та конструкції сушарок.

8.13.1 Контактні сушарки

Контактні сушарки знайшли поширення в малотоннажних виробництвах хімічних реактивів і фармацевтичних продуктів для висушування мілкодисперсних порошків та паст. У контактних сушарках як теплоносії найчастіше використовують насичену водяну пару або гарячу воду, рідше застосовують електрообігрівання.

Вакуум-сушильна шафа. Сушарка працює в періодичному режимі і являє собою шафу циліндричної або прямокутної форми та закривається герметично (див. рис. 8.14).

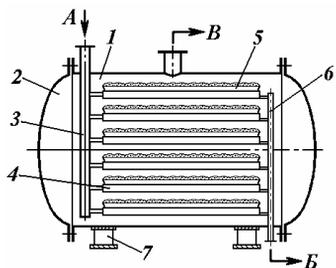


Рис. 8.14 – Вакуум-сушильна шафа:

- 1 – корпус; 2 – кришка; 3 – паровий колектор;
 - 4 – нагрівні плити; 5 – полиці з матеріалом;
 - 6 – колектор для відведення конденсату; 7 – опора;
- Потоки: А – гріюча пара; Б – конденсат; В – пароповітряна суміш

В корпусі сушарки 1 на опорній конструкції встановлені порожнисті нагрівальні плити 4, усередину яких

через колектори підводять і відводять теплоносії. Полиці 5 з висушуваним матеріалом розміщують на нагрівні плити, на полицях перебуває вологий матеріал з висотою шару 20 – 40 мм. Після завантаження матеріалу шафу герметично закривають і за допомогою вакуум-насоса створюють у сушарці розрідження.

Для зниження втрат теплоти корпус і кришку вакуум-сушильної шафи теплоізолюють. При подачі теплоносія в плити матеріал, що висушується, на полицях нагрівається й з нього випаровується волога. Для зниження температури сушіння процес проводять під вакуумом, пари вологи відводять у конденсатор. При необхідності в процесі сушіння шар матеріалу, що висушується, періодично перемішують.

Сушіння матеріалу у вакуум-сушильній шафі триває декілька годин, після закінчення процесу матеріал охолоджують і вивантажують із сушарки, потім процес сушіння знову повторюють.

Перевагою вакуумних сушарок є можливість сушіння матеріалів при невисоких температурах, менша витрата тепла, можливість уловлювання пари цінних компонентів (наприклад, пари спиртів та органічних рідин), кращі санітарні та безпечні умови роботи обслуговуючого персоналу. Недоліками таких сушарок є низька продуктивність, необхідність застосування ручної праці, більші витрати часу на сушіння, завантаження й вивантаження матеріалу.

Гребкові вакуум-сушарки. У гребкових вакуум-сушарках процес сушіння проходить під вакуумом при перемішуванні матеріалу за допомогою гребків (рис. 8.15).

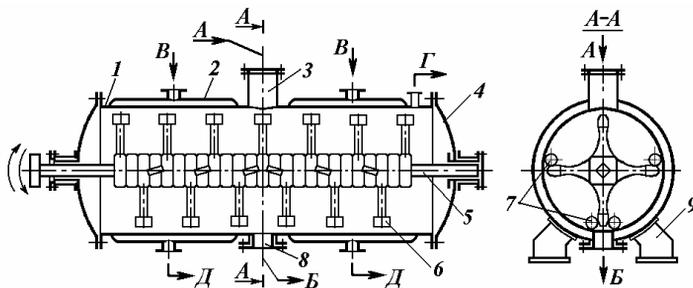


Рис. 8.15 – Гребкова вакуум-сушарка:

1 – корпус; 2 – парова сорочка; 3 – люк завантажувальний; 4 – кришка; 5 – вал; 6 – гребки; 7 – труби-качалки; 8 – люк для вивантаження; 9 – опора;

Потоки: А – вологий матеріал; Б – висушений матеріал; В – пара насичена; Г – пара вологи; Д – конденсат водяної пари

Сушарка має нерухомий циліндричний корпус, постачений паровою сорочкою, зовні сорочка покрита шаром теплоізоляції. У центрі сушарки встановлений вал із гребками, поверненими під кутом відносно осі вала, вал приводиться до обертання від електродвигуна через черв'ячну передачу й обертається із частотою 5-8 об/хв, передбачена можливість

автоматичного перемикання напрямку обертання вала. При обертанні вала в одну сторону матеріал переміщається від периферії до центра, при обертанні в іншу сторону – у зворотному напрямку, що поліпшує процес сушіння, полегшує завантаження й вивантаження матеріалу. Для руйнування грудок матеріалу, що висушується, усередині камери поміщають довгі труби, що вільно перекочуються по внутрішній поверхні корпусу.

Після подачі теплоносія в сорочку й прогрівання сушарки включають мішалку, через завантажувальний люк завантажують вологий матеріал, а потім герметизують сушарку. Затим включають у роботу вакуум-насос, створюють у сушарці необхідне розрідження й подають у сорочку гріючу пару потрібного тиску (до 0,5 МПа). Після цього починається процес сушіння, що проходить із інтенсивністю 6–8 кг вологи/год на 1 м³ простору сушильної камери. Під час сушіння відбирають пробу матеріалу, що висушується, після закінчення сушіння припиняють подачу теплоносія в сорочку, прохолоджують продукт, скидають вакуум і при працюючій мішалці вивантажують продукт через розвантажувальний люк. Після закінчення вивантаження зупиняють мішалку й проводять підготовчі роботи для виконання повторної операції сушіння.

Сушарки даного типу придатні для висушування матеріалів підвищеної хімічної чистоти, чутливих до високих температур, а також для сушіння токсичних і вибухонебезпечних речовин.

Вальцові сушарки. Вальцові сушарки призначені для сушіння пастоподібних матеріалів з одночасним формуванням висушеного матеріалу у формі таблеток і гранул певної форми. Одержали поширення одно- та двовальцові атмосферні й вакуумні сушарки.

Схема вальцово-стрічкової сушарки подана на *рис. 8.16*.

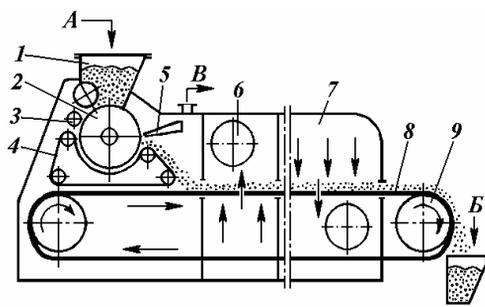


Рис. 8.16 – Вальцово-стрічкова сушарка:

- 1 – бункер завантажувальний;
 - 2 – формуючий барабан; 3 – притискний валик; 4 – притискна стрічка;
 - 5 – гребінчастий ніж; 6 – вентилятор;
 - 7 – корпус камерної стрічкової сушарки;
 - 8 – стрічка транспортерна;
 - 9 – ролик ведучий;
- Потоки: А – вологий матеріал; В – висушений продукт; В – пароповітряна суміш

У корпусі 1 розміщений горизонтально пустотілий барабан 2, бічна поверхня якого має кільцеві канавки шириною 6–12 мм. Барабан приводиться до обертання за допомогою електродвигуна й редуктора та повільно обертається із частотою 2–5 об/хв, частоту обертання можна регулювати. Гріюча пара під тиском 0,2–0,9 МПа надходить через порожнисту цапфу усередину барабана й обігріває його зовнішню поверхню, забезпечуючи її температуру 120–175°C.

Паста, що висушується, подається з бункера та упресовується в канавки за допомогою притискних валиків, сушіння таблеток відбувається на гарячій поверхні барабана, при цьому притискна стрічка усуває випадання таблеток у процесі сушіння, а також транспортує висушений матеріал у бункер. Пари вологи разом з повітрям відсмоктуються вентилятором і відводяться в конденсатор.

Двовальцові атмосферні й вакуумні сушарки призначені для висушування суспензій, паст і формованих матеріалів.

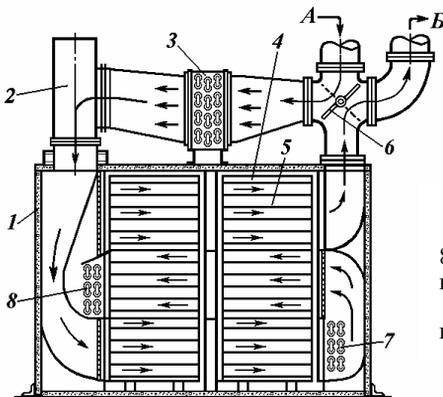
Усередині корпусу встановлені два валки, що повільно обертаються назустріч один одному, проміжок між валками регулюється. Паста завантажуються зверху й затягується в простір між валками у формі стрічки, сушіння пасту відбувається в результаті контакту її з нагрітою поверхнею валків. Вологовиділення в атмосферних сушарках становить 10–15 кг/(м² год), у вакуумних сушарках до 20–30 кг/(м² год). Висушений матеріал знімається ножами, розташованими знизу уздовж утворюючої поверхні кожного валка, матеріал транспортується шнековим механізмом у бункер.

Вакуумні двовальцові сушарки влаштовані подібним чином і працюють при розрідженні не нижче 66 кПа, застосування вакууму знижує температуру сушіння термочутливих паст.

8.13.2 Конвективні сушарки

У великотоннажних виробництвах широко використовують конвективні сушарки періодичної й переважно безперервної дії, у яких вологий матеріал, що висушується, примусово обдувається потоком гарячих газів (повітря, димових або інертних), які одночасно є й теплоносієм і транспортним засобом для відведення пари вологи, що видаляється.

Камерні сушарки. Для сушіння дисперсних матеріалів у малотоннажних виробництвах застосовують камерні сушарки із частковою рециркуляцією й проміжним підігріванням повітря (рис. 8.17).



Сушарка являє собою прямокутну теплоізольовану камеру 1, внутрішній простір якої розділений на секції, у кожній секції встановлені додаткові підігрівники-калорифери 7 й 8.

Рис. 8.17 – Камерна сушарка:

1 – корпус сушарки; 2 – вентилятор; 3, 7, 8 – калорифери; 4 – вагонетки; 5 – полиці з вологим матеріалом; 6 – шибер;

Потоки: А – повітря свіже; Б – повітря відпрацьоване

Вологий матеріал, що висушується, розміщують на полицях 5, що встановлені у вагонетку 4, вагонетки вкочують у сушильну камеру, а

затим сушарку герметизують. Потім включають вентилятор 2, підігрівають у калорифері 3 повітря й подають його в секції сушильної камери. Після проведення сушіння в першій секції повітря підігрівається в додатковому підігрівнику 7, а затим повітря надходить у другу секцію й процес повторюється. На виході із сушарки частина відпрацьованого повітря повертається на рециркуляцію за допомогою шибера 6.

Таким чином, у даній сушарці реалізований процес із частковою рециркуляцією відпрацьованого повітря й дворазовим його підігріванням, що забезпечує м'які умови сушіння.

Тривалість сушіння складає декілька змін залежно від властивостей матеріалу, що висушується, і від температурного режиму, продуктивність сушарки за вологою, що видаляється, дорівнює 13–20 кг/год.

Недоліками такої сушарки є трудомісткість операцій завантаження й вивантаження матеріалу й низька інтенсивність сушіння.

Удосконаленим варіантом камерних сушарок є *тунельна багато зональна сушарка* (рис. 8.18), у якій висушуваний матеріал у формі великих штучних виробів (наприклад, керамічних) знаходиться у візках (вагонетках). Вагонетки повільно переміщуються в зонах сушильної камери, виконаної у вигляді довгого коридору – тунелю довжиною 20 – 60 м і шириною 2 – 6 м. Швидкість руху газів у камерах сушарки становить 2 – 3 м/с. За режимом роботи тунельні сушарки відносяться до обладнання напівбезперервної дії.

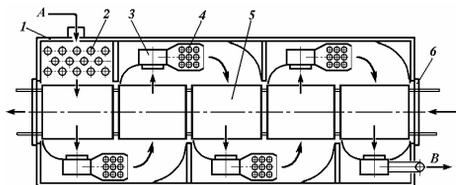


Рис. 8.18 – Тунельна багато-зональна сушарка (вид зверху):

1 – корпус; 2 – калорифер; 3 – вентилятор; 4 – калорифер додатковий; 5 – вагонетка; 6 – двері розсувні;

Потоки: А – повітря свіже; Б – повітря відпрацьоване

Сушильний агент за допомогою газодувки примусово нагнітається в зони сушарки й рухається уздовж камер прямо-, протитечією або збоку до матеріалу, що висушується, при цьому є можливість проводити процес сушіння із частковим підігріванням повітря (газу) у секціях.

Тунельні сушарки також можуть обігріватися топковими газами.

Вентилятори й калорифери звичайно встановлюють збоку або знизу під тунелем. Переміщення вагонеток відбувається за допомогою троса й механічної лебідки, швидкість переміщення залежить від температурного режиму й тривалості процесу сушіння.

Стрічкові сушарки. Для сушіння великошматкових, волокнистих і пастоподібних матеріалів застосовують стрічкові сушарки (рис. 8.19), у яких у корпусі сушарки матеріал рівномірним шаром товщиною до 50 мм розміщений на стрічковому транспортері, повільно переміщуваному від завантажувального пристрою до розвантажувального бункера.

У багатострічкових (багатоюрусних) сушарках транспортерні стрічки розташовуються одна над іншою і переміщуються в протилежних напрям-

ках. Сушильний агент звичайно подають протитечією до висушуваного матеріалу, під час пересипання матеріалу з однієї стрічки на іншу відбувається його розпушення, що сприяє інтенсифікації процесу сушіння.

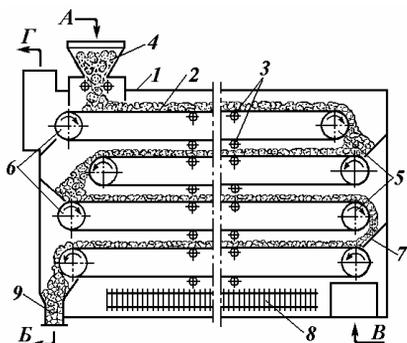


Рис. 8.19 – Багатострічкова сушарка:

1 – корпус сушарки; 2 – нескінченна стрічка-транспортер; 3 – опорні ролики; 4 – бункер завантажувальний; 5 – барабан ведучий; 6 – барабан ведений; 7 – стінка розділова; 8 – парові калорифери; 9 – бункер вивантажувальний;

Потоки: А – вологий матеріал; Б – висушений матеріал; В – повітря свіже; Г – повітря відпрацьоване

Стрічкові сушарки можуть бути багатозонними з регульованим температурним режимом сушіння у зонах.

Шахтні сушарки. Для сушіння сипких зернистих або гранульованих матеріалів широко використовують шахтні сушарки, що являють собою вертикальні камери (шахти) висотою 20 – 60 м, у яких висушуваний матеріал пересипається з полиці на полицю або рухається у насадці суцільним шаром зверху вниз назустріч потоку сушильного агента.

Звичайно в сушарках такого типу висушують матеріали, що містять переважно поверхневу вологу. Сушильний агент рухається в сушарці зі швидкістю 0,2 – 0,5 м/с, при цьому вологовидалення становить 20 – 30 кг/(м³ год). Як сушильний агент використовують нагріте повітря (для термочутливих матеріалів) або топкові гази (для висушування солей, руд та ін.). Залежно від властивостей матеріалу сушіння в шахтних сушарках триває від декількох хвилин до декількох годин.

Барабанні сушарки. Широкого поширення в хімічній промисловості в багатотонажних виробництвах мінеральних солей і добрив набули барабанні сушарки завдяки універсальності, надійності в роботі й досить високій їхній ефективності.

Будова барабанної сушарки наведена на *рис. 8.20*.

Сушарка являє собою циліндричний барабан діаметром від 0,4 до 3,8 м і довжиною від 3 до 27 м, з відношенням $L:D = 4 - 8$. На барабан надіти бандажі й зубчаста вінцева шестірня, бандажі опираються на циліндричні ролики опорної й упорно-опорної станцій. За допомогою зубчастої вінцевої шестірні здійснюється обертання барабана від електродвигуна через редуктор, частота обертання барабана становить 0,5 – 5 об/хв. Барабан установлений на опорні ролики з нахилом до горизонту під кутом 1,5–3° убік розвантаження висушеного матеріалу.

На обох протилежних кінцях барабана змонтовані відповідно завантажувальна й розвантажувальна камери, ущільнені за допомогою спеці-

альних ущільнень (наприклад, сальникових або лабіринтних) для зменшення підсмоктування атмосферного повітря.

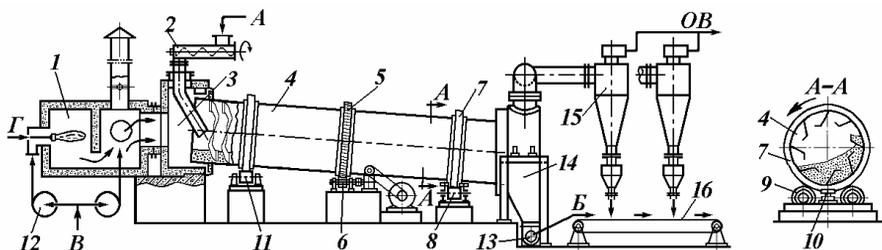


Рис. 8.20 – Сушильна установка з барабанною сушаркою:

1 – топка; 2 – живильник; 3 – камера завантажувальна; 4 – барабан; 5 – вінець зубчастий; 6 – станція приводна; 7 – бандаж опорний; 8 – станція упорно-опорна; 9 – ролик опорний; 10 – ролик упорний; 11 – станція опорна; 12 – вентилятори; 13 – шнек транс портний; 14 – камера вивантажувальна; 15 – пилоочисна установка; 16 – транспортер;

Потоки: *A* – вологий матеріал; *B* – висушений продукт; *B* – повітря атмосферне; *Г* – паливо; *OB* – відпрацьоване повітря

Через завантажувальну камеру 3 подають вологий матеріал, що висушується, та підводять гарячий теплоносій, через розвантажувальну камеру 14 відводиться відпрацьований теплоносій і вивантажують висушений готовий продукт.

Внутрішній об'єм барабана заповнений насадками різної форми (гвинтовою, лопатевою, підйомно-лопатевою, секторною та ін.), вибір типу насадки залежить від властивостей матеріалу, що висушується.

Під час обертання барабана за допомогою насадки матеріал, що завантажується, піднімається на певну висоту й потім зсипається вниз у потік нагрітого газу. Степінь заповнення барабана висушуваним матеріалом становить 10 – 25 %. Газ рухається в сушарці зі швидкістю 1,0 – 4 м/с залежно від розмірів й густини частинок, при цьому відбувається конвективне сушіння матеріалу. Як теплоносій використовують нагріте у калорифері до температури 100–130°C атмосферне повітря (при сушінні хімічно чистої продукції) або топкові гази з температурою 250–500°C (при сушінні мінеральних добрив, солей і продуктів, що допускають незначні забруднення і використання підвищених температур). Відпрацьований газ відводиться із сушарки в пилоуловлюючу систему.

Для зниження теплових втрат зовнішню поверхню барабана теплоізуюють (футерують або покривають шаром вогнетривкої цегли).

Розрахунок об'єму сушильної камери барабанної сушарки проводять за формулою (8.60), враховуючи об'ємне навантаження за вологою, що випаровується, та властивості висушуваних матеріалу.

Недоліками барабанних сушарок є порівняно низьке вологовидалення з одиниці об'єму барабана, громіздкість, висока металоємність, підвищена витрата теплової енергії з відпрацьованими газами [63, 67, 70].

Сушарки з киплячим (псевдозрідженим) шаром висушуваного продукту поширено застосовують у хімічній та інших подібних галузях промисловості завдяки високій інтенсивності процесу сушіння матеріалів з різними властивостями [65–67, 69].

У сушарках киплячого шару (СКШ) висушують не тільки дисперсні матеріали з розміром часток 0,2 - 10 мм, але й пасти, суспензії, розчини та розплави.

Сушарки КШ класифікують за декількома основними ознаками:

- за гідродинамічним режимом роботи: з киплячим, зваженим, вихровим і фонтануючим шаром;
- за конфігурацією сушильної камери: циліндричні, циліндроконічні, прямокутні;
- за числом сушильних камер (зон): однокамерні (однозонні), багатоканерні (багатозонні);
- за розташуванням камер: горизонтальні, вертикальні, горизонтально-секціоновані, вертикально-секціоновані;
- за кратністю використання теплоносія: з одноразовим і багаторазовим використанням теплоносія.

В основу роботи сушарок киплячого шару покладений принцип протичайної стислої взаємодії дисперсної твердої фази з висхідним потоком нагрітого теплоносія. При такій взаємодії частки розділені між собою шаром газу, швидко нагріваються до температури теплоносія, і при цьому відбувається інтенсивне випаровування вологи як поверхневої, так і внутрішньої. Інтенсивність випаровування вологи в сушарках КШ на порядок вища, ніж у сушарках інших типів. Залежно від властивостей матеріалу, що висушується, кінцевої вологості й гранулометричного складу готового продукту, гідродинамічного й теплового режиму сушіння застосовують різні типи й конструкції сушарок КШ.

Принципова будова сушарок КШ подана на рис. 8.21.

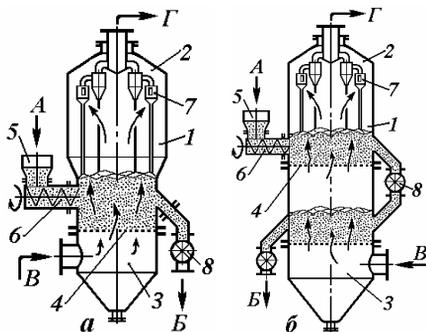


Рис. 8.21 – Циліндричні сушарки з киплячим шаром (СКШ):

а – однозонна циліндроконічна; *б* – двозонна циліндрична;

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – камера газорозподільна; 4 – решітка газорозподільна; 5 – бункер; 6 – живильник; 7 – система пило-уловлювальна; 8 – дозатор секторний;

Потоки: *A* – вологий матеріал; *B* – продукт; *B* – гази нагріті; *Г* – гази відпрацьовані

Сушарка складається з корпусу циліндричної або прямокутної форми, у нижній частині якого укріплена газорозподільна решітка й короб для подачі теплоносія - нагрітого газу.

У верхній частині корпусу змонтований пилоуловлюючий пристрій – циклон, апарат закритий кришкою. У середній частині корпусу змонтований пристрій 6 для завантаження вологого матеріалу і пристрій для вивантаження готового продукту.

В деяких сушарках КШ можна одночасно проводити декілька сполучених процесів (наприклад, сушіння, гранулювання та капсулювання – нанесення водостійкого покриття або сушіння й одержання багаточарового складного добрива).

У сушарках КШ можна висушувати розчини на шарі часток інертного зернистого матеріалу з наступним стиранням шару й одержанням мілкодисперсних порошків (наприклад, анілінових барвників).

Вібросушарки. З метою зниження витрати сушильного агента при одночасному збереженні позитивних якостей псевдозрідженого шару розроблені різноманітні конструкції вібросушарок (див. *рис. 8.22*).

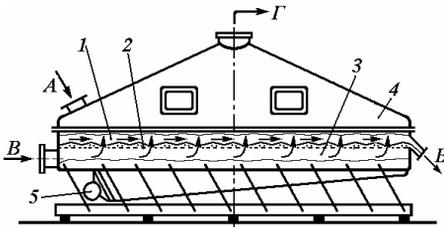


Рис. 8.22 – Вібросушарка з киплячим шаром матеріалу:

- 1 – корпус сушильної камери;
- 2 – решітка; 3 – газорозподільна камера;
- 4 – кришка; 5 – вібропривід;
- А – вологий матеріал; Б – продукт;
- В – повітря нагріте; Г – повітря відпрацьоване

Звичайно у вібраційних сушарках теплоносії подають під газорозподільну решітку в такій кількості, щоб забезпечити переведення дисперсного матеріалу у зважений (псевдозріджений) стан при невеликих порізностях ($0,48 < \epsilon < 0,52$). Потрібний для висушування стан зваженого шару досягається за рахунок накладення вібрацій безпосередньо на підтримуючу шар решітку або на корпус сушарки в цілому. Частота й амплітуда вібрацій підбираються індивідуально з урахуванням властивостей і висоти шару висушуваного матеріалу. Звичайно висота віброкиплячого шару варіюється в інтервалі 20 – 50 мм, амплітуда становить 0,5 – 3 мм при частоті 10 – 60 Гц. Хоча питоме навантаження щодо вологи у таких сушарках невелике, їх застосовують для сушіння волокнистих матеріалів та таких матеріалів, що можуть утворювати грудки.

Аерофонтанні сушарки (див. *рис. 8.23*) являють собою комбіновані апарати, у яких на різних ділянках апарата використовують активні гідродинамічні режими взаємодії потоків гарячого теплоносія й дисперсних часток. Звичайно в нижній конічній секції апарата створюють гідродинамічний режим, у якому локальна швидкість газового потоку перевищує швидкість витання часток і на цій ділянці утворюється фонтан: частки матеріалу, що висушується, захоплюються потоком газу, виносяться у центральну верхню зону, тут відкидаються в периферійну кільцеву зону і рухаються вниз. У верхній зоні апарата швидкість газу менша швидкості витання часток, тому під дією сили ваги частки осідають і

переміщуються щільним шаром у режимі повзучого руху в нижню кінчну частину апарата.

Таким чином, в аерофонтанному апараті виникає тороїдальна циркуляція часток: у центрі апарата частки швидко рухаються знизу нагору, а на периферії повільно сповзають зверху вниз.

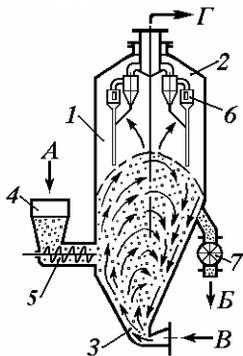
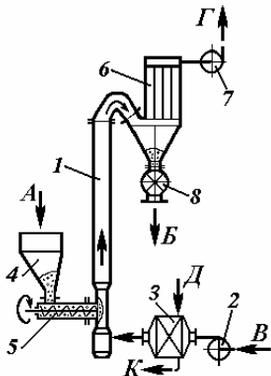


Рис. 8.23 – Сушарка аерофонтанна з вихровим шаром:

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – днище конічне; 4 – бункер; 5 – шнек; 6 – пиловловлювач; 7 – дозатор;
Потоки: А – вологий матеріал; Б – продукт; В – газів нагріти; Г – газів відпрацьованих

Швидкість циркуляції залежить від швидкості газу й від об'єму циркулюючого шару часток, час сушіння визначається температурним режимом і швидкістю циркуляції. При такій циркуляції теплообмін між частками й газом відбувається не тільки конвективним, але й контактним способами, що помітно інтенсифікує процес сушіння. Висушений продукт відводиться із сушарки через переливний пристрій (для грубозернистих часток) або виноситься потоком газу в режимі пневмотранспорту. Аерофонтанні сушарки часто використовують для висушування розчинів і паст, отримуючи при цьому гранульований продукт.

Пневматична труба-сушарка (див. рис. 8.24) являє собою апарат, у якому дисперсні частки, що висушуються, переміщуються в режимі пневмотранспорту по похилій або вертикальній трубі.



Нагрітий сушильний агент одночасно є й теплоносієм, і транспортним засобом.

Рис. 8.24 – Схема сушильної установки із трубою-сушаркою:

1 – труба-сушарка; 2, 7 – вентилятори; 3 – калорифер; 4 – бункер; 5 – шнек-живильник; 6 – рукавний фільтр; 8 – шлюзовий затвор;
Потоки: А – вологий матеріал; Б – продукт; В – повітря свіже; Г – повітря відпрацьоване; Д – гріюча пара; К – конденсат

Звичайно в трубах-сушарках висушують термостійкі матеріали (солі, окисли, порошки металів та ін.), використовуючи високотемпературні теплоносії з температурою 250–700°C (наприклад, топкові газів). Щоб уникнути завалу в нижній частині сушарки швидкість газу звичайно в 2–3 рази перевищує швидкість витання великих часток й агрегатів матеріалу, що висушується. Залежно від властивостей матеріалу і вимог до готового продукту розроблені труби-сушарки найрізноманітніших конструкцій [66].

Розпилюючі сушарки. Для висушування мілкодисперсних суспензій і розчинів широко використовують розпилюючі сушарки [64], будова яких показана на рис. 8.25.

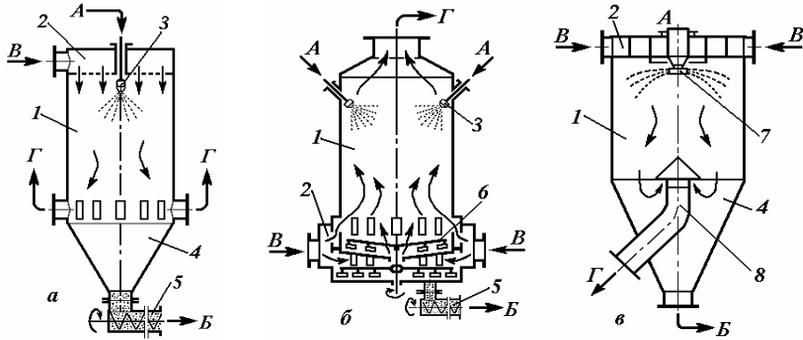


Рис. 8.25 – Схеми деяких типів розпилюючих сушарок:

а – прямотечійна з форсунковим розпиленням; *б* – протитечійна з форсунковим розпиленням; *в* – прямотечійна з дисковим розпиленням;

1 – корпус; 2 – газорозподільний пристрій; 3 – форсунка; 4 – днище конічне; 5 – шнек; 6 – гребковий механізм; 7 – дисковий розпилювач; 8 – труба вихлопна;

Потоки: А – пульпа; Б – продукт; В – гази нагріті; Г – гази відпрацьовані

Розпилююча сушарка звичайно має циліндричний або циліндроконічний теплоізолюваний корпус, у якому за допомогою механічних форсунок або розпилюючих високооберткових дисків диспергується на дрібні краплі продукт, що висушується. Об'ємна напруга за вологою в таких сушарках становить 5 – 10 кг/(м³ год). Краплі осаджуються в потоці гарячого теплоносія, при цьому відбувається видалення вологи із них, а висушений продукт виводиться із сушильної камери знизу у вигляді мілкодисперсного порошку, розмір часток готового продукту становить 10 – 500 мкм.

В окремих конструкціях розпилюючих сушарок висушений продукт виводять із сушарки разом з відпрацьованим теплоносієм. Мілкодисперсний порошок видаляють із потоку газу в пилоуловлюючих установках циклонного й фільтраційного типу. Номенклатура продуктів, що висушуються в розпилюючих сушарках, досить велика, включаючи барвники, фармакопейні порошки, сухе молоко, дріжджі та ін.

Сушіння на інертних тілах. При сушінні розчинів, суспензій і паст застосовують нанесення матеріалу, що висушується, на псевдозріджений шар великих інертних часток, таких як скляні, керамічні, порцелянові й сталеві кульки діаметром 6 – 10 мм. У цьому випадку киплячий шар інертних часток добре прогрівається й при нанесенні на нього вологого матеріалу на поверхні часток утворюється плівка, що швидко висихає та стирається при русі часток й їх зіткненні. Готовий продукт у вигляді порошку або крупинок з розміром часток 50–100 мкм виноситься потоком теплоносія й уловлюється в пилоуловлюючій системі.

Завдяки спільному процесу контактного й конвективного сушіння помітно (майже на порядок) збільшується швидкість сушіння, підвищується питоме вологовидалення в одиниці об'єму сушильної камери, при цьому відсутній перегрів матеріалу й скорочується тривалість сушіння.

Приклад 8.2 У конвективній сушарці з киплячим шаром висушують $G_{\text{вм}} = 7500$ кг/год сульфату амонію, що подається в сушарку при температурі $t_{\text{зм}} = 25^{\circ}\text{C}$ з початковою вологістю $u_{\text{зм}} = 4,2\%$ та виводиться із сушарки з кінцевою вологістю $u_{\text{км}} = 0,2\%$ (% мас.) Середній розмір частинок сульфата амонію дорівнює $d_p = 2,0$ мм.

Як сушильний агент використовують атмосферне повітря з такими параметрами: початкова температура повітря $t_0 = 20^{\circ}\text{C}$, відносна вологість повітря $\varphi_0 = 0,7$, температура повітря, що видаляється із сушарки $t_2 = 60^{\circ}\text{C}$. Сушіння відбувається за реальним варіантом з витратою деякої кількості підведеного тепла на нагрівання вологого матеріалу, висушений матеріал видаляється із сушарки при температурі $t_{\text{км}} = 50^{\circ}\text{C}$. Як теплоносій використовують насичену водяну пару під тиском $P = 0,3$ МПа. Визначити основні технологічні параметри процесу та геометричні розміри сушильної камери.

Розв'язання. А. Проведемо розрахунок технологічних параметрів процесу сушіння.

1. Визначимо фізико-хімічні властивості кристалічного сульфата амонію, при цьому знайшли [48]: густина $\rho_s = 1770$ кг/м³, питома теплоємність $c_s = 1044$ Дж/(кг·К).

2. За формулою (8.18) визначимо продуктивність сушарки щодо вологи, видаленої в процесі сушіння,

$$W = G_n \frac{(u_n - u_k)}{(1 - u_k)} = 7500 \frac{(0,042 - 0,002)}{(1 - 0,002)} = 300,6 \text{ кг/год} = 0,0835 \text{ кг/с.}$$

2. Визначимо продуктивність сушарки щодо висушеного матеріалу

$$G_k = G_n \frac{(1 - u_n)}{(1 - u_k)} = 7500 \frac{(1 - 0,042)}{(1 - 0,002)} = 7199,4 \text{ кг/год} = 2,0 \text{ кг/с.}$$

3. Зважаючи на те, що температура конденсації гріючої пари дорівнює $t_{\text{зм}} = 132,9^{\circ}\text{C}$ (див. додатки, табл. Д.4), температуру повітря після калорифера приймаємо $t_1 = 110^{\circ}\text{C}$.

4. На $I - x$ діаграмі (див. рис. 8.2) побудуємо робочу лінію процесу сушіння за теоретичним варіантом, при цьому маємо такі робочі точки процесу: а) параметри початкового повітря: температура $t_0 = 20^{\circ}\text{C}$; вологовміст $x_0 = 0,01$ кг/кг повітря; ентальпія повітря $I_0 = 45$ кДж/кг; б) температура повітря після калорифера $t_1 = 110^{\circ}\text{C}$, ентальпія нагрітого повітря $I_1 = 137$ кДж/кг; в) температура повітря на виході із сушарки (для т. С) $t_2 = 60^{\circ}\text{C}$, вологовміст $x_2 = 0,029$ кг/кг повітря.

5. Визначимо питому витрату повітря за формулою (8.21) для процесу теоретичного сушіння, при цьому знайшли

$$l = \frac{1}{(x_2 - x_0)} = \frac{1}{(0,029 - 0,01)} = 52,63 \text{ кг /кг вологи.}$$

6. Визначимо витрату повітря для проведення процесу сушіння за формулою (8.20)

$$L = l \cdot W = 52,63 \cdot 300,6 = 15820,5 \text{ кг повітря /год} = 4,3946 \text{ кг/с.}$$

7. Визначимо питому витрату тепла на сушіння за формулою (8.41), при цьому

$$q = l(I_2 - I_0) = 52,63 \cdot (137 - 45) = 4842 \text{ кДж /кг вологи.}$$

8. На основі формули (8.41) визначимо загальну витрату тепла на проведення процесу теоретичного сушіння

$$Q = L(I_2 - I_0) = q \cdot W = 4842 \cdot 0,0835 = 404,3 \text{ кВт.}$$

9. За формулою (8.38) визначимо питомі витрати тепла на проведення процесу сушіння за реальним варіантом

$$l(I_2 - I_1) = (q_0 + c_s t_n) - (q_m + q_m + q_n) = \Delta.$$

За умовами задачі при сушінні тепло не підводиться додатково ($q_d = 0$), не використовуються транспортні пристрої ($q_m = 0$), не передбачаються втрати тепла в навколишнє середовище ($q_n = 0$). Отже, для даної сушарки питомі витрати тепла дорівнюють

$$\Delta = c_v t_{HM} - q_m = l(I_2 - I_1), \quad (A)$$

де $c_v t_{HM}$ – тепло, підведене в сушарку з вологою, що знаходиться в висушувальному матеріалі; q_m – питомі витрати тепла на нагрівання матеріалу до температури сушіння;

$$q_m = G_M c_M (t_{KM} - t_{HM}) / W = 2,0 \cdot 1,044(50 - 25) / 0,0835 = 625,15 \text{ кДж / кг вологи,}$$

$$\Delta = c_v t_{HM} - q_m = 4,19 \cdot 25 - 625,15 = - 520,4 \text{ кДж / кг вологи.}$$

Розв'язуючи рівняння (A) щодо ентальпії повітря на виході із сушарки, знайшли

$$I_{2E} = I_1 - \Delta / l = 137 - 520,4 / 52,63 = 127,1 \text{ кДж / кг повітря.}$$

10. Через отриману точку E (з параметрами $x_{2C} = 0,029$ і $I_{2E} = 127,1$ кДж / кг повітря)

і точку B, що характеризує параметри нагрітого повітря після калорифера ($x_0 = 0,01$ кг вологи / кг повітря $I_1 = 137$ кДж/кг повітря) проведемо пряму BE до перетину з кінцевою температурою повітря $t_2 = 60^\circ\text{C}$ та отримаємо точку D. Пряма BD є робочою лінією реального процесу сушіння згідно з умовами задачі.

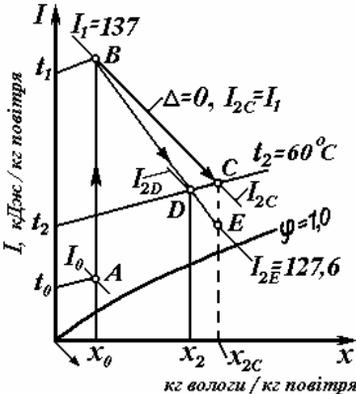


Рис. 8.26 – Визначення параметрів та побудова робочої лінії процесу сушіння в реальній сушарці (до прикладу 8.2)

Для точки D визначили параметри повітря на виході із сушарки і одержали: вологовміст повітря $x_2 = 0,027$ кг вологи / кг повітря, ентальпія повітря $I_{2D} = 128$ кДж / кг повітря; відносна вологість повітря $\varphi_2 = 0,2$.

Отже для реальної сушарки за умовами задачі

робочою лінією процесу є пряма BD.

11. Проведемо уточнені розрахунки технологічних параметрів процесу сушіння в умовах реального процесу, при цьому отримали:

- питома витрата повітря $l = 1 / (x_2 - x_0) = 1 / (0,027 - 0,010) = 58,82$ кг / кг вологи;

- загальна витрата повітря $L = l \cdot W = 58,82 \cdot 300,6 = 17681,3$ кг / год;

- питомі витрати тепла в калорифері

$$q_k = l (I_1 - I_0) = 58,82 (137 - 45) = 5411,4 \text{ кДж / кг вологи;}$$

- питомі витрати тепла в сушильній камері

$$q_{ск} = l (I_{2D} - I_1) = 58,82 (128 - 137) = - 529,4 \text{ кДж / кг вологи;}$$

- теплове навантаження калорифера $Q_k = q_k W = 5411,5 \cdot 0,0835 = 451,86$ кВт.

12. Визначимо витрату насиченої водяної пари для нагрівання повітря

$$D_{en} = Q_k / r_{en} = 451,86 \cdot 10^3 / 2171 \cdot 10^3 = 0,2081 \text{ кг/с} = 749,3 \text{ кг/год.}$$

Б. Проведемо розрахунок конструктивних розмірів сушарки киплячого шару.

13. Робочу швидкість повітря в сушарці визначимо за формулою Тодеса і співав. [11, 69]

$$Re = Ar \cdot \varepsilon^{4,75} / [18 + 0,61 (Ar \cdot \varepsilon^{4,75})^{0,5}],$$

де Re – число Рейнольдса, $Re = wd \rho_n / \mu$; Ar – число Архімеда, $Ar = d^3 g \rho_n \varphi_n / \mu^2$; ε – порізність киплячого шару, за рекомендаціями [66, 69] для крупнодисперсних частинок приймаємо $\varepsilon = 0,6$.

Для частинок діаметром 2,0 мм число Архімеда дорівнює

$$Ar = d^3 g \rho_n \varphi_n / \mu^2 = (2,0 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 9,81 \cdot 1770 \cdot 0,986 / (2,1 \cdot 10^{-5})^2 = 310578.$$

Відповідно число Рейнольдса в цьому разі дорівнює

$$Re = 3,10578 \cdot 10^5 \cdot 0,6^{4,75} / [18 + 0,61 (3,10578 \cdot 10^5 \cdot 0,6^{4,75})^{0,5}] = 230,6.$$

$$w = \frac{Re \cdot \mu}{d \cdot \rho} = \frac{230,6 \cdot 2,1 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,986} = 2,45 \text{ м/с.}$$

Розрахункова середня температура повітря в киплячому шарі матеріалу дорівнює

$$t_{cm} = (t_1 + t_2)/2 = (110 + 60)/2 = 85^\circ\text{C}.$$

14. Об'ємна витрата повітря при розрахунковій середній температурі складає

$$V = L / \rho = 17681,3 / 0,986 = 17932,3 \text{ м}^3/\text{год} = 4,981 \text{ м}^3/\text{с}.$$

де ρ_n - густина повітря при середній температурі $t_{cm} = 85^\circ\text{C}$.

15. Площа поперечного перерізу сушарки киплячого шару

$$S = V/w = 4,981 / 2,45 = 2,033 \text{ м}^2.$$

Приймаємо сушарку прямокутного перерізу з розмірами $B \times L = 0,8 \times 2,6 \text{ м}$.

16. Визначимо коефіцієнт тепловіддачі від гарячого повітря до поверхні частинок сульфату амонію, використовуючи критеріальне рівняння, при цьому

$$Nu_m = 0,26(Ar \cdot Pr)^{0,33} = 0,26(310578 \cdot 0,75)^{0,33} = 15,35,$$

коефіцієнт тепловіддачі при цьому дорівнює

$$\alpha = Nu \cdot \lambda / d = 15,35 \cdot 0,023 / 2,0 \cdot 10^{-3} = 176,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

17. Кількість тепла, переданого при нагріванні висушуваного матеріалу від температури початкової ($t_{cm} = 25^\circ\text{C}$ до температури сушіння) дорівнює

$$\Delta Q_n = G_m c_m \Delta t_m = 2,0 \cdot 1044(50 - 25) = 52,2 \cdot 10^3 \text{ Вт}$$

18. Сумарна поверхня частинок сульфату амонію при нагріванні

$$F = \frac{Q}{\alpha \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{52200}{176,5 \cdot 40} = 7,4 \text{ м}^2,$$

де Δt_{cp} – середня рушійна сила процесу при нагріванні матеріалу гарячим повітрям.

19. Питома поверхня частинок сульфату амонію дорівнює

$$f_n = 6 / \psi d_p \rho_p = 6 / 0,8 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1770 = 2,118 \text{ м}^2/\text{кг},$$

де ψ – коефіцієнт форми частинок сульфату амонію $\psi = 0,8$.

20. Визначимо висоту псевдозрідженого шару сульфату амонію, що нагрівається на газорозподільчій решітці, при цьому

$$h = F / f_n \rho_p (1 - \varepsilon) S = 7,4 / 2,118 \cdot 1770 \cdot (1 - 0,6) 2,08 = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

21. Приймаємо діаметр отворів газорозподільної решітки $d_o = 1,8 \text{ мм}$, тоді зона дії газових струмин дорівнює [11, 69] $h_{cmp} = 4d_o = 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Висота киплячого шару сульфату амонію дорівнює

$$h_{kmi} = 20 h_{cmp} = 20 \cdot 7,2 \cdot 10^{-3} = 144 \text{ мм}.$$

Приймаємо висоту киплячого шару $H_{kmi} = 150 \text{ мм}$.

22. Визначимо коефіцієнт масовіддачі для вологи, що випаровується з поверхні частинок сульфату амонію в повітряний потік за формулою (8.53)

$$Nu_o = 2 + 0,51 Re^{0,52} Pr_o^{0,33} = 2 + 0,51 \cdot 230,6^{0,52} \cdot 0,657^{0,33} = 9,51,$$

$$Pr_o = \mu / \rho_n D_g = 2,1 \cdot 10^{-5} / 0,986 32,4 \cdot 10^{-6} = 0,657.$$

Коефіцієнт масовіддачі в киплячому шарі дорівнює дорівнює

$$\beta_m = Nu_o \cdot D_g / d = 9,51 \cdot 2,95 \cdot 10^{-5} / 2 \cdot 10^{-3} = 0,14 \text{ м}/\text{с},$$

де D_g – коефіцієнт дифузії пари вологи у повітрі при температурі 60°C , $D_g = 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

23. Кількість випарюваної вологи з поверхні нагрітих частинок сульфату амонію

$$w = \beta \cdot \Delta x_{cp} \cdot F = 0,14 \cdot 0,0182 \cdot 7,4 = 1,885 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{с},$$

де Δx_{cp} – середня рушійна сила процесу масопередачі, кг вологи/кг повітря.

Середня логарифмічна рушійна сила процесу сушіння дорівнює

$$\Delta x_{cp} = (\Delta x_n - \Delta x_k) / \ln(\Delta x_n / \Delta x_k) =$$

$$= [(0,04 - 0,01) - (0,037 - 0,027)] / \ln(0,03 / 0,01) = 0,0182 \text{ кг вологи}/\text{кг повітря}.$$

24. Тривалість процесу висушування вологи з поверхні частинок

$$\tau = W/w = 0,0835 / 0,01885 = 4,3 \text{ с}.$$

25. Маса завантаженого вологого матеріалу в сушарку (при висоті шару $h_{kmi} = 150 \text{ мм}$ і площі решітки $2,8 \text{ м}^2$ дорівнює

$$M = h_{kmi} \cdot S \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p = 0,15 \cdot 2,08(1 - 0,6) \cdot 1770 = 220,9 \text{ кг}.$$

26. Фактична тривалість процесу сушіння (перебування) зернистого матеріалу в сушарці киплячого шару

$$\tau_{np} = M/G_k = 220,9 / 2,0 = 110,45 \text{ с.}$$

27. Мінімальна висота сепараційної камери $H_{ck} = 4 h_{ки} = 4 \cdot 0,15 = 0,6 \text{ м.}$

Приймаємо висоту сепараційної камери $H_{ck} = 0,8 \text{ м.}$

28. Габаритні розміри сушильної камери $B \times L \times H = 0,8 \times 2,6 \times 0,8 \text{ м.}$

Об'єм сушильної камери $V = 0,8 \times 2,6 \times 0,8 = 1,664 \text{ м}^3.$

Відповідь: 1) продуктивність сушарки щодо висушеного матеріалу $G_k = 7200 \text{ кг/год}$; продуктивність сушарки щодо видаленої вологи $W = 300,6 \text{ кг/год}$; 2) витрата повітря за період сушіння складає $L = 17681,3 \text{ кг/год}$; витрата грючої пари на нагрівання повітря $D_{en} = 749,3 \text{ кг/год}$; 3) габаритні розміри сушильної камери такі: $B \times L \times H = 0,8 \times 2,6 \times 0,8 \text{ м.}$

8.14 Спеціальні методи сушіння

Для сушіння вологих матеріалів зі специфічними властивостями (що не допускають контакту з повітрям, вимагають особливого температурного режиму, термолабільних та ін.) використовують спеціальні методи сушіння й сушарки спеціальних конструкцій.

Терморадіаційні сушарки знайшли застосування для висушування волокнистих матеріалів, штучних і натуральних шкір, прогумованих тканин та ін. У таких сушарках необхідне для процесу тепло підводиться до матеріалу, що висушується, за допомогою променистого (радіаційного) теплообміну у вигляді випромінювання з довжиною хвиль $0,6 - 340 \text{ мкм}$. Енергія інфрачервоного випромінювання при попаданні на поверхню висушуваного матеріалу перетворюється в теплову енергію, під дією якої відбувається сушіння. При терморадіаційному сушінні в основному видаляють поверхневу вологу з матеріалу, звичайно переміщуюного на конвеєрному транспортері, або висушуваний матеріал являє собою стрічку. Терморадіаційне сушіння використовують також при сушінні лакофарбових покриттів, що наносяться на великогабаритні вироби (наприклад, корпуси автомобілів та машин).

Як теплові випромінювачі застосовують лампи спрямованого інфрачервоного випромінювання або випромінюючі тепло керамічні панелі – блоки, нагріті до $600 - 800^\circ\text{C}$ електричними спіралями або газовими пальниками безполуменового горіння. Потужність теплового потоку при терморадіаційному сушінні досить значна, що дозволяє досягти швидкості випаровування вологи у багато разів перевищуючу швидкість випарювання при конвективному або контактному сушінні.

Сушіння струмами високої частоти (діелектричне сушіння) вологого матеріалу відбувається на транспортерній стрічці, що переміщається між обкладками конденсатора, приєднаними до генератора струмів високої частоти. Звичайно при такому сушінні висушуваний матеріал повинен мати діелектричні властивості. У результаті високочастотної зміни заряду пластин конденсатора відбувається багаторазова переорієнтація молекул вологи у матеріалі, що висушується. Під дією електричного поля високої напруги й під впливом змінного струму високої частоти відбувається регульований розігрів матеріалу зсередини, при цьому внутрішні шари матеріалу розігріваються швидше, ніж зовнішні.

У результаті такого розігріву матеріалу відбувається термодифузійне видалення вологи із внутрішніх шарів матеріалу до зовнішніх шарів при невисокій навколишній температурі. Діелектричне сушіння є єдиним способом підведення тепла до вологого матеріалу по всій його товщині, що забезпечує рівномірність сушіння товстостієвих матеріалів (наприклад, для сушіння керамічних і порцелянових електроізоляторів, ливарних стрижнів та ін.). Недоліками таких сушарок є складність установки й велика питома витрата енергії на видалення вологи.

Сублімаційне сушіння знайшло застосування при видаленні вологи із заморожених продуктів, хіміко-фармацевтичних і біопрепаратів при температурах до -50°C і низькому залишковому тиску (0,1–1,0 мм рт. ст.). Сублімаційне сушіння являє собою процес видалення вологи шляхом переходу її із твердого стану – льоду - в пароподібний, минаючи рідиннофазний стан. Хоча витрата енергії на сушіння близька до витрати тепла на випарювання вологи, що видаляється, сублімаційне сушіння є дорогим через складність установки, необхідність мати обладнання для створення й підтримки в установці глибокого вакууму, а також внаслідок низької швидкості випаровування вологи.

Запитання й вправи для самоконтролю

1. У чому полягає фізична сутність процесів термодифузійного сушіння?
2. Нарисуйте схему сушильної установки й розкажіть принцип її роботи.
3. Що є рушійною силою процесу конвективного сушіння та як її визначають?
4. Назвіть основні параметри вологого повітря. Як вони взаємозалежні між собою та відображаються на $I - x$ діаграмі?
5. Запишіть рівняння матеріального балансу процесу повітряного сушіння. Як визначають витрату повітря й вологи, що видаляється під час сушіння?
6. Запишіть рівняння теплового балансу процесу повітряного сушіння. Як визначити витрату теплоносія (пари) для проведення процесу сушіння?
7. Який фізичний зміст питомих витрат повітря й тепла на сушіння? Запишіть рівняння для визначення питомих витрат повітря й тепла на сушіння.
8. Як відображаються робочі лінії основних процесів (нагрівання повітря та сушіння) на $I - x$ діаграмі при повітряному сушінні?
9. Як сушарки називають теоретичними або реальними? Як зображуються теоретичний і реальний процеси сушіння на $I - x$ діаграмі?
10. Як визначають середню рушійну силу процесу сушіння?
11. Які варіанти сушильного процесу використовують в установках без рециркуляції сушильного агента? Нарисуйте схему сушарки і хід процесу на $I - x$ діаграмі.
12. Які варіанти сушильного процесу використовують в установках з рециркуляцією сушильного агента? Нарисуйте схему сушарки і хід процесу на $I - x$ діаграмі.
13. Як розрахувати об'єм сушильної камери конвективної сушарки?
14. За якими ознаками класифікують промислові сушарки?
15. Нарисуйте конструкції контактних сушарок та розкажіть про принцип роботи.
16. Нарисуйте конструкції конвективних сушарок камерного й тунельного типів, розкажіть про їх будову і принцип роботи.
17. Нарисуйте конструкцію барабанної сушарки, розкажіть про її будову і принцип роботи. Які переваги та недоліки мають барабанні сушарки?
18. Нарисуйте схеми сушарок киплячого шару, розкажіть про їх будову і принцип роботи. Які переваги та недоліки мають сушарки киплячого шару?
19. У чому полягає фізична сутність і які існують методи інтенсифікації процесів конвективного сушіння?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

А. Основна література

1. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Книга вторая. – М.: Химия, 1981. С. 381 – 812.
2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов: В 2-х частях. – М.: Химия, 1995.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - 9-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1973. – 754 с.
4. Кафаров В.В. Основы массопередачи. Системы газ – жидкость, пар – жидкость, жидкость – жидкость. Изд. 2-е – М.: Высшая школа, 1972. – 494 с.
5. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
6. Машины и аппараты химических производств / И.И. Чернобыльский, А.Г. Бондарь и др.; Под ред. И.И. Чернобыльского. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1975. – 454 с.
7. Методы расчетов процессов и аппаратов химической технологии / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк, М.И. Курочкина. СПб.: Химия, 1993. – 496 с.
8. Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазопереработки. – М.: Химия, 1980. – 408 с.
9. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: В 2 кн. / В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.; Под ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Логос; Высшая школа, 2003. – 1758 с.
10. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1987. -
11. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учеб. пособ. Для ВУЗов / Под ред. П.Г. Романкова. - 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
12. Перри Дж. Справочник инженера-химика /Пер. с англ.; Под ред. Н.М. Жаворонкова, П.Г. Романкова. Т.1. – Л.: Химия, 1964. – 504 с.
13. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. – 5-е изд. – М.: Химия, 1968. – 848 с.
14. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – М.: Химия, 1987. – 540 с.
15. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Рабинович Г.Г., Рябых П.М. и др.; Под ред. Е.Н. Судакова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 568 с.
16. Рид Д., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие /Пер. с англ. под ред. Б.И.Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
17. Романков П.Г., Фролов В.С. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). – Л.: Химия, 1990. – 336 с.
18. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.С. Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой). – Л.: Химия, 1975. – 384 с.
19. Романков П.Г., Курочкина М.И. и др. Процессы и аппараты химической промышленности: Учебник для техникумов. – Л.: Химия, 1989. – 560 с.
20. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 584 с.
21. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. Т. 3. 2-е изд., перераб. и доп. – М.- Л.: Химия, 1964. – 1008 с.
22. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. Т. 5. 2-е изд., перераб. и доп. – М.- Л.: Химия, 1966. - С. 354 – 804.

23. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ГОТЛИНСКАЯ А.П. и др. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник. В двух частях. Часть 2 /Под общей ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСКОГО. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – 532 с.
24. ШАПОВАЛОВ Ю.Н., ШЕИН В.С. Машины и аппараты общехимического назначения. Учеб. пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1982. – 304 с.
25. ШЕРВУД Т., ПИГФОРД Р.Л., УИЛКИ Ч. Массопередача: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Малюсова. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
26. ЦИБОРОВСКИЙ Я. Процессы химической технологии: Пер. с польск. / Под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Госхимиздат, 1958. – 932 с.

Б. Додаткова література до розділів 1 - 4

27. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
28. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. – Л.: Химия, 1975. – 319 с.
29. Багатуров С.А. Теория и расчет перегонки и ректификации. – 3-е изд., пер. – М.: Химия, 1974. – 439 с.
30. Врагов А.П., Михайловский Я.Э. Оптимизационное проектирование ректификационных колонн с использованием ПЭВМ: Учеб. пособие. – Сумы: Изд-во СумГУ, 2000. – 65 с.
31. Врагов А.П., Михайловский Я.Э. Оптимизационное проектирование абсорбционных колонн с использованием ПЭВМ: Учеб. пособие. – Сумы: Изд-во СумГУ, 2007. – 99 с.
32. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
33. Касаткин А.Г., Плановский А.Н., Чехов О.С. Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов. – М.: Стандартгиз, 1961. – 80 с.
34. Колонные аппараты: Каталог. – М.: ЦИНТИХимНефтемаш, 1978. – 31 с.
35. Очистка технологических газов. /Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В. и др. – Изд. 2-е, пер. и доп. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
36. Рамм В.М. Абсорбция газов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1976. – 655 с.
37. Стабников В.Н. Ректификационные аппараты: Расчет и конструирование. – М.: Машиностроение, 1965. – 356 с.
38. Стабников В.Н. Расчет и конструирование контактных устройств ректификационных и абсорбционных аппаратов. – Киев: Техника, 1970. – 208 с.
39. Тютюнников А.Б. и др. Основы расчета и конструирования массообменных колонн: Учеб. пособ. – Киев: Выща школа, 1989. – 223 с.
40. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. акад. Б.П.Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
41. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. – Л.: Химия, 1969. – 162 с.

В. Додаткова література до розділів 5 - 6

42. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость. – Львов: изд-во Львовск. Ун-та, 1970. – 186 с.
43. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование. Система твердое тело – жидкость. – Л.: Химия, 1974. – 254 с.
44. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
45. Белоглазов И.Н. Твердофазные экстракторы: Инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1985. – 240 с.
46. Бэмфорт А.В. Промышленная кристаллизация / Пер. с англ. – М.: Химия, 1969. – 239 с.

47. Веригин А.Н., Михалев М.Ф., Щупляк И.А. Кристаллизация в дисперсных системах. – Л.: Химия, 1986. – 256 с.
48. Врагов А.П. Классифицирующие кристаллизаторы (основы теории и расчет). Учеб. пособие. – Киев: ИСМО, 1998. – 203 с.
49. Врагов А.П., Михайловский Я.Е. Оптимізаційне проектування класифікуючих кристалізаторів з використанням ПЕОМ: Навч. посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2004. – 98 с.
50. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. – М.: Химия, 1975. – 352 с.
51. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. – 304 с.
52. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
53. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
54. Пономаренко В.Г., Ткаченко К.П., Курлянд Ю.А. Кристаллизация в псевдооживленном слое. – Киев: Техника, 1972. – 131 с.
55. Протодяконов И.О., Люблинская И.Е., Рыжков А.Е. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость – твердое тело. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
56. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
57. Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – Л.: Химия, 1984. – 232 с.
58. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

Г. Додаткова література до розділів 7 – 8

59. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
60. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
61. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
62. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
63. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. – М.: Химия, 1970. – 428 с.
64. Лыков М.В., Леончик Б.И. Распылительные сушилки. Основы теории и расчета. – М.: Машиностроение, 1966. – 332 с.
65. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 352 с.
66. Муштаев В.И., Ульянов В.М., Тимонин А.С. Сушка в условиях пневмотранспорта. – М.: Химия, 1984. – 232 с.
67. Плановский А.Н., Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
68. Расчеты аппаратов кипящего слоя: Справочник /Под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.
69. Романков П.Г., Рашковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. – Л.: Химия, 1979. – 288 с.
70. Сажин Б.С. Основы техники сушки. – М.: Химия, 1984. – 319 с.
71. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1969. – 414 с.
72. Сушильные аппараты и установки: Каталог НИИХиммаша, 3-е изд. – М.: ЦИНТИХимНефтемаш, 1975. – 64 с.

ДОДАТКИ

Перелік таблиць

Таблиця Д.1	Співвідношення одиниць вимірювання в СІ з одиницями інших систем	269
Таблиця Д.2	Атомна маса деяких хімічних елементів	270
Таблиця Д.3	Десяткові приставки до назв одиниць вимірювання	270
Таблиця Д.4	Фізичні властивості насиченої водяної пари залежно від тиску	271
Таблиця Д.5	Основні фізико-хімічні властивості деяких газів і пари речовин за нормальних умов	272
Таблиця Д.6	Величини коефіцієнтів Генрі для водних розчинів деяких газів залежно від температури	274
Таблиця Д.7	Фізико-хімічні властивості деяких хімічних сполук	274
Таблиця Д.8	Густина деяких рідин залежно від температури	275
Таблиця Д.9	Динамічна в'язкість деяких рідин залежно від температури	275
Таблиця Д.10	Коефіцієнти дифузії газів і пари в газах при нормальних умовах	276
Таблиця Д.11	Коефіцієнти дифузії газів і пари в деяких рідинах при атмосферному тиску	276
Таблиця Д.12	Рівноважний склад рідин і пари та температури кипіння суміші для деяких бінарних розчинів	277
Таблиця Д.13	Теплота пароутворення рідин залежно від температури	278
Таблиця Д.14	Питома теплоємність рідин залежно від температури	278
Таблиця Д.15	Характеристики ситчастих тарілок	279
Таблиця Д.16	Характеристики ковпачкових тарілок	279
Таблиця Д.17	Фізико-хімічні властивості деяких кристалічних солей	280
Таблиця Д.18	Розчинність деяких солей у воді залежно від температури	281
Таблиця Д.19	Густина насичених розчинів деяких солей	282
Таблиця Д.20	Коефіцієнти молекулярної дифузії деяких солей у водних розчинах	282
Таблиця Д.21	Динамічні коефіцієнти в'язкості водних розчинів деяких солей	283
Таблиця Д.22	Середня температура і відносна вологість атмосферного повітря в деяких містах України	283

Таблиця Д.1 – Співвідношення одиниць вимірювання в СІ з одиницями інших систем

Величина	Одиниця вимірювання в СІ	Співвідношення з одиницями вимірювання інших систем
Довжина	м	мкм = 10^{-6} м
Маса	кг	т = 1000 кг ц = 100 кг
Температура	К	$T^{\circ}\text{C} = (t + 273,15)\text{K}$
Вага (сила тяжіння)	Н	1 кг = 9,81 Н 1 стен = 10^3 Н
В'язкості коефіцієнт динамічний	Па·с=Нс/м ²	1 пз = 1 дин·с/см ² = 0,1 Па·с $1 \text{ cП} = \frac{1}{9810} \cdot \frac{\text{кг}\cdot\text{с}}{\text{м}^2} = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с} = 1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$
Тиск	Па=Н/м ²	1 бар = 10^5 Па 1 кгс/см ² = 1 ат = $9,81 \cdot 10^4$ Па = = 735,6 мм рт.ст.= 0,098 МПа 1 кгс/м ² = 9,81 Па 1 мм вод. ст. = 9,81 Па 1 мм рт. ст. = 133,3 Па
Потужність	Вт	1 кгс·м/с = 9,81 Дж/с = 9,81 Вт ккал/г = 1,163 Вт
Об'єм	м ³	1 л = 1 дм ³ = $1 \cdot 10^{-3}$ м ³
Об'єм питомий	м ³ /кг	$1 \text{ м}^3/\text{т} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ $1 \text{ дм}^3/\text{кг} = 1 \text{ см}^3/\text{г} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$
Густина (щільність)	кг/м ³	$1 \text{ т}/\text{м}^3 = 1 \text{ кг}/\text{дм}^3 = 1 \text{ г}/\text{см}^3 =$ $10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ $1 \text{ кгс}\cdot\text{с}^2/\text{м}^4 = 9,81 \text{ кг}/\text{м}^3$
Робота, енергія, кількість теплоти	Дж	1 кгс·м = 9,81 Дж 1 кВт·год = $3,6 \cdot 10^6$ Дж ккал = $4,1868 \cdot 10^3$ Дж = 4,19 кДж
Витрата об'ємна	м ³ /с	1 л/хв = $16,67 \cdot 10^{-6}$ м ³ /с
Теплоємність питома масова	Дж/(кг·К)	1 ккал/(кг·°C) = 4,19 кДж/(кг·К)
Тепловіддачі коефіцієнт, теплопередачі коефіцієнт	Вт/(м ² ·К)	ккал/(м ² ·год·°C) = 1,163 Вт/(м ² ·К)
Теплопровідності коефіцієнт	Вт/(м·К)	ккал/(м·ч·°C) = 1,163 Вт/(м·К)
Теплота фазового перетворення	Дж/кг	1 ккал/кг = 1 кал/г = 4,19 кДж/кг
Ентальпія питома	Дж/кг	1 ккал/кг = 1 кал/г = 4,19 кДж/кг
Ентропія питома	Дж/(кг·К)	1 ккал/(кг·°C) = 4,19 кДж/(кг·К)

Таблиця Д.2 – Атомна маса деяких хімічних елементів

Найменування	Символ	Атомна маса	Найменування	Символ	Атомна маса
Азот	N	14,007	Літій	Li	6,94
Алюміній	Al	26,981	Магній	Mg	24,305
Аргон	Ar	39,948	Марганець	Mn	54,938
Барій	Ba	137,33	Мідь	Cu	63,546
Берилій	Be	9,012	Молібден	Mo	95,94
Бор	B	10,81	Миш'як	As	74,921
Бром	Br	79,904	Натрій	Na	22,99
Ванадій	V	50,941	Нікель	Ni	58,70
Вісмут	Pb	208,98	Олово	Sn	118,71
Водень	H	1,008	Паладій	Pd	106,42
Вольфрам	W	183,85	Платина	Pt	115,0
Вуглець	C	12,011	Радій	Ra	226,025
Гелій	He	4,0026	Ртуть	Hg	200,59
Залізо	Fe	55,847	Сірка	S	32,06
Золото	Au	196,966	Силіцій	Si	28,086
Йод	I	126,904	Скандій	Sc	44,956
Кадмій	Cd	112,41	Титан	Ti	47,88
Калій	K	39,098	Уран	U	238,03
Кальцій	Ca	40,078	Фосфор	P	30,974
Кисень	O	15,999	Фтор	F	18,998
Кобальт	Co	58,933	Хром	Cr	51,996
Криптон	Kr	83,60	Цинк	Zn	65,38
Ксенон	Xe	131,30	Цирконій	Zr	91,224

Таблиця Д.3 – Десяткові приставки до назв одиниць вимірювання

Прис- тавка	Позначення		Множин- ник	Прис- тавка	Позначення		Множин- ник
	україн- ське	міжна- родне			україн- ське	міжна- родне	
Тера	<i>T</i>	T	10 ¹²	Санті	<i>c</i>	c	10 ⁻²
Гіга	<i>G</i>	G	10 ⁹	Мілілі	<i>m</i>	m	10 ⁻³
Мега	<i>M</i>	M	10 ⁶	Мікро	<i>mk</i>	μ	10 ⁻⁶
Кіло	<i>K</i>	k	10 ³	Нано	<i>n</i>	n	10 ⁻⁹
Гекто	<i>G</i>	h	10 ²	Піко	<i>p</i>	p	10 ⁻¹²
Дека	<i>da</i>	da	10	Фемто	<i>Ф</i>	f	10 ⁻¹⁵
Деці	<i>d</i>	d	10 ⁻¹	Атто	<i>a</i>	a	10 ⁻¹⁸

**Таблиця Д.4 – Фізичні властивості насиченої водяної пари
залежно від тиску**

Тиск (абсолютний), <i>ат</i>	Температура, $t, ^\circ\text{C}$	Густина, ρ_n $\text{кг}/\text{м}^3$	Питомий об'єм, $v, \text{м}^3/\text{кг}$	Теплопровід- ність, $\lambda \cdot 10^2$, <i>Джс/(м·К)</i>	Динамічна в'язкість, $\mu \cdot 10^6$, <i>Па·с</i>	Ентальпія, <i>кДж/кг</i>		Теплота пароут- ворення
						<i>рідини</i> , i'	<i>пари</i> , i''	r , <i>кДж/кг</i>
0,100	45,4	0,06686	14,96			190,2	2581	2390
0,150	53,6	0,09789	10,220			224,6	2596	2372
0,200	59,7	0,12830	7,977			250,1	2607	2358
0,300	68,7	0,18760	5,331			287,9	2620	2336
0,400	75,4	0,24560	4,072			315,9	2632	2320
0,500	80,9	0,30270	3,304			339,0	2642	2307
0,600	85,5	0,35900	2,785			358,2	2650	2296
0,700	89,3	0,41470	2,411			375,0	2657	2286
0,800	93,0	0,46990	2,128			389,7	2663	2278
0,900	96,2	0,52460	1,906			403,1	2668	2270
1,000	99,1	0,57900	1,727	2,42	11,97	415,2	2677	2264
1,200	104,2	0,68650	1,457	2,49	12,26	437,0	2686	2249
1,400	108,7	0,79310	1,261	2,57	12,48	456,3	2693	2237
1,600	112,7	0,89800	1,113	2,63	12,67	473,1	2703	2227
1,800	116,3	1,00300	0,997	2,70	12,85	483,6	2709	2217
2,000	119,6	1,10700	0,903	2,76	13,05	502,4	2710	2204
2,200	122,7	1,2250	0,816	2,80	13,15	517,8	2713	2193
2,400	125,7	1,3350	0,749	2,84	13,32	535,4	2717	2185
2,600	128,1	1,4150	0,706	2,90	13,50	546,2	2721	2179
2,800	130,2	1,5300	0,654	2,95	13,65	551,4	2725	2173
3,000	132,9	1,61800	0,618	2,98	13,80	558,9	2729	2168
3,500	138,1	1,8640	0,536	3,00	14,05	584,8	2734	2151
4,000	142,9	2,12000	0,472	3,09	14,30	601,1	2738	2141
5,000	151,1	2,61400	0,382	3,33	14,76	637,7	2754	2117
6,000	158,1	3,10400	0,322	3,45	15,10	667,9	2768	2095
7,000	164,2	3,59100	0,278	3,57	15,50	694,3	2769	2075
8,000	169,6	4,07500	0,245	3,68	15,80	718,4	2776	2057
9,00	174,5	4,55600	0,219	3,75	16,10	740,0	2780	2040
10,00	179,0	5,03700	0,191	3,83	16,37	759,6	2784	2024
11,00	183,2	5,516	0,181	3,95	16,54	778,1	2787	2009
12,00	187,1	5,996	0,167	4,02	16,73	795,3	2790	1995
13,00	190,7	6,474	0,154	4,12	16,90	811,2	2793	1984

Таблиця Д.5 – Основні фізико-хімічні властивості деяких газів і пари речовин за нормальних умов ($T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 101,3 \text{ кПа} = 760 \text{ мм рт. ст.}$)

№ пор.	Г а з	Формула	Молекулярна маса, кг/кмоль	Густина, кг/м ³	Питома теплоємність, кДж/(кг·К)	
					c_p	c_v
1	Азот	N ₂	28,02	1,25	1,04	0,745
2	Аміак	NH ₃	17,03	1,771	2,24	1,67
3	Аргон	Ar	39,94	1,782	0,53	0,32
4	Ацетилен	C ₂ H ₂	26,04	1,171	1,68	1,35
5	Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,1	2,59	1,566	-
6	Бензол	C ₆ H ₆	78,11	-	1,25	1,14
7	<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	58,12	2,673	1,91	1,73
8	Бутилен	C ₄ H ₈	56,12	2,5	1,53	-
9	Водень	H ₂	2,016	0,090	1,42	1,01
10	Повітря	-	28,95	1,293	1,01	0,72
11	<i>n</i> -Гексан	C ₆ H ₁₄	86,2	3,84	1,66	1,53
12	Гелій	He	4,0	0,179	5,28	3,18
13	Гептан	C ₇ H ₁₆	100,2	4,46	1,66	-
14	Діоксид азоту	NO ₂	46,0	-	0,804	0,62
15	Діоксид сірки	SO ₂	64,1	2,93	0,633	0,503
16	Діоксид вуглецю	CO ₂	44,0	1,98	0,838	0,654
17	Кисень	O ₂	32,0	1,429	0,913	0,654
18	Метан	CH ₄	16,0	0,72	2,23	1,70
19	Метилловий спирт	CH ₃ OH	32,04	1,426	1,62*	1,35*
20	Оксид вуглецю	CO	28,0	1,25	1,05	0,754
21	<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	72,2	-	1,72	1,58
22	Пропан	C ₃ H ₈	44,1	2,02	1,87	1,65
23	Пропілен	C ₃ H ₆	42,1	1,91	1,63	1,44
24	Сірководень	H ₂ S	34,1	1,54	1,06	0,804
25	Сірковуглець	CS ₂	76,1	3,39	0,67	0,563
26	Хлор	Cl ₂	70,9	3,22	0,482	0,355
27	Хлористий водень	HCl	36,45	1,64	0,78	0,556
28	Фтор	F ₂	38,0	1,695	0,83	0,60
29	Етан	C ₂ H ₆	30,1	1,36	1,73	1,45
30	Етилен	C ₂ H ₄	28,1	1,26	1,53	1,26
31	Етиловий спирт	C ₂ H ₆ O	46,1	2,043	1,61*	1,49*
32	Етиловий ефір	C ₄ H ₁₀ O	74,12	3,31	1,59*	-

* Параметри визначені при температурі кипіння рідини.

Продовження табл. Д.5

Критичні точки		Температура кипіння, $T_{кип}$, °C	Теплота пароутвор., $r_{вип}$, кДж/кг	В'язкість при 0°C і $P_{абс}=1$ ат, $\mu \cdot 10^6$, Па·с	Константа С в рівнянні (2.9)	№ пор.
$T_{кр}$, °C	$P_{кр}$, ат					
-147,1	33,8	-195,8	200	17,0	114	1
132,4	112,7	-33,4	1370	9,18	626	2
-122,4	48,5	-185,9	163	20,9	142	3
35,7	62	-83,66	392,6	9,35	198	4
235,5	47	56	565,7	6,6	198,2	5
288,5	48,3	80,2	393	7,2	-	6
152	37,8	-0,5	386	8,1	377	7
146,4	39,7	-6,3	407	7,2	-	8
-239,9	12,9	-252,7	454	8,42	73	9
-140,7	37,6	-195	196,3	17,3	124	10
234,7	30,2	68,7	378	6,1	295	11
-268	2,26	-268,9	19,5	18,8	78	12
266,9	27	98,4	375	5,65	297	13
158,2	100	21,2	712	17,5	-	14
157,5	77,8	-10,8	394	11,7	396	15
31,1	72,9	-78,2	574	13,7	254	16
-118,8	49,7	-183,0	213	20,3	131	17
-82,5	45,6	-161,6	511	10,3	162	18
240	81,1	64,5	1100	11,4*	-	19
-140,2	34,5	-191,5	212	16,6	100	20
197,1	33,0	36,1	360	8,7	-	21
96,8	43,0	-42,1	427	7,9	278	22
91,9	45,4	-47,7	440	8,35	362	23
100,4	90,1	-60,2	549	11,66	331	24
279	78,8	46,3	374,6	8,9	499	25
144,0	76,1	-34,0	306	12,3	351	26
51,4	82,7	-85,0	443,7	13,3	360	27
-101	56,8	-188	172	22,5	-	28
32,1	48,8	-88,5	486	8,5	252	29
9,7	51,6	-103,7	482	9,4	225	30
243,1	63,7	78,3	921,8*	11,3*	407	31
193,8	36,8	34,5	350*	9,0*	-	32

Таблиця Д.6 – Величини коефіцієнтів Генрі для водних розчинів деяких газів залежно від температури ($\varphi 10^{-2}$, бар)

Поглинений газ	Температура, °C						Q_p , кДж/кг
	0	10	20	40	60	80	
Аміак	0,02	0,024	0,029	0,039	0,05	-	2070
Ацетилен	7,3	9,7	12,1		-	-	804
Бром	0,213	0,366	0,593	1,33	2,51	4,04	
Діоксид вуглецю	7,37	10,6	14,4	23,6	34,5	-	452
Діоксид сірки	0,164	0,242	0,35	0,65	1,1	1,68	500
Кисень	257	332	405	556	638	695	
Метан	227	301	380	527	635	691	
Оксид вуглецю	356	448	543	705	834	857	
Пропілен	30,4	44,6	62,0	-	-	-	
Сірководень	2,68	3,57	4,83	7,45	10,3	13,5	555
Хлор	2,68	3,9	5,36	7,9	9,6	9,6	
Хлорид водню	0,024	0,026	0,028	0,03	0,03	-	1250
Етан	127	192	267	430	572	670	
Етилен	55,9	77,9	103	148	-	-	

Таблиця Д.7 – Фізико-хімічні властивості деяких хімічних сполук при $t=20$ °C і $P=1$ ат

Хімічна сполука	Хімічна формула	Мольна маса	Густина, кг/м ³	Температура, °C		Теплота фазових перетворень, кДж/кг	
				$t_{кип.}$	$t_{плав.}$	$r_{вип.}$	$q_{плав.}$
Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	58,08	810	56,2	- 94,3	523	98,1
Анілін	C ₆ H ₅ NH ₂	93,1	1022	184,4	- 6,3	448	113,5
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	880	80,2	+5,5	394	126,1
Бутанол	C ₄ H ₉ OH	74,12	810	116,8	- 90	590,4	125,3
Вода	H ₂ O	18	998	100	0	2264	333
Гексан	C ₆ H ₁₄	86	660	68,7	- 95	337,2	151,4
М-Ксилол	C ₈ H ₁₀	106,1	864	139,1	- 47,8	343,6	128
Метанол	CH ₃ OH	32	792	64,7	- 98	1100	99,3
Метилацетат	C ₃ H ₆ O ₂	74,1	930	57,5	- 98,7	411	-
Нітробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	123,1	1200	210,6	+5,8	410,6	94,3
Сірковуглець	CS ₂	76,1	1263	46,3	- 112	352	-
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92,1	870	110,6	- 95	362,5	-
Хлор	Cl ₂	70,9	1600*	-34,04	-100,5	287,8	88,0
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	112,6	1106	132,0	- 45,2	320,5	66,7
Хлороформ	CHCl ₃	119,4	1490	61,2	- 64,5	248	-
Етилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	88,1	900	77,1	- 83,6	373	119
Етанол	C ₂ H ₅ OH	46	790	78,3	- 114	849,3	108

Примітка: * - густина подана при температурі кипіння.

Таблиця Д.8 – Густина деяких рідин залежно від температури

Речовина	Густина (кг/м ³) при температурі °С						
	0	20	40	60	80	100	120
Анілін	1039	1022	1004	987	969	952	933
Ацетон	813	791	768	746	719	693	665
Бензин	767	751	735	717	699	681	665
Бензол	900	879	858	836	815	793	769
Бутиловий спирт	824	810	795	781	766	751	735
Вода	1000	998	992	983	972	958	943
Газ освітлювальний	830	819	808	795	781	766	751
Гексан	677	660	641	622	602	581	559
Діетиленгліколь (ДЕГ)	1130	1120	1100	1092	1074	1060	1046
Дітиловий ефір	736	714	689	666	640	611	576
Етилацетат	924	901	876	851	825	797	768
Етиловий спирт, 100%	806	789	772	754	735	716	693
Ізопропиловий спирт	801	785	768	752	735	718	700
Метилловий спирт, 100%	810	792	774	756	736	714	–
Нітробензол	1223	1203	1183	1163	1143	1123	1103
Сірковуглець	1293	1263	1233	1200	1165	1125	1082
Толуол	884	866	847	828	808	788	766
Хлорбензол	1128	1107	1085	1065	1041	1021	995
Хлороформ	1526	1489	1450	1411	1380	1326	1280
Чотирихлористий вуглець	1633	1594	1556	1517	1471	1434	1390

Таблиця Д.9 - Динамічна в'язкість деяких рідин залежно від температури

Рідина	Динамічний коефіцієнт в'язкості, мПа·с (сП)							
	10°С	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	80 °С	100°С
Аміачна вода, 25%	1,72	1,3	1,05	0,855	0,71	0,6	0,42	0,32
Анілін	6,5	4,4	3,12	2,3	1,8	1,5	1,1	0,8
Ацетон	0,356	0,322	0,293	0,268	0,246	0,23	0,2	0,17
Бензол	0,76	0,65	0,56	0,49	0,436	0,39	0,316	0,26
Вода	1,31	1,0	0,80	0,656	0,55	0,47	0,357	0,284
Гексан	0,355	0,32	0,29	0,264	0,24	0,22	0,19	0,158
Діхлоретан	0,95	0,84	0,74	0,65	0,565	0,51	0,42	0,36
Етилацетат	0,507	0,45	0,40	0,36	0,326	0,297	0,248	0,21
Етанол	1,46	1,19	1,0	0,825	0,70	0,59	0,435	0,326
Метанол	0,68	0,584	0,51	0,45	0,396	0,35	0,29	0,24
Мурашина кислота	2,25	1,78	1,46	1,22	1,03	0,89	0,68	0,54
Нітробензол	0,61	0,54	0,48	0,428	0,386	0,35	0,29	0,245
Оцтова кислота	-	1,22	1,04	0,9	0,79	0,7	0,56	0,46
Сірковуглець	0,396	0,366	0,319	0,29	0,27	0,25	0,21	0,19
Толуол	0,667	0,586	0,522	0,466	0,42	0,38	0,32	0,27
Хлороформ	0,63	0,57	0,51	0,466	0,426	0,39	0,33	0,29
Чотирихлористий вуглець	1,13	0,97	0,84	0,74	0,65	0,59	0,472	0,387

Таблиця Д.10 – Коефіцієнти дифузії газів і пари в газах
($D_0 \cdot 10^6$, м²/с) при нормальних умовах: $t = 0^\circ\text{C}$, $p = 760$ мм рт. ст. **

Дифузійна речовина	Газова фаза					
	Повітря	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Азот	13,2		18,1	17,2	16,3*	
Аміак	17,0	73,6	25,3*			
Бензол	7,7	30,6	7,97		5,28	
Водень	61,1	80,0*	69,7	67,4	58,0	69,4
Водяна пара	21,9	75,0	27,0*		13,8	25,1*
Діоксид вуглецю	13,8	55,0	13,9	16,3*	15,4*	15,3
Діоксид сірки	10,3					
Кисень	17,8	69,7	21,9*	18,1	13,9	
Метан		62,5				20,6
Метилловий спирт	13,3	50,6			8,79	
Сірководень	8,9	36,9			6,30	
Етилацетат	7,15	27,3			4,87	
Етиловий спирт	10,2	37,6			6,85	

Примітки: * - при температурі 20°C;
 ** - при інших температурах і тиску

$$D = D_0(p_0 / p)(T / T_0)^{1,5}.$$

Таблиця Д.11 – Коефіцієнти дифузії газів і пари в деяких рідинах
($D_0 \cdot 10^9$, м²/с) при 20°C і атмосферному тиску*

Розчинена речовина	Розчинник			
	Вода	Бензол	Метанол	Етанол
Азот	1,92			
Аміак	1,78			
Ацетон	1,16			
Бензол	1,09			1,81*
Повітря	2,5		1,33	1,01
Вода			1,75	1,24*
Діоксид вуглецю	1,78		1,05	3,4
Діоксид сірки	1,47			
Кисень	2,10	2,7		2,5
Метан	1,49			
Метилловий спирт	1,60	3,82*		
Сірководень	1,61			
Толуол		1,85*		
Хлороформ		2,50		1,38
Етиловий спирт	1,28*	2,25		

Примітки: * - при температурі 25°C;
 ** - при інших температурах $D_t = D_{20} [1 + 0,02(t - 20)]$.

Таблиця Д.12 – Рівноважний склад рідини і пари (у – х, % мол.) та температури кипіння суміші (°С) для деяких бінарних розчинів при атмосферному тиску (P, мм рт. ст.)

Бінарний розчин	x	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ацетон – бензол	y	0	14,0	24,3	40,0	51,2	59,4	66,5	73,0	79,5	86,3	92,2	100,0
	t	80,2	78,3	76,4	72,8	69,6	66,7	64,3	62,4	60,7	59,6	58,8	56,1
Ацетон – етанол	y	0	15,5	26,2	41,7	52,4	60,5	67,4	73,9	80,2	86,5	92,9	100,0
	t	78,3	75,4	74,0	69,0	65,9	63,6	61,8	60,4	59,1	58,0	57,0	56,1
Бензол – толуол	y	0	11,5	21,4	38,0	51,1	61,9	71,2	79,0	85,4	91,0	95,9	100,0
	t	110,6	108,3	106,1	102,2	98,6	95,2	92,1	89,4	86,8	84,4	82,3	80,2
Бензол – оцетова кислота	y	0	26,0	42,0	59,0	68,6	75,0	79,0	83,0	88,0	92,5	97,0	100,0
	t	118,1	111,4	105,8	99,0	94,0	90,3	88,0	85,7	83,5	82,0	80,8	80,2
Метанол – вода	y	0	26,8	41,8	57,9	66,5	72,9	77,9	82,5	87,0	91,5	95,8	100,0
	t	100,0	92,3	87,7	81,7	78,0	75,3	73,1	71,2	69,3	67,6	66,0	64,5
Метанол – етанол	y	0	7,4	14,3	27,1	39,6	51,5	62,6	72,3	79,8	86,6	93,2	100,0
	t	78,3	77,2	76,5	75,5	73,6	72,2	70,8	69,4	68,2	66,9	65,9	64,9
Мурашина кислота – оцетова кислота	y	0	8,0	14,6	26,0	38,0	48,5	57,6	66,0	74,6	83,6	92,2	100,0
	t	118,1	116,0	115,4	112,8	110,7	108,6	107,0	105,4	103,9	102,5	101,4	100,8
Сірководень – чотирихлористий вуглець	y	0	13,2	24,0	42,3	54,4	64,5	72,6	79,1	84,8	90,1	95,0	100,0
	t	76,3	73,7	71,0	66,0	62,3	59,0	56,1	53,7	51,6	49,6	47,9	46,3
Хлороформ – бензол	y	0	6,5	12,6	27,2	41,0	54,6	66,0	74,6	83,0	90,5	96,2	100,0
	t	80,6	80,1	79,6	78,4	77,2	75,9	74,5	73,1	71,0	68,7	65,7	61,5
Етанол – вода	y	0	33,2	44,2	53,1	57,6	61,4	65,4	69,9	75,3	81,8	89,8	100,0
	t	100,0	90,5	86,5	83,2	81,7	80,8	80,0	79,4	79,0	78,6	78,4	78,4

Таблиця Д.13 – Теплота пароутворення рідин залежно від температури

Речовина	Питома теплота пароутворення, кДж/кг, при температурі, °С					
	20	40	60	80	100	120
Аміак	1190	1102	997	872	708	473
Ацетон	553,1	536,3	519,6	494,4	474,5	448,3
Бензол	435,8	423,2	408,5	395,1	379,2	363,3
Бутиловий спирт	687,2	670,4	653,6	632,7	611,7	586,6
Вода	2448,2	2403,0	2357	2310	2260	2207
Діетиловий ефір	366,6	346,5	326,4	303,8	282,4	257,3
Етилацетат	411,5	399,3	385,9	371,6	355,7	337,7
Етиловий спирт	913,4	900,8	879,9	850,6	812,9	762,6
Ізопропиловий спирт	750,0	724,9	699,7	670,4	636,9	603,4
Метиловий спирт	1173,2	1143,8	1110,4	1060,1	1013,9	951,1
Оцтова кислота	353,4	365,4	375,4	383,8	390,1	390,5
Пропиловий спирт	791,9	768,8	745,8	714,3	683,0	651
Сірковуглець	367,0	356,6	344,4	331,4	316,4	300,4
Толуол	407,7	398,5	388,8	379,2	368,7	357,0
Хлор	253,1	238,2	222,0	198,0	176,8	-
Хлорбензол	369,5	362,4	354,4	346,5	338,1	329,8
Хлороформ	263,1	255,6	247,6	239,7	231,3	222,9
Чотирихлористий вуглець	213,7	208,2	201,9	193,6	185,6	177,2

Таблиця Д.14 – Питома теплоємність рідин залежно від температури

Речовина	Теплоємність (Дж/(кг·К)) при температурі °С						
	0	20	40	60	80	100	120
Анілін	1998	2040	2086	2128	2174	2216	2262
Ацетон	2116	2179	2242	2304	2371	2434	2497
Бензол	1634	1730	1827	1927	2024	2120	2178
Бутиловий спирт	2107	2325	2543	2765	2983	3205	3423
Вода	4232	4186	4182	4190	4190	4232	4274
Гексан	2246	2246	2246	2246	2246	2246	2246
Етилацетат	1848	1919	1990	2066	2137	2208	2279
Етиловий ефір	2212	2267	2409	2652	2891	3130	3364
Етиловий спирт, 100%	2292	2484	2715	2966	3222	3515	3808
Ізопропиловий спирт	2363	2660	2958	3256	3548	3842	4135
Метиловий спирт, 100%	2468	2568	2669	2765	2866	2966	3067
Мурашина кислота	1965	2053	2141	2225	2313	2400	2484
Нітробензол	1400	1454	1508	1567	1622	1676	1735
Сірковуглець	985	997	1014	1026	1039	1056	1068
Толуол	1613	1705	1797	1890	1982	2070	2120
Хлорбензол	1257	1320	1382	1445	1508	1575	1638
Хлороформ	993	1022	1052	1081	1110	1140	1169
Чотирихлористий вуглець	838	863	892	922	947	976	1005

Таблиця Д.15 – Характеристика ситчастих тарілок

Тип тарілки	Діаметр колони, D, мм	Робоча площа тарілки, F_T, M^2	Площа злива, $F_{зл}, M^2$	Периметр злива П, м	Діаметр отворів, мм			Маса тарілки, т, кг
					3	5	8	
					Крок між отворами, мм			
					7-12	10-18	16-25	
					Вільний перетин, %			
ТС	400	0,051	0,004	0,302	6,6-2,3	9,1-2,8	9,1-3,7	8,2
	500	0,089	0,010	0,400	7,6-2,6	10,3-3,2	10,3-4,2	10,0
	600	0,140	0,012	0,480	8,2-2,8	11,2-3,5	11,2-4,6	13,6
	800	0,410	0,020	0,570	10,2-3,5	13,9-4,3	14-5,7	21,0
	1000	0,713	0,036	0,800	10-3,4	13,6-4,2	13,6-5,5	41,5
ТС-Р	1200	1,010	0,060	0,722	8,4-2,7	11,1-3,4	11,1-4,5	62,0
	1400	1,368	0,087	0,760	8,5-3,5	13,9-4,3	13,9-5,7	72,0
	1600	1,834	0,088	0,795	10,4-3,6	14,7-4,4	14,7-5,9	89,0
	1800	2,294	0,123	1,050	13,8-4,7	18,8-5,8	18,8-7,7	115,0
	2000	2,822	0,159	1,190	11,6-3,9	15,8-4,9	15,8-6,5	120,0
	2200	3,478	0,161	1,240	13,3-4,5	17,9-5,5	17,9-7,3	138,0
	2400	3,900	0,217	1,470	11,1-3,8	15,3-4,6	15,3-6,2	172,0
	2600	4,780	0,258	1,540	12,2-4,2	16,7-5,3	16,7-6,8	200,0
	2800	5,640	0,260	1,570	13,7-4,6	18,6-5,7	18,6-7,6	218,0
	3000	6,430	0,315	1,710	12,5-4,3	17,1-5,2	17,1-6,9	240,0
	3200	7,270	0,385	1,860	13-4,4	17,7-5,4	17,7-7,2	265,0

Таблиця Д.16 – Характеристика ковпачкових тарілок

Тип тарілки	Діаметр колони D, мм	Робоча площа тарілки F_T, M^2	Площа проходу пари $F_{п}, M^2$	Площа злива $F_{зл}, M^2$	Периметр злива, П, м	Кількість ковпачків на тарілці п	Діаметр ковпачка $d_k, мм$	Маса тарілки, т, кг
ТСК-1	400	0,090	0,008	0,005	0,302	7	60	10,7
	500	0,146	0,015	0,007	0,400	13	60	13,9
	600	0,215	0,027	0,012	0,480	13	80	21,3
	800	0,395	0,049	0,021	0,570	24	80	30,4
	1000	0,573	0,073	0,050	0,800	37	80	42,7
ТСК-Р	1000	0,64	0,090	0,064	0,665	43	80	57,8
	1200	0,93	0,129	0,099	0,818	39	100	68,6
	1400	1,12	0,162	0,198	1,090	49	100	90,3
	1600	1,47	0,219	0,269	1,238	66	100	118,3
	1800	1,86	0,272	0,334	1,420	86	100	146,0
	2000	2,38	0,385	0,380	1,455	114	100	179,3
	2200	2,99	0,471	0,412	1,606	141	100	211,6
	2400	3,54	0,557	0,505	1,775	168	100	240,8
	2600	4,13	0,638	0,674	2,032	202	100	305,0
	2800	4,74	0,769	0,686	2,096	238	100	349,7
	3000	5,52	0,849	0,778	2,250	272	100	355,0
	3200	6,26	1,180	0,880	2,390	168	150	509,0

**Таблиця Д.17 – Фізико-хімічні властивості
деяких кристалічних солей при $T = 293 \text{ K}$**

Хімічна формула	Молярна маса		Густина, кг/м ³	Питома теплоєм- ність солі, кДж/(кг·К)	Теплота розчинення у воді, кДж/кг
	безводної солі	кристало- гідрату			
1	2	3	4	5	6
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	258,2	474,4	1760	1,374	+89,2
AlNH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	237,1	453,3	1640	1,509	-88,8
Ba(NO ₃) ₂	261,4	-	3240	0,578	+153,9
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	164,1	236,2	1890		-142,0
CuSO ₄ ·5H ₂ O	159,6	249,7	2280	1,127	-48,0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	151,9	278,0	1890	1,447	+66,3
KBr	119,0	-	2750	0,451	+179,6
K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O	138,2	165,2	2040		-11,4
KCl	74,6	-	1980	0,691	+247,1
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,2	-	2680	0,78	+237,5
KNO ₃	101,1	-	2110	0,954	+353,6
KMnO ₄	158,0	-	2700	0,756	+278,4
K ₂ SO ₄	174,3	-	2660	0,784	+51,5
LiCl·H ₂ O	42,4	60,4	1780	1,622	-318,8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	120,4	246,5	1680	1,511	+65,3
MnSO ₄ ·7H ₂ O	150,9	277,0	2090		+52,3
NH ₄ H ₂ PO ₄	115,0	-	1800	1,238	+155,6
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,1	-	1610		+109,0
NH ₄ NO ₃	80,0	-	1725	1,664	+330,7
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,1	-	1770	1,421	+75,4
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	106,0	286,1	1440	1,044	+232,3
NaCl	58,4	-	2170	0,852	+86,1
NaNO ₂	69,0	-	2170	1,257	+215,9
NaNO ₃	85,0	-	2260	1,096	+246,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	142,0	322,2	1460	1,826	+243,3
NiSO ₄ ·7H ₂ O	154,8	280,8	1950	1,306	+63,3
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	161,4	287,6	1960	1,461	+62,2

Примітки. 1 Знак “-“ при цифрах у графі 6 указує на розчинення з поглинанням тепла, знак “+” – на розчинення з виділенням тепла.
2 Розчин, що утворюється, – розведений. При кристалізації знаки змінюються на зворотні.
3 Теплота розчинення отримана при великому розбавленні (більше ніж 400 моль води на моль солі)

Таблиця Д. 18 – Розчинність деяких солей у воді залежно від температури (грам безводної солі на 100 г води)

Формула речовини	*	Температура, °С								
		10	20	30	40	50	60	70	80	100
AlK(SO ₄) ₂	12	4,000	5,900	8,400	11,70	17,00	24,80	40,00	71,00	154,0
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	12	4,800	7,170	10,00	14,40	19,10	26,70	37,70	53,90	109,7
BaCl ₂	2	33,30	35,70	38,20	40,70	43,60	46,40	49,40	52,40	58,80
Ba(NO ₃) ₂	-	7,000	9,200	11,60	14,20	17,10	20,30	23,60	27,00	34,20
Ca(NO ₃) ₂	4	115,3	129,3	152,6	196,0	344,0	-	-	359,0	363,0
CuCl ₂	2	70,90	72,70	77,30	80,80	84,20	87,60	92,30	96,10	110,0
CuSO ₄	5	17,40	20,70	25,00	28,50	33,30	40,00	47,10	55,00	75,40
FeSO ₄	7	20,50	26,50	32,90	40,20	48,60	-	50,90	43,60	-
KBr	-	58,00	64,60	70,00	74,20	79,80	84,50	90,00	95,00	104,0
K ₂ CO ₃	1,5	108,3	110,5	113,7	116,9	121,3	126,8	133,5	139,8	155,7
K ₂ C ₂ O ₄	1	23,70	26,40	28,60	30,80	33,00	35,10	37,20	39,50	44,40
KCl	-	31,00	34,00	37,00	40,50	42,60	45,50	48,10	51,10	56,70
K ₂ CrO ₄	-	60,00	61,70	63,40	65,20	66,80	68,60	70,40	72,10	75,60
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	8,500	13,10	18,20	29,20	37,00	50,50	61,50	73,00	102,0
KH ₂ PO ₄	-	18,40	22,60	27,70	33,50	40,80	50,10	58,70	70,40	-
K ₂ HPO ₄	3	144,3	159,8	178,9	208,1	263,6	263,7	267,7	-	-
KNO ₃	-	20,90	31,60	45,80	63,90	85,50	110,0	138,0	169,0	246,0
KMnO ₄	-	4,400	6,400	9,000	12,60	16,80	22,20	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	9,200	10,90	13,00	14,80	16,60	18,20	19,80	21,40	24,20
MgSO ₄	7	30,90	35,50	40,80	45,60	50,40	55,00	59,50	64,20	73,90
MnCl ₂	4	68,10	73,90	80,70	88,60	98,20	108,6	110,6	112,7	115,3
MnSO ₄	7	60,00	67,80	68,80	72,60	55,00	52,00	48,00	42,50	34,00
Na ₂ B ₄ O ₇	10	1,600	2,700	3,900	6,700	10,50	20,30	24,40	31,50	52,50
Na ₂ CO ₃	10	12,50	21,50	38,80	48,50	-	46,40	46,20	45,80	45,50
NaCl	-	35,80	36,00	36,30	36,60	37,00	37,30	37,80	38,40	39,80
Na ₂ Cr ₂ O ₇	2	170,2	180,1	196,7	220,5	248,4	283,1	323,8	385,4	-
NaNO ₃	-	80,00	88,00	96,00	104,0	114,0	124,0	-	148,0	180,0
NaNO ₂	-	77,90	84,50	91,60	98,40	104,1	112,3	-	135,5	163,1
Na ₂ SO ₄	12	9,000	19,40	40,80	48,80	46,70	45,30	44,10	43,70	42,50
Na ₂ S ₂ O ₃	5	61,00	70,00	84,70	102,6	169,7	206,7	-	248,8	266,0
NiSO ₄	7	32,00	37,00	42,50	47,00	50,15	54,80	59,40	63,20	76,70
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	73,00	75,40	78,00	81,00	-	88,00	-	95,30	103,3
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	57,50	68,60	-	81,80	-	97,60	106,0	-	-
NH ₄ NO ₃	-	150,0	192,0	242,0	297,0	-	421,0	-	580,0	870,0
NaH ₂ PO ₄	2	69,90	85,20	106,5	138,2	158,6	179,3	190,3	207,3	246,6
Na ₂ HPO ₄	12	3,600	7,700	20,80	51,80	80,20	82,90	88,10	94,20	102,2
(COOH) ₂	2	6,000	9,500	14,50	21,60	-	44,30	-	84,40	-

Примітка: * - стабільний кристалогідрат в інтервалі температур 0 – 25 °С

Таблиця Д.19 – Густина насичених водних розчинів деяких солей, ρ_p , кг/м³

Формула солі	Температура, °С							
	10	20	30	40	50	60	70	80
AlK(SO ₄) ₂	1040	1050	1070	1100	1140	1210	1290	1440
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	1040	1050	1060	1090	1120	1170	1210	1290
Ca(NO ₃) ₂	-	1460	1620	1670	1790	-	-	-
KBr	1340	1370	1380	1400	1420	-	-	-
KCl	1164	1174	1182	1188	1193	1198	1202	1205
KNO ₃	1110	1170	1220	1280	1330	1390	1440	1490
K ₂ SO ₄	1070	1080	1090	1100	1105	1110	1114	1117
MgSO ₄	1260	1290	1330	1350	1380	1410	1420	1430
NH ₄ H ₂ PO ₄	1140	1160	1180	1210	1240	1270	1300	-
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	1250	1258	1267	1277	1286	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	1245	1246	1248	1248	1252	1252	1255	-
NaCl	1204	1200	1196	1191	1187	1183	1178	1175
NaNO ₂	1340	1347	1357	1367	1376	-	-	-
NaNO ₃	1370	1380	1400	1410	1430	1440	1460	1480
Na ₂ SO ₄	1080	1150	1290	1320	1310	1290	1280	1270
NiSO ₄	1310	1360	1400	1440	1470	1500	-	-

Таблиця Д.20 – Коефіцієнти молекулярної дифузії ($D_x \cdot 10^9$ м²/с) деяких солей у водних розчинах

Розчинена сіль	Температура, К	Молярна концентрація солі m (моль безводної солі/кг H ₂ O)		
		0,5m	3,0m	(x)m
AlK(SO ₄) ₂	301	0,500	-	0,430*
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	298	-	-	0,375*
Ca(NO ₃) ₂	287	-	-	(0,14)-0,850
CuSO ₄	298	0,340	-	(2,00)-0,266
FeSO ₄	293	-	-	(2,00)-0,940
KBr	298	1,880	1,280	(4,00)-2,430
KCl	298	1,850	2,110	(4,00)-2,200*
KNO ₃	291,5	1,300	-	(2,50)-1,169
K ₂ SO ₄	298	-	-	(0,95)-0,830*
MgSO ₄	288,5	0,530	0,509	(4,50)-0,627
NaCl	298	1,470	1,560	(5,00)-1,590
NaNO ₃	286	0,900	0,880	(5,00)-0,960
Na ₂ SO ₄	283	-	-	(1,50)-0,764
NH ₄ NO ₃	298	1,720	1,580	(5,00)-1,470
(NH ₄) ₂ SO ₄	298	0,940	1,110	(4,00)-1,140

Примітка: * Коефіцієнт дифузії солі в насиченому розчині

Таблиця Д.21 – Динамічні коефіцієнти в'язкості, μ_p (мПа·с), водних розчинів деяких солей при $T = 298$ К

Розчинена речовина	Молярна концентрація m , моль/кг H_2O		
	0,5 <i>m</i>	1,0 <i>m</i>	(<i>x</i>) <i>m</i>
BaCl ₂	1,00	1,10	1,3*
Ca(NO ₃) ₂	1,00	1,15	(3,00) – 2,20
CuSO ₄	1,21	1,67	(1,20) – 1,80
KBr	0,88	0,86	(5,00) – 0,94
K ₂ CO ₃	1,04	1,19	(4,00) – 2,90
KH ₂ PO ₄	1,11	1,20	(3,10) – 1,83*
K ₂ HPO ₄	1,07	1,34	(2,00) – 1,94
K ₂ CrO ₄	0,96	1,07	(2,00) – 1,31
K ₂ Cr ₂ O ₇			(0,34) – 0,90
LiNO ₃	0,92	0,99	(9,00) – 2,40
Mg(NO ₃) ₂	1,04	1,22	(3,00) – 2,50
MgSO ₄	1,22	1,72	(2,00) – 3,40
MnSO ₄	1,21	1,69	(3,00) – 7,10
NH ₄ H ₂ PO ₄	1,05	1,16	(5,50) – 2,48*
NH ₄ NO ₃	0,88	0,87	(6,00) – 0,93
Na ₂ CO ₃	1,15	1,51	(2,00) – 2,58
ZnSO ₄	1,22	1,69	(2,00) – 3,36

Примітка: * – в'язкість насиченого розчину при 25 °С

Таблиця Д.22 – Середня температура і відносна вологість атмосферного повітря в деяких містах України

Назва міста	Взимку (січень)		Влітку (липень)	
	t , °С	φ , %	t , °С	φ , %
Дніпропетровськ	- 6,0	88	22,3	60
Київ	- 6,0	89	19,3	69
Луганськ	- 7,0	84	22,2	59
Львів	- 4,0	87	18,1	74
Миколаїв	- 4,0	88	23,1	63
Одеса	- 3,1	88	22,6	61
Севастополь	2,0	83	23,3	68
Харків	- 7,7	88	20,3	65
Херсон	- 3,4	89	23,3	62

Навчальне видання

Врагов Анатолій Петрович

Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв

Навчальний посібник

Відповідальний редактор
Редактор
Комп'ютерне верстання

К.Т. Добровольської

Формат 60x84/16.
Ум. друк. арк.
Тираж 500 прим.

Підписано до друку
Папір офс.
Обл.-вид. арк.
Вид. №

2007
Друк офс.
Гарнітура Таймс.
Замовлення №

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті.
40007, Суми, вул. Римського – Корсакова, 2.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
ДК № 2365 від 08.12.2005 р.
Надруковано в друкарні СумДУ
40007, Суми, вул. Римського – Корсакова, 2.