

Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации

**Нижекамский химико-технологический институт
(филиал)**

федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

М.Г. Гарипов, Д.Н. Латыпов

**Лабораторный практикум по массообменным
процессам**

Учебное пособие

Санкт-Петербург-2021

УДК: 664.002.5.(075)

Г 20

Печатается по решению редакционно-издательского совета
НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Рецензенты:

Салахов И.И., кандидат технических наук;

Мерзляков С.А., кандидат технических наук, доцент.

Гарипов М.Г.

Г 20 Лабораторный практикум по массообменным процессам: учебное пособие /М.Г. Гарипов, Д.Н. Латыпов-Санкт - Петербург: Свое издательство, 2021. – 92 с.

В практикуме представлены восемь работ, относящихся к разделу массообменных процессов дисциплины «Процессы и аппараты пищевых производств». В нём содержатся теоретические основы процессов массообмена, абсорбции, адсорбции, ректификации, экстракции, растворения, сушки, кристаллизации, примеры и задачи, описание лабораторных установок, методики проведения экспериментов и обработки опытных данных, контрольные вопросы.

Практикум предназначен для студентов технологических, механических и других направлений бакалавриата всех форм обучения.

Подготовлен на кафедре ПАХТ НХТИ КНИТУ.

ISBN 978-5-4386-2088-4

© Гарипов М.Г., Латыпов Д.Н., 2021

© Свое издательство 2021

Содержание

Работа № 1. Основы массообмена.....	4
Работа № 2. Ректификация.....	18
Работа № 3. Абсорбция.....	29
Работа № 4. Адсорбция.....	41
Работа № 5. Экстракция.....	52
Работа № 6. Сушка.....	63
Работа № 7. Растворение.....	72
Работа № 8. Кристаллизация.....	81
Библиографический список.....	91

Работа 1

Основы массообмена

Цель работы:

- 1) научиться рассчитывать материальный баланс массообменного процесса;
- 2) ознакомиться с фазовым равновесием, механизмом и кинетикой массообмена.

1.1. Количественный состав фаз

Сырье и промежуточные продукты химических производств имеют сложный качественный состав. Неоднородные (гетерогенные) жидкие и газовые системы разделяются гидромеханическими способами (фильтрование, осаждение, центрифугирование и т. д.). Массообменными процессами (ректификация, абсорбция, экстракция и т. д.) разделяются гомогенные (однофазные) газовые, жидкие и твердые системы. Исключение – сушка (как правило, разделяются системы жидкость – твердое). При этом фазы обмениваются компонентами через поверхность их раздела, и в результате получают относительно чистые продукты. Количественный состав фаз выражают с помощью массовых, мольных, объемных долей или процентов. Применяют объемные массовые (кг/м^3) и объемные мольные концентрации (моль/м^3). Состав газовых смесей можно выражать также через парциальные (частичные) давления компонентов. Также используют относительные концентрации (кг А/кг В).

Пример 1.1. Аммиак поглощается водой из азота при нормальных условиях ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ и $273 \text{ К} = 0^\circ \text{С}$). Начальная относительная концентрация аммиака в газе $0.018 \text{ кг NH}_3/\text{кг N}_2$. Вода на выходе из насадочного абсорбера содержит $0,2 \text{ кмоль NH}_3/\text{кмоль H}_2\text{O}$.

Определить: 1) парциальное давление и мольную долю аммиака в газовой смеси; 2) массовую долю аммиака в воде.

Решение: По закону Дальтона мольная доля компонента идеального газа равна его объемной доле или отношению парциального давления компонента к общему давлению смеси:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{v_{\text{NH}_3}}{v_{\text{NH}_3} + v_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3} + p_{\text{N}_2}}$$

где n_i – число молей;

v_i – парциальный объем;

p_i – парциальное давление компонента.

Молярные массы компонентов:

$$M_{\text{NH}_3} = 14 + 3 \cdot 1 = 17 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$M_{\text{N}_2} = 14 \cdot 2 = 28 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

Число молей компонентов в газе (на 100 кг N_2):

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{1,8}{17} = 0,11$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{100}{28} = 3,57$$

Мольная доля аммиака в газе:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2}} = \frac{0,11}{0,11 + 3,57} = 0,03$$

Парциальное давление аммиака в газе:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{общ}} \cdot y_{\text{NH}_3} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,03 = 3039 \text{ Па}$$

Масса компонентов в жидкости (на 100 кмоль воды):

$$m_{\text{NH}_3} = 17 \cdot 2 = 34 \text{ кг}; m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 100 = 1800 \text{ кг}.$$

Массовая доля аммиака в жидкости:

$$\bar{x}_{NH_3} = \frac{34}{34 + 1800} = 0,019$$

Контрольные вопросы.

1. Для чего необходимо знать количественный состав фаз?

2. Какие вы знаете способы выражения концентраций компонентов?

3. Как сделать пересчет концентрации компонента из массовой доли в мольную долю и наоборот?

Задача 1.1. Парциальное давление вещества x в смеси с воздухом $p = 100 + 25 \cdot N_B$ мм.рт.ст., где N_B - номер варианта. Общее давление бинарной смеси $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760$ мм.рт. ст. Определить массовую и относительную массовую концентрацию компонента x в смеси с воздухом (см. табл. 1.1). Мольная масса воздуха $M_{\text{возд}} = 29 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$.

Таблица 1.1

N_B	1	2	3	4	5
x	H_2	O_2	CO_2	CO	H_2O
N_B	6	7	8	9	10
x	SO_2	SO_3	N_2O	NO_2	N_2O_3
N_B	11	12	13	14	15
x	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	Cl_2
N_B	16	17	18	19	20
x	HCl	NH_3	NO	C_2H_4	H_2S

1.2. Материальный баланс

Материальный баланс является частным случаем закона сохранения массы. Материальный баланс в общем виде:

$$\sum G_{\text{прих}} = \sum G_{\text{расх}} \quad (1.2)$$

т.е., суммарный приход веществ равен их суммарному расходу. Например, для аппарата баланс по потокам (рис. 1.1):

$$\sum_{i=1}^m G_i = \sum_{j=1}^n G_j + \sum_{k=1}^r g_k \quad (1.3)$$

где $\sum_{i=1}^m G_i$ – масса всех веществ, поступающих в аппарат в m потоках (кг или $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$);

$\sum_{j=1}^n G_j$ – масса всех компонентов, покидающих аппарат в n потоках;

$\sum_{k=1}^r g_k$ – суммарные потери всех r веществ за счет утечек. Баланс для аппарата по k -му компоненту:

$$\sum_{i=1}^m G_i \cdot C_{ik} = \sum_{j=1}^n G_j \cdot C_{jk} + g_k, \quad (1.4)$$

где $\sum_{i=1}^m G_i \cdot C_{ik}$ – суммарный приход k -го компонента в m потоках;

$\sum_{j=1}^n G_j \cdot C_{jk}$ – масса k -го компонента, выходящего из аппарата в n потоках;

C_{ik} и C_{jk} – концентрации k -го компонента в i -ом и j -ом потоках; g_k – потери k -го компонента.

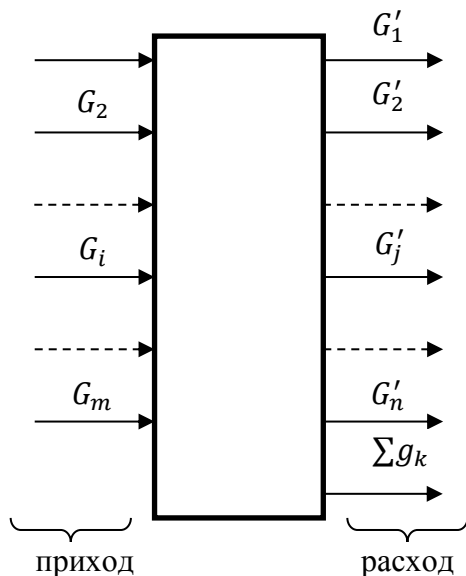


Рис. 1.1. Схема массообменного аппарата с материальными потоками: G_i - массовый расход i - того потока; G_j - массовый расход j - того выходного потока;- ; g_k –потери k -го компонента

Пример 1.2. В противоточном экстракторе ацетон экстрагируется чистым хлорбензолом из 49%(масс.) водного раствора (рис. 1.2). Расход раствора $G_F = 100 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$. Рафинатная фаза ($G_R = 50 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$) содержит $\bar{x}_R=2\%$ ацетона. Определить расход экстрактной фазы G_E и концентрацию ацетона в ней $\bar{y}_E$, если соотношение экстрагента и исходного раствора $G_S: G_F = 1: 1$.

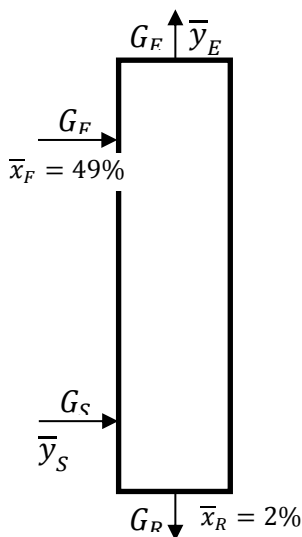


Рис. 1.2. Схема противоточного экстрактора

Решение:

Общий баланс по колонне:

$$G_F + G_S = G_E + G_R \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Откуда, } G_E &= G_F + G_S - G_R = \\ &= 100 + 100 - 50 = 150 \frac{\text{кг}}{\text{час}}. \end{aligned}$$

Баланс по ацетону:

$$G_F \cdot \bar{x}_F = G_E \cdot \bar{y}_E + G_R \cdot \bar{x}_R. \quad (1.6)$$

Откуда,

$$\bar{y}_E = \frac{G_F \cdot \bar{x}_F - G_R \cdot \bar{x}_R}{G_E} = \frac{100 \cdot 0,49 - 50 \cdot 0,02}{150} 0,32 = 32\%$$

Контрольные вопросы

1. Какой закон отражает материальный баланс?
2. С какой целью составляется материальный баланс?
3. Чем различаются общий (по потокам) и частный (покомпонентный) материальные балансы?

Задача 1.2

Сколько влаги $W(\frac{\text{кг}}{\text{час}})$ нужно удалить из влажного материала в сушилке ($G_H = 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$), чтобы влажность материала (отношение массы влаги к массе влажного материала) уменьшилось с X_H до $X_K = 10\%$ (масс.). $X_H = 80 - 2 \cdot N_B$.

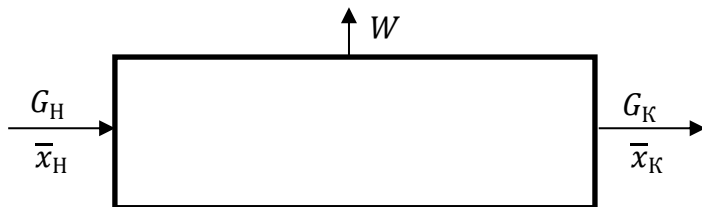


Рис. 1.3. Схема сушилки: G_H и G_K -массовые расходы влажного и высушенного материала; W -массовый расход удалённой влаги.

1.3. Фазовое равновесие при массообмене.

Массообменные процессы обратимы, т.е. могут идти в прямом и обратном направлениях (испарение – конденсация, растворение-кристаллизация). Любой обратимый процесс стремится к положению динамического равновесия. В состоянии равновесия скорости прямого и обратного процессов одинаковы, например, скорость абсорбции равна скорости десорбции. При этом в стационарном процессе концентрации распределяемого (переходящего) компонента в контактирующих фазах не изменяются во времени. Положение равновесия зависит от температуры, давления и концентраций компонентов во взаимодействующих фазах. Изменение любого из этих параметров смещает состояние равновесия по принципу Ле-Шателье (обратимый процесс сопротивляется внешнему воздействию). Например, при повышении температуры увеличивается скорость десорбции, т.е. эндотермического процесса (тепло поглощается). Это снижает эффект роста температуры.

Отклонение от положения равновесия оценивается движущей силой процесса. Она равна положительной разности рабочей (фактической) и равновесной

концентраций переходящего компонента в одной и той же фазе: $\Delta y = y - y^*$ (*относится к состоянию равновесия). В положении равновесия движущая сила и общая скорость процесса (разность скоростей прямого и обратного процессов) равны нулю, так как одинаковы скорости прямого и обратного процессов.

Направление массообменного процесса определяется следующим образом. Распределяемый компонент переходит из фазы, в которой его фактическая концентрация выше равновесной, в фазу, в которой его рабочая концентрация ниже равновесной, так как рабочая концентрация вещества всегда стремится к своему равновесному значению. Если время контакта фаз достаточно, то переход компонентов из одной фазы в другую завершается достижением фазового равновесия.

Фазовое равновесие чаще всего иллюстрируется диаграммой состав – состав ($x - y$).

Рабочая линия процесса массообмена – графическая зависимость между рабочими концентрациями распределяемого компонента в контактирующих фазах. Каждая точка рабочей линии соответствует определенному поперечному сечению массообменного аппарата.

Равновесная линиямассообменного процесса – графическая зависимость между равновесными концентрациями переходящего компонента во взаимодействующих фазах.

Равновесная концентрация – предельная для данных условий (давление, температура, состав фаз) концентрация диффундирующего компонента в данной фазе, т.е. концентрация насыщения. Поэтому рабочая линия не может пересекать равновесную линию, а только может подойти к ней сколь угодно близко. В реальных промышленных аппаратах фазовое равновесие обычно не достигается (недостаточно время контакта фаз).

Пример 1.3. Ацетон поглощается из воздуха водой в противоточном абсорбере (рис. 1.4). Концентрация ацетона в воздухе понижается с $\bar{Y}_H$ до $\bar{Y}_K$ (кг ацетона/кг воздуха), а содержание ацетона в воде повышается с $\bar{X}_H$ до $\bar{X}_K$ (кг ацетона/кг воды). Нарисовать рабочую диаграмму $\bar{X}$ - $\bar{Y}$ процесса абсорбции, если фазовое равновесие для данной системы известно.

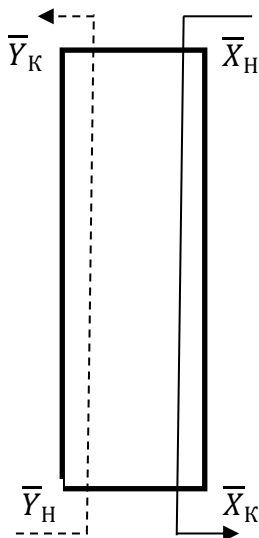


Рис. 1.4. Схема противоточного абсорбера: $\bar{Y}_i$ и $\bar{X}_i$ - относительные массовые концентрации ацетона в воздухе и воде.

Решение: Вначале по известным данным о фазовом равновесии строим равновесную кривую $\bar{Y}^* = f(\bar{X})$. Затем откладываем точки $(\bar{Y}_K, \bar{X}_H)$ и $(\bar{Y}_H, \bar{X}_K)$ и, соединяя их, получаем рабочую линию $\bar{Y} = f(\bar{X})$.

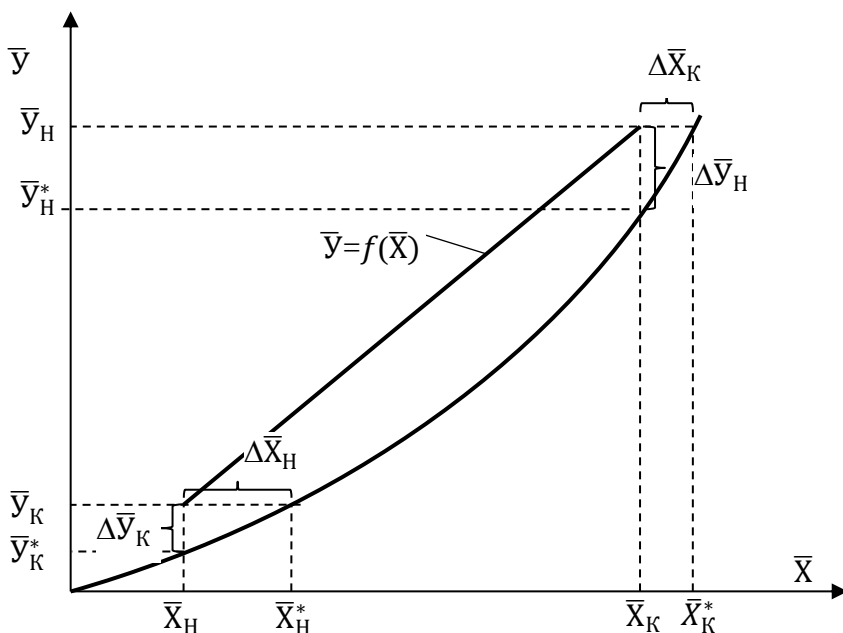


Рис. 1.5. Рабочая диаграмма противоточной абсорбции (поглощение ацетона водой из воздуха).

Движущая сила на концах аппарата:

а) по газовой фазе $\bar{Y}_H = \bar{Y}_H - \bar{Y}_H^*$; $\Delta \bar{Y}_K = \bar{Y}_K - \bar{Y}_K^*$;

б) по жидкой фазе $\Delta \bar{X}_H = \bar{X}_H^* - \bar{X}_H$; $\Delta \bar{X}_K = \bar{X}_K^* - \bar{X}_K$;

Здесь н – начало (вход в аппарат), к – конец (выход из аппарата). $X^* > X$ и $Y > Y^*$, что соответствует переходу ацетона из газовой фазы в жидкую, т.е. поглощению ацетона водой.

Контрольные вопросы

1. Что такое фазовое равновесие?

2. От каких параметров зависит равновесие? В чем суть принципа Ле-Шаталье?

4. Как нужно изменить давление для увеличения скорости поглощения ацетона водой из воздуха, если процесс сопровождается уменьшением объема системы?

5. Что такое движущая сила процесса массообмена?

6. Как определить направление процесса массообмена?

Задача 1.3. Нарисовать рабочую диаграмму $\bar{X} - \bar{Y}$ для прямоточного абсорбера, если известны $\bar{Y}_H$, $\bar{Y}_K$ и $\bar{X}_H$. Использовать равновесную линию предыдущего примера. Определить движущую силу на концах аппарата по обеим фазам.

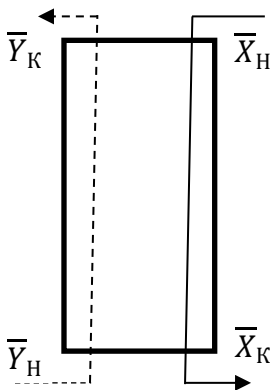


Рис. 1.6. Схема прямоточного абсорбера.

1.4. Понятие о кинетике и механизме массообмена.

Кинетика—учение о скорости процесса. Общая скорость массообмена оценивается количеством веществ, переходящих из одной фазы в другую фазу через всю межфазную поверхность (например, поверхность капель или пузырьков) в единицу времени. Удельная скорость (интенсивность) массообмена равна отношению общей скорости процесса к межфазной поверхности, через

которую диффундируют компоненты. Скорость массообмена зависит от его механизма. Массообмен может осуществляться молекулярной, конвективной и турбулентной диффузией (проникновением).

Молекулярная диффузия – перенос вещества в жидкой или газовой среде в виде отдельных молекул за счет их теплового (хаотического) движения. В чистом виде молекулярная диффузия – в неподвижной среде. Скорость молекулярной диффузии мала.

Повысить скорость диффузии можно перемешиванием системы или повышением скорости потока. При этом возникает конвективная диффузия – перенос вещества макрообъемами или частицами среды (струйками жидкости или газа).

Наиболее интенсивный вид переноса вещества - турбулентная диффузия– конвективная диффузия в турбулентном режиме.

Механизм массопереноса наглядно иллюстрируется следующей схемой (Рис. 1.7)

В ядрах потоков градиент концентрации равен нулю, т.к. за счет интенсивной турбулентной диффузии концентрации выравниваются. К межфазной поверхности примыкают пограничные диффузионные слои толщиной δ_y и δ_x . В этих слоях имеется градиент концентраций, благодаря которому осуществляется массоперенос преимущественно молекулярной диффузией. Чем ближе к межфазной поверхности, тем меньше роль конвективной диффузии.

Согласно основному уравнению массоопердачи скорость массообмена:

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta y_{cp} \quad (1.7)$$

$$M = K_x \cdot F \cdot \Delta x_{cp} \quad (1.8)$$

где M – мольный (или массовый) расход переходящего компонента через межфазную поверхность F (м^2), т.е. диффузионный поток (кмоль/с);

K_y и K_x – коэффициенты массоопередачи по фазам Φ_y и Φ_x . Это количество вещества, диффундирующего за 1 с через м^2 межфазной поверхности при единичной средней движущей силе процесса $\Delta u_{\text{ср}} = 1$.

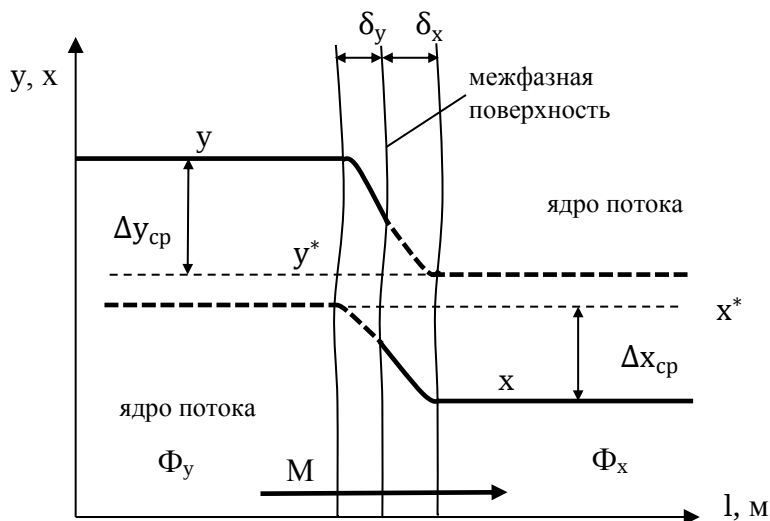


Рис. 1.7. Схема механизма массообмена: y и x – средние рабочие концентрации распределяемого компонента в ядрах потоков; δ_y и δ_x – толщины пограничных диффузионных слоёв; $y_{\text{гр}}$ и $x_{\text{гр}}$ – граничные концентрации переходящего компонента (на межфазной поверхности); y^* и x^* – равновесные концентрации распределяемого компонента в ядрах потоков, соответствующие средним рабочим концентрациям этого компонента в ядрах потоков другой фазы: $y^* = f(x)$; $x^* = f(y)$.

Коэффициент массоотдачи зависит от критерия Рейнольдса, свойств среды (σ , μ , ρ и т. д.), конструктивных параметров аппарата и т. п.

Интенсифицировать массообмен можно перемешиванием системы, при этом падает средняя движущая сила процесса, но это с избытком компенсируется ростом коэффициента массоотдачи и межфазной поверхности. Поверхность контакта фаз увеличивается при уменьшении размеров насадочных тел (колец, сёдел, спиралей и т.д.). Повысить интенсивность массообмена можно увеличением средней движущей силы процесса массопередачи (заменой прямотока фаз противотоком), изменением температуры и давления).

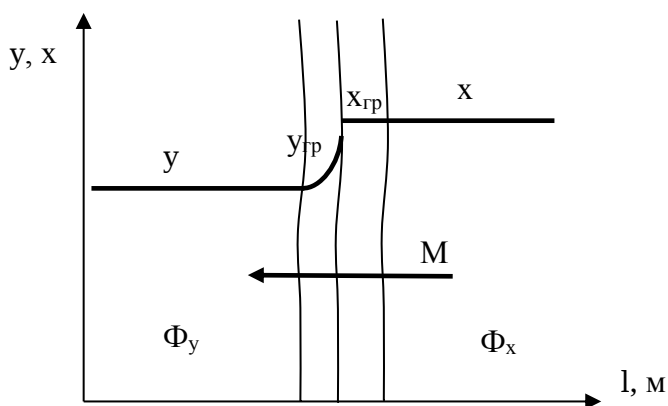


Рис. 1.8. Профиль концентраций переходящего компонента для испарения воды в воздух: Φ_y и Φ_x -фазы воздуха и воды; M - диффузионный поток; y и x -мольные доли воды в ядрах потоков; $y_{гр}$ и $x_{гр}$ -границные концентрации воды (на межфазной поверхности).

Пример 1.4. Нарисовать профиль концентраций переходящего компонента для испарения воды в воздух.

Решение: Поскольку фаза воды – однокомпонентная система, то концентрация воды в ней постоянна.

Концентрация водяного пара в воздухе величина переменная.

Вопросы

1. Что вы понимаете под скоростью массообмена?
2. В чем сущность молекулярной, конвективной и турбулентной диффузии?
3. Объясните схему механизма массоопердачи.
4. Чем различаются интенсивность и эффективность работы массообменного аппарата?
5. Как интенсифицировать массообмен?

Задача 1.4. Нарисовать профиль концентраций метанола, переходящего из воды в воздух.

Работа 2 Ректификация

Цель работы: усвоение физической сути процесса ректификации и методики определения основных размеров ректификационной колонны и мощности кипятильника.

2.1. Сущность ректификации

Ректификация— разделение жидких бинарных или многокомпонентных смесей на отдельные компоненты или фракции многократным контактом неравновесных восходящей паровой и нисходящей жидкой фаз.

Ректификация применяется для разделения реакционных смесей, нефтепродуктов, сжиженных газов и т. д.

Процесс ректификации основан на разности температур кипения компонентов при данном давлении или на различной летучести веществ при фиксированной

температуре. Например, при заданном давлении 760 мм рт. ст. температура кипения бензола $t_b = 80^{\circ}\text{C}$, толуола $t_m = 110^{\circ}\text{C}$. При температуре 100°C давление насыщенных паров бензола $P_b^0 = 1344$ мм рт. ст., толуола $P_m^0 = 559$ мм рт. ст. Бензол называется НК (низкокипящий компонент) или ЛЛК (легколетучий компонент). Толуол называется ВК (высококипящий компонент) или ТЛК (труднолетучий компонент)

Ректификация осуществляется по следующей схеме (Рис. 2.1).

Исходная смесь (питание) после подогрева обычно до температуры кипения в теплообменнике 5 подается на тарелку питания 3. Здесь она смешивается с потоком флегмы, стекающим с верхней части колонны. Одна часть кубовой жидкости испаряется в кипятильнике 4 и образует восходящий паровой поток колонны. Другая часть (кубовой остаток) выводится из установки. При разделении бинарной смеси по составу это почти ВК. При контакте фаз на тарелке пар нагревает жидкость. В результате из жидкости испаряется НК, а из пара конденсируется ВК. Паровая фаза, проходя через слои жидкости на всех тарелках, постепенно обогащается НК (первый закон Коновалова), а жидкая фаза, стекая с верхних тарелок на нижние, постепенно обогащается ВК. Выходящие с верха колонны пары конденсируются в дефлегматоре 6. Часть конденсата паров (флегма) возвращается через гидрозатвор 8 на верхнюю тарелку для орошения колонны с целью лучшего разделения смеси. Другая часть (дистиллят) выводится из установки через конденсатор (холодильник) 7. По составу это почти НК.

Верхняя секция колонны (выше тарелки питания) – укрепляющая (концентрационная). В ней пары укрепляются НК. Нижняя секция колонны (ниже тарелки питания) –

исчерпывающая (отгонная). В ней из жидкости исчерпывается НК.

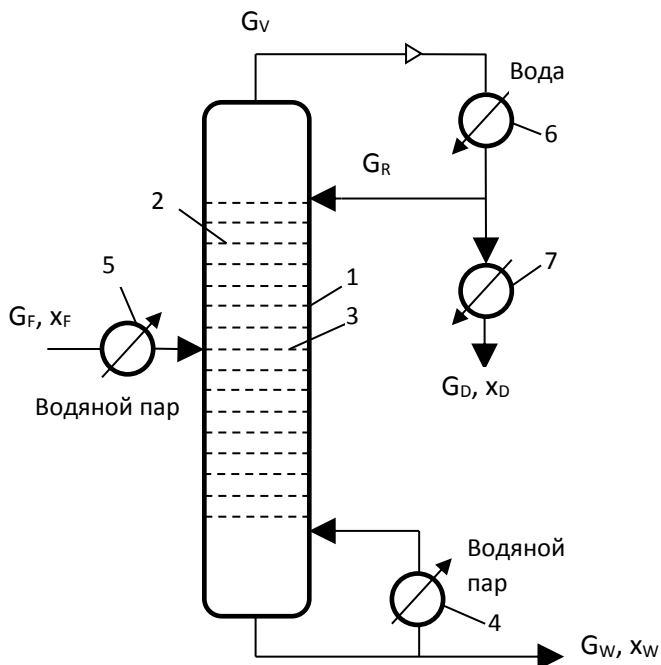


Рис.2.1. Схема ректификационной установки: 1 – корпус колонны; 2 – тарелка; 3 – тарелка питания; 4 – кипятильник; 5 – подогреватель питания; 6 – дефлегматор; 7 – конденсатор (холодильник); G_F , G_V , G_R , G_D и G_W – мольные расходы питания, паров, флегмы, дистиллята и остатка; x_F , x_D , x_W – мольные доли НК в питании, дистилляте и остатке.

Вопросы

1. Что вы понимаете под ректификацией?
2. Для чего используется ректификация?
3. Какие процессы происходят на тарелке?
4. Какими компонентами обогащаются дистиллят и кубовый остаток при разделении смеси бензол – толуол?
5. Что такое флегма и для чего она применяется?
6. Как называются верхняя и нижняя секции ректификационной колонны?

2.2. Фазовое равновесие

Идеальные растворы подчиняются законам Рауля и Дальтона:

$$p_i = P_i^0 \cdot x_i^* = P \cdot y_i^* \quad (2.1)$$

где p_i – равновесное парциальное давление i – го компонента над раствором;

P_i^0 – давление насыщенного пара (упругость пара) чистого компонента (пропорционально температуре);

P – общее давление над раствором; x_i^* и y_i^* – равновесные мольные доли i – го компонента в жидкости и паре.

По закону Рауля равновесное парциальное давление компонента над раствором пропорционально мольной доле этого компонента в жидкой фазе. По закону Дальтона это же давление пропорционально мольной доле данного компонента в паровой фазе.

Чаще всего для анализа и расчета ректификации используют диаграммы фазового равновесия t - x , y и x - y (рис.2.2 и 2.3).

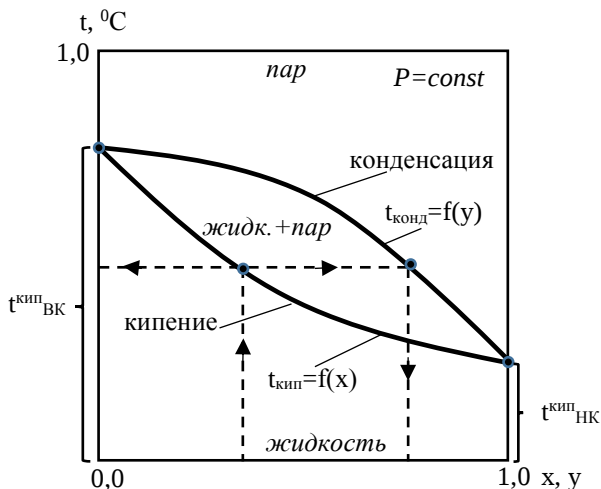


Рис.2.2 Диаграмма фазового равновесия t - x , y : y -мольная доля НК в паровой фазе; x -мольная доля НК в жидкой фазе; t -температура.

На диаграмме t - x , y изображены зависимость температуры конденсации паров бинарной смеси от мольной доли НК в паровой фазе (верхняя кривая) и температуры кипения этой же смеси от мольной доли НК в жидкости (нижняя кривая).

По диаграмме $t - x$, y можно определить температуру кипения смеси данного состава. Эта температура равна температуре конденсации образовавшихся при кипении этой смеси паров.

Из соотношений (2.1) с использованием условий

$$\sum_{i=1}^n y_i^* = 1 \text{ и } \sum_{i=1}^n x_i^* = 1 \quad (2.2)$$

Можно получить уравнение фазового равновесия Фенске:

$$y^* = \frac{\alpha \cdot x^*}{1 + (\alpha - 1) \cdot x^*} \quad (2.3)$$

где $\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0}$ — относительная летучесть компонентов. Она равна отношению давлений насыщенных паров чистых НК и ВК при данной температуре ($\alpha \geq 1$). Чем выше α исходной смеси, тем легче ее разделить ректификацией.

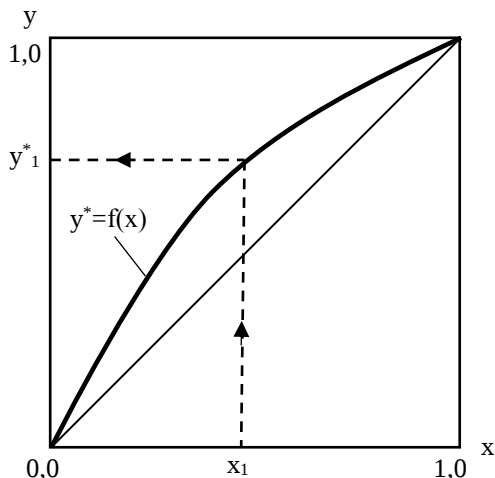


Рис.2.3. Диаграмма фазового равновесия x - y : x и y — мольные доли НК соответственно в жидкой и паровой фазах.

Контрольные вопросы.

1. В чем суть законов Рауля и Дальтона?
2. Какие зависимости изображаются на диаграмме $t' - x, y$, что по ней можно определить?
3. Продемонстрируйте первый закон Коновалова с помощью диаграммы x - y .
4. Для чего можно применить уравнение Фенске?

Задача 2.1. Построить равновесную линию на x - y диаграмме для смеси бензол-толуол с использованием

давлений насыщенных паров этих компонентов при 100°C и уравнения (2.3).

2.3. Материальный баланс процесса и определение флегмового числа

Пусть G_F , G_V , G_R , G_D и G_W – мольные расходы питания, паров, флегмы, дистиллята и остатка (см.рис.2.1); X_f , X_d , X_w – мольные доли НК в питании, дистилляте и остатке.

Мат.баланс ректификационной колонны по потокам:

$$G_F + G_R = G_V + G_W \quad (2.4)$$

Но так как $G_V = G_R + G_D$, то

$$G_F = G_D + G_W \quad (2.5)$$

Мат.баланс по НК:

$$G_F \cdot x_F = G_D \cdot x_D + G_W \cdot x_W \quad (2.6)$$

Важнейший показатель процесса ректификации-флегмовое число R , т.е отношение расходов флегмы и дистиллята: $R = \frac{G_R}{G_D}$. Флегмовое число изменяется в пределах: $R = R_{\min} \div \infty$, при $R = \infty$ колонна работает без отбора дистиллята (сама на себя).

Эффективность разделения смеси, диаметр проектируемой колонны и расходы теплоносителей (водяного пара в кипятильнике и воды в дефлегматоре) пропорциональны флегмовому числу, а высота проектируемой колонны и производительность колонны обратно пропорциональны R . При неправильном выборе R

растут капитальные и эксплуатационные затраты на процесс.

Минимальное флегмовое число определяют по формуле:

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F}, \quad (2.7)$$

где y_F^* - мольная доля НК в паровой фазе, равновесной с жидкостью питания.

Рабочее флегмовое число можно вычислить по формуле:

$$R_{\text{раб}} = 1,3 \cdot R_{\min} + 0,3 \quad (2.8)$$

Пример 2.1. Определить мольную долю бензола в бинарной смеси бензол-толуол, если массовая доля бензола в этой смеси $x_6 = 0,4$. Мольные массы компонентов: $M_6 = 78 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, $M_m = 92 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$.

$$\text{Решение: } x_6 = \frac{0,4/78}{0,4/78 + 0,6/92} = 0,44.$$

Контрольные вопросы

1. Какой физический смысл уравнений мат. баланса колонны?
2. Что такое флегмовое число и как оно влияет на процесс ректификации?
3. При каком флегмовом числе достигается наилучшая четкость разделения смеси?

Задача 2.2. Необходимо ректифицировать бинарную смесь бензол-толуол. Расход питания $G_F = 0,5 + 0,3 \cdot N_8$ кг/с, массовая концентрация бензола в питании $\bar{x}_F = 30 + N_8\%$, в

дистилляте $\bar{x}_d=96\%$, в остатке $\bar{x}_w=3\%$. Определить рабочее флегмовое число и мольные доли $\bar{x}_F$, $\bar{x}_d$ и $\bar{x}_w$.

2.4. Определение размеров колонны и расхода тепла в кипятильнике.

Рабочая диаграмма x - y процесса ректификации содержит равновесную и рабочие линии. Для построения рабочих линий можно использовать уравнение рабочей линии верхней секции колонны:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1} \quad (2.9)$$

где $\frac{R}{R+1} = \tan \alpha$, где α - угол наклона рабочей линии к оси абсцисс;

$\frac{x_D}{R+1}$ – отрезок, отсекаемый рабочей линией на оси ординат.

Уравнение (2.9) линейно, т.е. рабочую линию можно построить по двум точкам.

Для построения рабочих линий колонны вначале отмечаем на диагонали диаграммы x - y (рис. 2.4) точки А ($y_W = x_W$, пренебрегаем исчерпывающим действием кипятильника) и В ($y_D = x_D$, пренебрегаем укрепляющим действием дефлегматора).

Далее откладываем на оси ординат от нуля отрезок, равный $\frac{x_D}{R+1}$. Затем соединяем точки В и С прямой линией и находим точку пересечения отрезка ВС с вертикалью x_F , т.е. т. D. Соединяем точки А и D прямой линией. Линии BD и AD – рабочие линии соответственно верхней и нижней секций колонны.

Высота тарельчатой части колонны пропорциональна числу теоретических тарелок n_T .

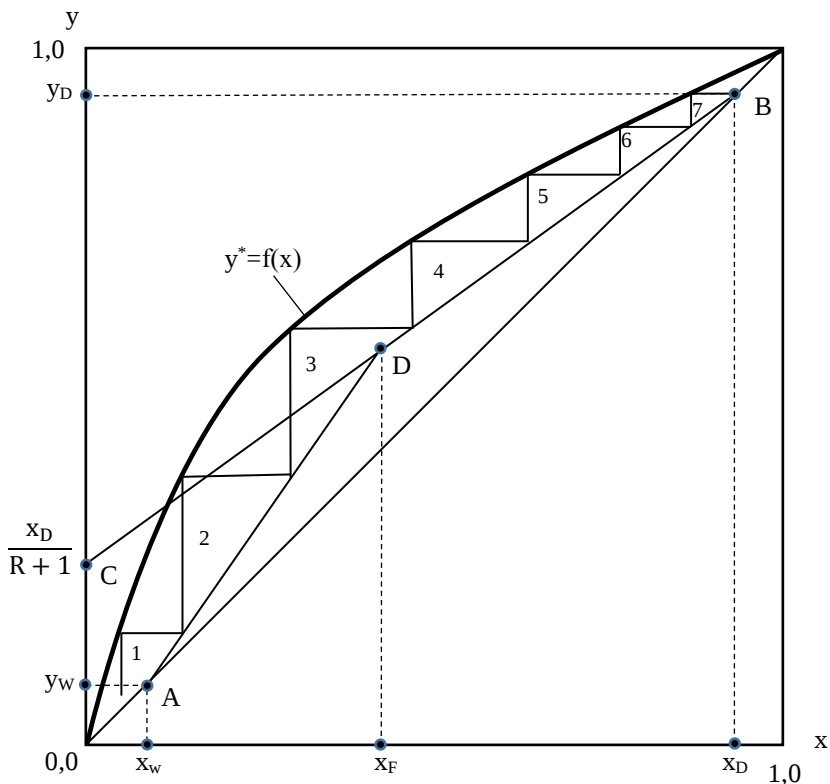


Рис. 2.4. Рабочая диаграмма ректификации бинарной смеси бензол-толуол (определение числа теоретических тарелок): AD- рабочая линия исчерпывающей части колонны; BD- рабочая линия укрепляющей части колонны.

На теоретической тарелке достигается равновесие между взаимодействующими потоками жидкости и пара. Число тарелок n_T можно приблизительно определить графическим способом. Для этого вписывают прямоугольные треугольники между равновесной и рабочими линиями в интервале $x = x_W \div x_D$. Количество этих треугольников равно n_T .

Число действительных (реальных) тарелок n_D больше числа теоретических тарелок n_T , т.к. на реальной тарелке равновесие не достигается (недостаточно время контакта фаз):

$$n_D = \frac{n_T}{\eta_{cp}}, \quad (2.10)$$

где η_{cp} – средний КПД тарелок (по опытным данным $\eta_{cp} = 0,3 \div 0,8$)

Степень достижения равновесия на i -ой тарелке определяется КПД тарелки η_i :

$$\eta_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{y_{i+1}^* - y_i}, \quad (2.11)$$

где η_i – отношение фактического изменения концентрации НК на i -ой тарелке, к максимально возможному изменению этой концентрации на данной тарелке.

Для теоретической тарелки $\eta = 1$.

Высота тарельчатой части колонны определяется по формуле:

$$H_T = (n_D - 1) \cdot h, \quad (2.12)$$

где h – расстояние между тарелками.

Диаметр колонны находят по объемному расходу паровой фазы $(R + 1) \cdot G_D$:

$$D = \sqrt{\frac{(R+1) \cdot G_D}{0.785 \cdot \rho_{\Pi} \cdot W_{\Pi}}}, \quad (2.13)$$

где ρ_{Π} – средняя плотность паров,

W_{Π} – максимально допустимая скорость паров в колонне.

Мощность кипятильника также вычисляют по расходу паров:

$$Q = (R + 1) \cdot G_D \cdot r, \quad (2.14)$$

где r —удельная массовая теплота парообразования кубовой жидкости, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

Контрольные вопросы

1. Как строятся рабочие линии ректификационной колонны?
2. Как зависит высота колонны от массообменной эффективности тарелок?
3. Как влияет флегмовое число на мощность кипятильника?

Задача 2.3. Определить по условиям предыдущей задачи высоту и диаметр колонны, и мощность кипятильника, если $\eta_{\text{ср}} = 0.5$, $h=0.35\text{м}$, $\rho_{\text{п}}=2,75\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $W_{\text{п}}=0,55\frac{\text{м}}{\text{с}}$, $r=400\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

Работа 3 Абсорбция

Цель работы:

- 1) научиться составлять материальный баланс абсорбции;
- 2) получить представление о равновесии (статике) и кинетике абсорбции;
- 3) освоить методику определения основных размеров абсорбера.

3.1. Фазовое равновесие абсорбции.

Абсорбция– селективное поглощение одного или нескольких компонентов из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем – абсорбентом.

Цель абсорбции – разделение газовых смесей, получение целевых продуктов ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$), извлечение из газов ценных веществ, очистка газовых смесей от нежелательных компонентов.

Примеры абсорбции – извлечение водой из воздуха ацетона, метанола, поглощение бензола поглотительным маслом из коксового газа и т.д.

Физическая абсорбция – физическое растворение поглощаемого компонента (абсорбтива) в абсорбенте.

Химическая абсорбция(хемосорбция) – абсорбция, сопровождаемая химической реакцией.

Десорбция – процесс, обратный абсорбции – выделение растворенных в абсорбенте компонентов. При этом поглотитель регенерируется (восстанавливается).

Фазовое равновесие абсорбции подчиняется закону Генри и принципу Ле-Шателье.

Согласно закону Генри, равновесное парциальное давление абсорбтива в жидкости:

$$p_A^* = E_A \cdot x_A \quad (3.1)$$

где E_A – константа (коэффициент) Генри компонента А. E_A зависит от природы вещества А и абсорбента и растет с увеличением температуры, $[E_A]=[Pa]$.

Разделим обе части уравнения (3.1) на общее давление P :

$$\frac{p_A^*}{P} = \frac{E_A}{P} \cdot x_A \quad (3.2)$$

Так как по закону Дальтона:

$$\frac{p_A^*}{P} = y_A^*,$$

то $y_A^* = m_A \cdot x_A$, (3.3)
 где m_A = константа фазового равновесия (растворимости), или коэффициент распределения.
 Уравнение (3.3) – другая форма записи закона Генри.

Из уравнений (3.2) и (3.3):

$$x_A^* = \frac{P}{E_A} \cdot y_A \quad (3.4)$$

т.е. растворимость газа в жидкости x_A^* пропорциональна общему давлению в системе и обратно пропорциональна температуре, т.к. $E \sim T$.

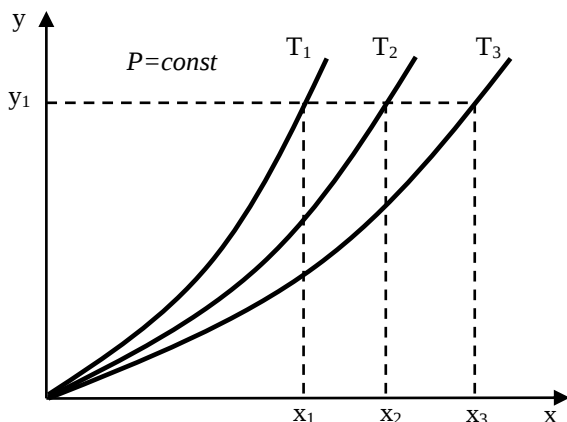


Рис. 3.1. Диаграмма фазового равновесия изобарного процесса абсорбции:

x_1, x_2, x_3 - равновесные растворимости абсорбтива в абсорбенте при температурах T_1, T_2, T_3 при $p = \text{const}$.

Пример 3.1. Нарисовать равновесные кривые $y^* = f(x)$ для экзотермического (тепло выделяется) поглощения SO_3 водой из воздуха при $T_1 > T_2 > T_3$.

Решение.

Так как с повышением температуры растворимость падает, то $x_1 < x_2 < x_3$, т. е. минимальная растворимость x_1 – при максимальной температуре T_1 . Это соответствует принципу Ле-Шателье, т.к. с увеличением температуры ускоряется десорбция – эндотермический процесс (тепло поглощается). Таким образом, система сопротивляется росту температуры.

Контрольные вопросы

1. Что такое абсорбция?
2. В чем сущность закона Генри?
3. Как зависит растворимость газа в жидкости от температуры и давления?

Задача 3.1. По условиям примера нарисовать равновесные кривые

$y^* = f(x)$ при $P_1 > P_2 > P_3$, $T = \text{const}$. Объем системы при поглощении уменьшается. Дать объяснение по принципу Ле-Шателье.

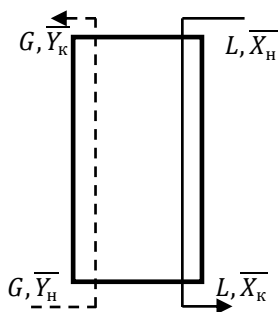


Рис. 3.2. Схема противоточного абсорбера: $\bar{Y}_H$ и $\bar{X}_H$ – относительные массовые концентрации абсорбтива соответственно в газовой и жидкой фазах.

3.2. Материальный баланс.

Материальный баланс по абсорбтиву:

$$G \cdot (\bar{Y} - \bar{Y}_K) = L \cdot (\bar{X}_K - \bar{X}_H) = M \quad (3.5)$$

где $\bar{Y}$ и $\bar{X}$ – относительные массовые концентрации поглощаемого компонента в газовой и жидкой фазах,

$[\bar{Y}] = [\text{кг/кг инертного газа}]$,

$[\bar{X}] = [\text{кг/кг абсорбента}]$; M – полный диффузионный поток (кг/с), т.е. общая масса абсорбтива, переходящего за 1с через всю межфазную поверхность (по всей высоте аппарата) из газа в жидкость; L и G – массовые расходы поглотителя и инертного газа, кг/с.

Удельный расход абсорбента l :

$$l = \frac{L}{G} = \frac{M}{G \cdot (\bar{X}_K - \bar{X}_H)} = \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_K}{\bar{Y}_K - \bar{Y}_H} \quad (3.6)$$

Минимальный удельный расход абсорбента – при максимальном $\bar{X}_K$, равно $\bar{X}_K^*$:

$$l_{\min} = \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_K}{\bar{X}_K^* - \bar{X}_H} \quad (3.7)$$

Фактический удельный расход поглотителя:

$$l = \varphi * l_{\min} \quad (3.8)$$

где φ коэффициент избытка поглотителя, $\varphi > 1$.

Эффективность абсорбции оценивается степенью поглощения (извлечения) абсорбтива:

$$C_{\Pi} = \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_K}{\bar{Y}_H} \quad (3.9)$$

Пример 3.2. Определить удельный массовый расход чистой воды для поглощения аммиака из инертного газа в противоточном абсорбере. Начальная концентрация аммиака в газе 5%объемных. Степень поглощения аммиака $S_{\Pi}=0,9$. Коэффициент избытка поглотителя $\varphi=1,3$. Уравнение равновесной линии в относительных массовых концентрациях $\bar{Y}^* = 0,61 \cdot \bar{X}$

Молярная масса инертного газа 29 кг/кмоль.

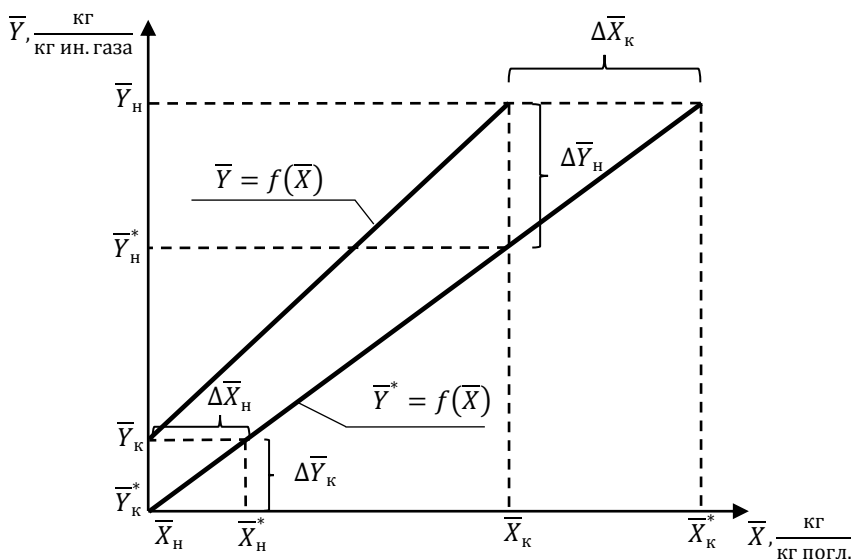


Рис. 3.3. Рабочая диаграмма противоточного абсорбера: $\bar{Y}$ и $\bar{X}$ — относительные массовые концентрации аммиака в инертном газе и воде соответственно.

Решение:

Определим начальную относительную массовую концентрацию NH_3 в газе:

$$\bar{Y}_H = \frac{5 \cdot 17}{95 \cdot 29} = 0.031 \frac{\text{кг} \cdot \text{NH}_3}{\text{кг ин. газа}}$$

Конечная концентрация NH_3 в газе:

$$\bar{Y}_K = \bar{Y}_H \cdot (1 - C_{\Pi}) = 0.031 \cdot 0.1 = 0.003 \frac{\text{кг} \text{NH}_3}{\text{кг ин. газа}}$$

Конечная равновесная концентрация NH_3 в воде:

$$\bar{X}_K^* = \bar{Y}_H / m = 0.031 / 0.61 = 0.051 \frac{\text{кг} \text{NH}_3}{\text{кг} \text{H}_2\text{O}}$$

т. к. $\bar{X}_H = 0$, то удельный массовый расход воды:

$$l = \varphi \cdot l_{\min} = \varphi \cdot \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_K}{\bar{X}_K^*} = 1.3 \frac{0.031 - 0.003}{0.051} = 0.71 \frac{\text{кг} \text{H}_2\text{O}}{\text{кг ин. газа}}$$

Контрольные вопросы

1. Как составляются общий и покомпонентный баланс абсорбера?
2. Как удельный расход поглотителя влияет на конечную концентрацию абсорбтива в нем?
3. Чем характеризуется эффективность абсорбции?
4. Как взаимосвязаны интенсивность и эффективность работы абсорбера?

Задача 3.2. Определить степень поглощения метилового спирта чистой водой из инертного газа в противоточном насадочном абсорбере. Концентрация метанола в воде на выходе из абсорбера 70% от равновесной. $Y^* = 1.15X$ – уравнение равновесной линии в относительных мольных концентрациях. Расход инертного

газа при средней температуре 27°C и $P = 760$ мм рт.ст. $G = 1050 + 25 \cdot N_{\text{в}}$ м³/ч, а расход воды $L = 1250 + 25 \cdot N_{\text{в}}$ кг/ч.

3.3. Кинетика абсорбции.

Скорость абсорбции определяется по основному уравнению массопередачи:

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta u_{\text{ср}} \text{ - по фазе } \Phi_y \quad (3.10)$$

или

$$M = K_x \cdot F \cdot \Delta x_{\text{ср}} \text{ - по фазе } \Phi_x$$

где M – диффузионный поток, или скорость абсорбции, т.е. количество распределяемого компонента, переходящего из одной фазы в другую фазу через межфазную поверхность F за 1с (кг/с, кмоль/с); F – поверхность контакта фаз, или межфазная поверхность, или поверхность массопередачи, м²; K_y и K_x – коэффициенты массопередачи в фазах Φ_y и Φ_x кмоль/[м² · с · (единица концентрации)]. Это количество распределяемого вещества, переходящего через 1м² межфазной поверхности из одной фазы в другую за 1с при единичной средней движущей силе процесса массопередачи. $\Delta u_{\text{ср}} = (u - u^*)_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила абсорбции, т.е. положительная средняя разность рабочей и равновесной концентраций распределяемого компонента в одной и той же фазе.

При перемешивании скорость абсорбции M растет за счет увеличения K_y и F , при этом $\Delta u_{\text{ср}}$ несколько снижается.

Если в уравнении $y^* = m \cdot x$ коэффициент распределения $m = \text{const}$ и сопротивление межфазной

поверхности массопереносу незначительно, выполняются уравнения аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \text{ или } \frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{m \cdot \beta_y}, \quad (3.11)$$

где β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи в фазах. Размерности коэффициентов массоотдачи и массопередачи одинаковы.

$1/K_y$ и $1/K_x$ – сопротивление массопередаче; $1/\beta_y$, $1/\beta_x$, m/β_x , $1/(m \cdot \beta_y)$ – сопротивление массоотдаче. Если сопротивлением массотдаче в одной из фаз незначительно, то $K_y \approx \beta_y$ или $K_x \approx \beta_x$. Повысить скорость абсорбции можно увеличением скорости потока той фазы, сопротивление массотдаче в которой больше. Коэффициенты массоотдачи β_y и β_x зависят от множества факторов (μ , ρ , σ , Re , конструкции аппаратов и т.д.) и определяются по критериальным уравнениям.

Для насадочных абсорберов:

$$F = a \cdot 0.785 \cdot D^2 \cdot H = \psi \cdot \sigma \cdot D^2 \cdot H, \quad (3.12)$$

где a – удельная поверхность контакта фаз m^2/m^3 ; D – внутренний диаметр аппарата, м; H – высота слоя насадки, м; σ – удельная поверхность сухой насадки m^2/m^2 . Коэффициент смоченности насадки $\psi < 1$. В массообмене участвует не вся, а только смоченная, т.е. активная поверхность насадки. Чем мельче насадочные тела, тем больше σ и выше массообменная эффективность, но больше и гидравлическое сопротивление слоя насадки.

Если $m = \text{const}$, то

$$\Delta y_{cp} = \frac{\Delta y_{\delta} - \Delta y_m}{\ln(\Delta y_{\delta} / \Delta y_m)} \text{ при } (\Delta y_{\delta} / \Delta y_m) > 2, \quad (3.13)$$

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{\Delta y_{\delta} + \Delta y_{\text{м}}}{2} \text{ при } (\Delta y_{\delta} / \Delta y_{\text{м}}) < 2, \quad (3.14)$$

где Δy_{δ} и $\Delta y_{\text{м}}$ – большая и меньшая движущие силы на концах аппарата.

Пример 3.3. По условиям примера 3.2 (см. раздел 2) определить среднюю движущую силу процесса в газовой фазе $\Delta y_{\text{ср}}$, если вода на выходе из абсорбера содержит 0.02 кг NH_3 /кг воды.

Решение. Равновесная концентрация NH_3 в газе на входе в абсорбер $\bar{y}_{\text{Н}}^* = \bar{y}_{\text{К}} \cdot m = 0.02 \cdot 0.61 = 0.012 \text{ кг NH}_3/\text{кг ин.газа}$; движущая сила в газовой фазе на нижнем конце аппарата:

$\Delta \bar{y}_{\text{Н}} = \bar{y}_{\text{Н}} - \bar{y}_{\text{Н}}^* = 0.031 - 0.012 = 0.019 \text{ кг NH}_3/\text{кг ин.газа}$; движущая сила на верхнем конце абсорбера:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{y}_{\text{К}} &= \bar{y}_{\text{К}} - \bar{y}_{\text{К}}^* = 0.003 - 0 = \\ &= 0.003 \text{ кг NH}_3/\text{кг ин.газа}; \end{aligned}$$

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{\Delta \bar{y}_{\text{Н}} - \Delta \bar{y}_{\text{К}}}{\ln(\Delta \bar{y}_{\text{Н}} / \Delta \bar{y}_{\text{К}})} = \frac{0.019 - 0.003}{\ln(0.019 / 0.003)} = 0.009 \text{ кг NH}_3/\text{кг ин.газа}$$

Контрольные вопросы

1. Что такое скорость абсорбции, от чего она зависит?
2. В чем физический смысл коэффициента массопередачи?
3. Что является движущей силой процесса абсорбции?
4. Как влияет перемешивание на скорость абсорбции?
5. От чего зависит межфазная поверхность?

Задача 3.3. По условиям задачи 3.2 (см. раздел 2) найти среднюю движущую силу процесса в жидкой фазе $\Delta \bar{X}_{\text{ср}}$, если в газе, входящем в аппарат, содержится 120 г метилового спирта в 1 м³ инертного газа при рабочих условиях.

3.4. Определение диаметра и высоты абсорбера

Диаметр абсорбера вычисляется по формуле объемного расхода:

$$D = \sqrt{\frac{V_{\text{сек}}}{0,785 \cdot \omega}} \quad (3.15)$$

где $V_{\text{сек}}$ – секундный объемный расход газовой фазы, м³/с; ω – средняя фиктивная (отнесенная к сечению полого аппарата) скорость газа, м/с.

Рабочая высота абсорбера определяется или по числу единиц переноса, или по числу теоретических тарелок. Высота слоя насадки:

$$H = \frac{G}{K_y \cdot S \cdot \sigma \cdot \psi} * \int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - y^*} = h_{oy} * n_{oy} \text{— для фазы } \Phi_y; \quad (3.16)$$

$$H = \frac{L}{K_x \cdot S \cdot \sigma \cdot \psi} * \int_{X_H}^{X_K} \frac{dX}{X^* - X} = h_{ox} * n_{ox} \text{— для фазы } \Phi_x; \quad (3.17)$$

$$h_{oy} = \frac{H}{n_{oy}} = \frac{G}{K_y \cdot S \cdot \sigma \cdot \psi}; \quad h_{ox} = \frac{H}{n_{ox}} = \frac{L}{K_x \cdot S \cdot \sigma \cdot \psi}; \quad (3.18)$$

$$n_{oy} = \int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{y_H - y_K}{\Delta y_{\text{ср}}}; \quad n_{ox} = \int_{X_H}^{X_K} \frac{dX}{X^* - X} = \frac{X_K - X_H}{\Delta X_{\text{ср}}}; \quad (3.19)$$

где G – расход инертного газа, кмоль/с; L – расход абсорбента, кмоль/с; K_y –коэффициент массопередачи, кмоль/[м²*с*(кмоль/кмоль ин.газа)]; K_x –коэффициент массопередачи, кмоль/[м²*с*(кмоль/кмоль абсорбента)]; S – площадь поперечного сечения колонны; $S = 0,785 * D^2$, м²; σ –удельная поверхность насадки, м²/м³; ψ – коэффициент

смоченности насадки; h_{oy} - высота единицы переноса (ВЕР), м; n_{oy} - общее число единиц переноса.

Физический смысл общего числа единиц переноса: n_{oy} -изменение концентрации абсорбтива по всей высоте колонны, приходящееся на единицу средней движущей силы процесса массопередачи. Чем выше n_{oy} , тем эффективнее массоперенос, тем меньше ВЕР, тем ниже проектируемая колонна.

Пример 3.4. Определить высоту слоя насадки по условиям примера (см. разделы 2 и 3), если расход инертного газа при атмосферном давлении и температуре 25°C 800 м³/ч, фиктивная скорость газа в абсорбере 0.6 м/с, удельная поверхность насадки 180 м²/м³, коэффициент смоченности насадки 0.85, коэффициент массопередачи $K_y = 0,01$ кг аммиака/[м²*с(кг аммиака/кг ин.газа)].

Решение. Массовый расход инертного газа:

$$G = \frac{G * T_0 * M_{ин.г.}}{3600 * 2,4 * T} = \frac{800 * 273 * 29}{3600 * 22,4 * 298} = 0,26 \text{ кг/с}$$

Площадь поперечного сечения абсорбера:

$$S = G/\omega = \frac{800}{3600 * 0,6} = 0,37 \text{ м}^2$$

Высота слоя насадки:

$$H_n = \frac{G'}{K_y * S * \sigma * \psi} * \frac{y_n - y_k}{\Delta y_{cp}} = \frac{0.26}{0.01 * 0.37 * 180 * 0.85} * \frac{0,031-0,003}{0,009} = 1,43 \text{ м.}$$

Контрольные вопросы

1. Как определяется диаметр абсорбера?

2. Как вычисляется рабочая высота насадочного абсорбера?

3. В чем физический смысл числа единиц переноса?

4. Как зависит высота проектируемой насадочной колонны от числа единиц переноса?

Задача 3.4.

Вычислить диаметр абсорбера по условиям задачи 3.2 (см. разделы 2 и 3), если коэффициент массопередачи $K_x = 0,6$ кмоль спирта/ [$\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot (\text{кмоль спирта}/\text{кмоль воды})$], высота слоя насадки $H_n = 6,5$ м, удельная поверхность насадки $200 \text{ м}^2/\text{м}^3$, коэффициент смоченности насадки $\psi = 0,9$.

Работа №4

Адсорбция

Цель работы:

- экспериментальное изучение процесса адсорбции паров ацетона на стационарном слое адсорбента;
- изучение динамики адсорбции;
- проверка модели Шилова и расчёт некоторых параметров этой модели.

4.1. Термины и определения

Адсорбцией называется поглощение одного или нескольких компонентов, называемых **адсорбтивом**, из смеси газов, паров или жидкостей твёрдыми телами, называемыми **адсорбентом**. После концентрирования адсорбтива на поверхности и в порах адсорбента, целевой компонент называется **адсорбатом**.

4.2. Применение адсорбции

1. *Очистка* газовой или жидкой фазы от ненужных примесей. Например, очистка питьевой воды, промышленных стоков и газовых выбросов, спирта, сахара, регулирование качества пива. Удаление различных запахов, осушка газов.

2. *Выделение* ценного компонента из газовой или жидкой фазы. Например, улавливание летучих растворителей в окрасочных производствах, получение ценных веществ из морской воды и т.п.

3. Способность адсорбентов накапливать и постепенно отдавать различные вещества позволяют использовать адсорбцию для решения задач *хранения*.

4. Адсорбенты широко используются в качестве *носителей* катализаторов.

5. Экзотермичность адсорбции и эндотермичность десорбции обуславливают разработку *адсорбционных тепловых машин*.

6. Для *разделения* газов, например воздуха, используется метод короткоцикловой безнагревной адсорбции.

4.3. Основы теории адсорбции

Адсорбция происходит на поверхности твердого вещества, поэтому в качестве адсорбентов применяются пористые вещества с большой удельной поверхностью. Например, силикагели обладают удельной поверхностью 180-200 м²/г, активированные угли 500-1800 м²/г.

Основной рабочей характеристикой адсорбента является *активность*.

Статической активностью a_c^* называется количество вещества, поглощенное единицей массы или

объёма адсорбента к моменту достижения равновесия фаз в *статических* условиях.

Величина a_c^* зависит от природы адсорбента и адсорбтива, концентрации адсорбтива C , от температуры и давления.

Для конкретного адсорбента

$$a_c^* = f(T, C) \quad (4.1)$$

где a_c^* - статическая активность, кг адсорбата/кг (или м³) адсорбента; C – концентрация адсорбтива в газовой или жидкой фазе.

Заменяя концентрацию C на парциальное давление p компонента в газовой фазе и приняв $T = const$, получим *изотермы адсорбции*

$$a_c^* = f(C) \quad (4.2)$$

$$a_c^* = f(p) \quad (4.3)$$

Изотермы адсорбции имеют самые различные виды, определяются экспериментально или расчетным путем (рисунок 4. 1).

Экзотермичность адсорбции и уменьшение концентрации адсорбтива в газе по ходу процесса делают выгодным проведение процесса адсорбции при пониженной температуре и повышенном давлении газа.

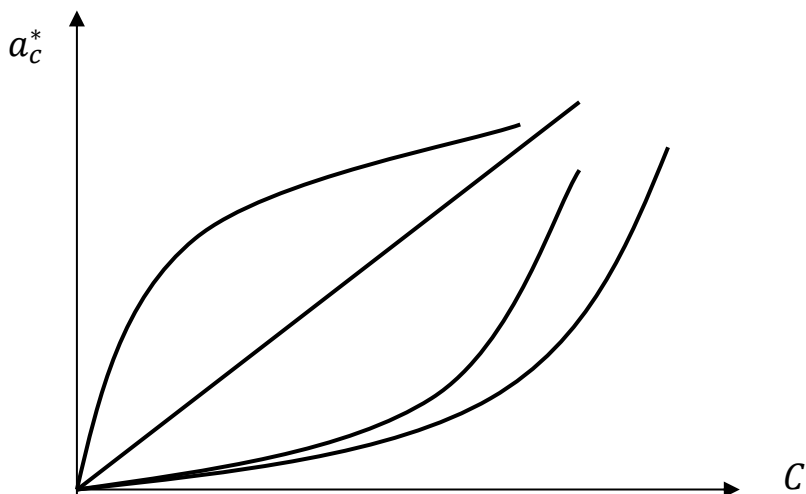


Рис.4.1. Примеры изотерм адсорбции.

При работе адсорбера с неподвижным слоем адсорбента процесс идет не в статическом, а в динамическом режиме. На рисунке 4.2 показаны различные стадии взаимодействия слоя адсорбента с потоком газа, содержащим адсорбтив. В момент времени τ_n слой не контактирует с газом, в момент τ_1 начинается контакт адсорбента с газом и поглощение адсорбтива. Момент τ_2 соответствует этапу формирования фронта адсорбции высотой H_0 , который заканчивается в момент τ_f . Далее зона адсорбции высотой $\tau_{пр}$ перемещается со скоростью U вверх по слою. Появление за слоем незахваченных молекул адсорбтива называют «проскоком». Соответственно, время от τ_n до $\tau_{пр}$ называют временем *защитного действия*.

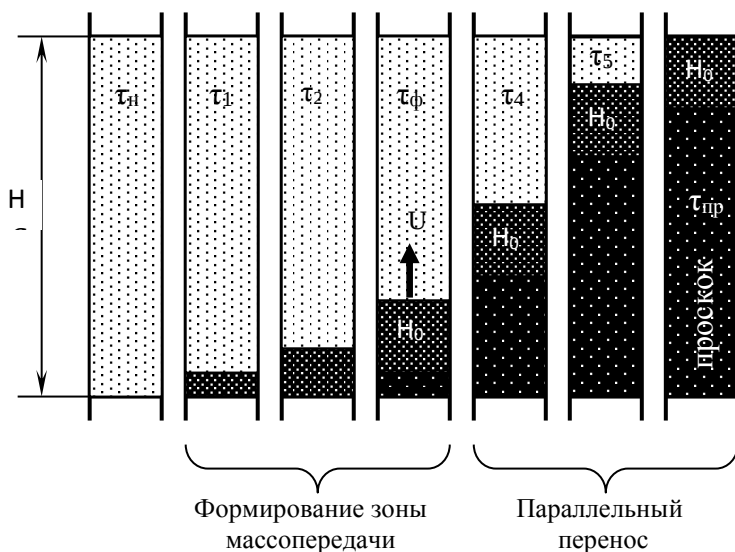


Рис.4.2. Динамика процесса адсорбции

Время защитного действия можно определить по уравнению Н.А. Шилова

$$\tau_{np} = KH - \tau_0 = \frac{1}{U}H - \tau_0, \quad (4.4)$$

где K - коэффициент защитного действия слоя, с/м; τ_0 - потеря времени защитного действия, с;

$$K = \frac{1}{U}, \quad (4.5)$$

U - скорость движения зоны массопередачи, м/с.

Время τ_0 обусловлено тем, что при выводе слоя адсорбента из работы в момент τ_{np} слой H_0 еще не насыщен полностью. Поэтому *динамическая активность* всегда меньше статической $a_d < a_c^*$.

Уравнение (4) является уравнением прямой, не проходящей через начало координат. На практике линия получается криволинейной с изломом в точке А (рис. 4.3). Криволинейный участок – это период формирования зоны массопередачи.

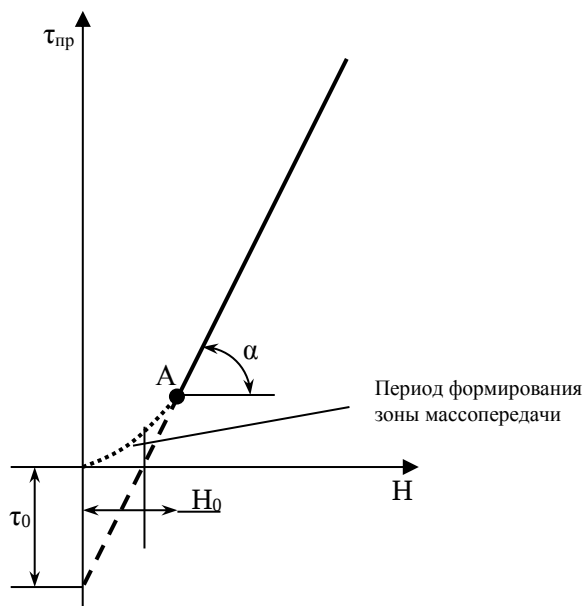


Рис. 4.3. Зависимость времени защитного действия $\tau_{\text{пр}}$ от высоты слоя абсорбента.

Прямолинейный участок соответствует этапу параллельного переноса фронта адсорбции. Тангенс угла наклона этого прямолинейного участка $\operatorname{tg} \alpha = K$, т.е. равен коэффициенту защитного действия слоя абсорбента. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует времени потери защитного действия слоя τ_0 .

4.4. Описание лабораторной установки

Из редуктора баллона 1 газ под давлением 0,1-0,2 ат подается через регулировочные вентили 3 на ротаметры 2. Первый поток чистого газа направляется в колонку с адсорбентом 6. Второй поток газа поступает в четырехходовой кран 4.

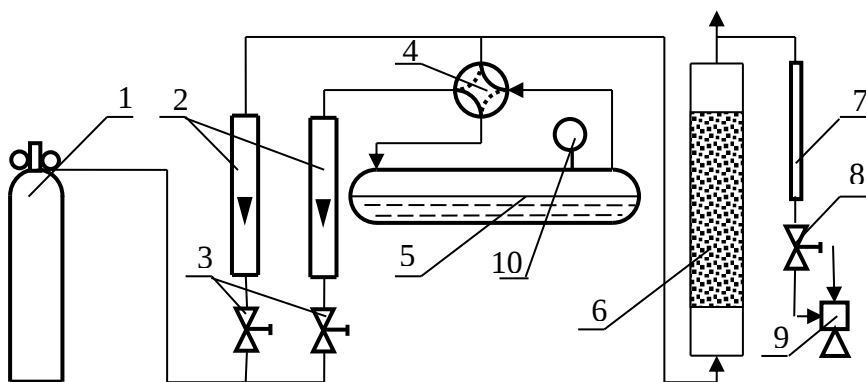


Рис.4.4. Схема лабораторной установки: 1 – баллон со сжатым азотом; 2 – ротаметры; 3, 8 – вентили; 4 – четырехходовой кран; 5 – поверхностный испаритель; 6 – колонка с адсорбентом; 7 – индикаторная трубка; 9 – насос водоструйный; 10 – манометр.

В положении крана «продувка» (на схеме траектория газа изображена штриховой линией) второй поток, оставаясь чистым, сливается с первым потоком газа. При этом испаритель 5 остается герметично закрытым.

В положении крана «адсорбция» (на схеме траектория газа изображена сплошной линией) второй поток проходит в испарителе 5 вдоль поверхности ацетона, насыщается его парами и подается на смешение с первым

потоком газа. образовавшаяся парогазовая смесь поступает в колонку с неподвижным слоем адсорбента. Для измерения давления в испарителе служит манометр 10.

Для фиксирования времени начала «проскока» паров ацетона служит индикаторная трубка 7, через которую отсасывается часть газа после адсорбции с помощью водоструйного насоса 9. Вентиль 8 служит для установления необходимого расхода газа через индикаторную трубку.

4.5. Порядок выполнения работы

1. Подготовить четыре колонки силикагелем с высотой 2, 4, 6 и 8 см соответственно. Обеспечить примерно одинаковую насыпную плотность слоев путем легкого постукивания по трубкам. Измеренные массы пустых и заполненных колонок записать в таблицу 1.

2. Вставить в линию газа первую трубку, включить подачу азота под давлением 0,1-0,2 ат и выставить заданные преподавателем расходы газовых потоков по ротаметрам 2. Четырехходовой кран 4 при этом должен находиться в положении «продувка».

3. Установить в линию отсоса подготовленную индикаторную трубку 7 и включить водоструйный насос 9.

4. Переключить четырехходовой кран 4 в положение «адсорбция» и одновременно запустить секундомер. В момент времени, когда в индикаторной трубке появятся первые признаки изменения цвета, остановить секундомер и зафиксировать время начала «проскока». Показания секундомера записать в таблицу 1. Переключить четырехходовой кран 4 в положение «продувка».

5. Повторить пункты 2, 3, 4 для оставшихся трубок и выключить подачу газа.

6. Взвесить массы колонок с силикагелем и записать в таблицу.

	Н, м	М _к , кг	М _{КА} , кг	М _А , кг	М _{КА} [*] , кг	М _В , кг	а _д , кг/ кг	τ _{пр} , с
1	0,02							
2	0,04							
3	0,06							
4	0,08							

Н - высота слоя адсорбента, м; М_к – масса пустой колонки, кг; М_{КА} - масса колонки с адсорбентом, кг; М_А - масса адсорбента, кг; М_{КА}^{*} - масса колонки после адсорбции, кг; М_В - масса поглощенного вещества, кг; а_д – динамическая активность адсорбента, кг/кг; τ_{пр} - время защитного действия, с.

4.6. Обработка результатов эксперимента

1. Построить график зависимости защитного действия слоя адсорбента от его высоты *H* (рис. 4.5). При корректно проведенных экспериментах и правильных вычислениях должна получиться прямая линия.

2. Продлить прямую линию до пересечения с осью ординат и найти по графику потерю времени защитного действия τ₀. На рис. 4.5 это время составляет 60 с.

3. Определить длину работающего слоя (длину зоны массопередачи) *H*₀. В нашем примере она получилась равной 14 мм или 0,014 м.

4. По графику (рис. 4.5) определить коэффициент защитного действия *K*.

$$K = tg \alpha = \frac{AC}{BC} = \frac{554}{0.072} = 7694 \text{ см/с}$$

5. Из уравнения (5) найти скорость движения зоны массопередачи по высоте слоя адсорбента

$$U = \frac{1}{K} = \frac{1}{7694} = 0.00013 \frac{\text{м}}{\text{с}} = 0,468 \frac{\text{м}}{\text{ч}}$$

6. Вычислить экспериментальное значение динамической активности силикагеля по ацетону

$$\alpha_{\text{д}} = \frac{M_{\text{В}}}{M_{\text{А}}} \quad (4.6)$$

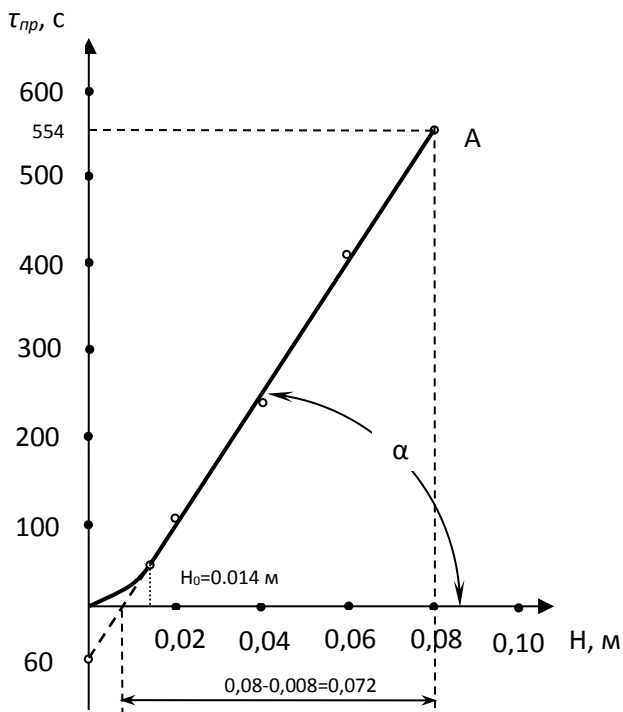


Рис. 4.5. Экспериментальная зависимость времени защитного действия слоя адсорбента от его высоты

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Цель лабораторной работы, схема установки.
2. Основные термины и определения: адсорбент, адсорбтив, адсорбат.
3. Применение адсорбции в промышленности.
4. Основные характеристики адсорбентов: активность, размер пор, удельная поверхность.
5. Виды адсорбентов: активные угли, силикагели, цеолиты.
6. Равновесие при адсорбции. Изотермы адсорбции.
7. Динамическая и статическая активности.
8. Модель послойной обработки слоя адсорбента. Уравнение Шилова.
9. Параметры уравнения Шилова: коэффициент защитного действия, потеря времени защитного действия, высота зоны массопередачи, скорость движения зоны адсорбции.
10. Предложите те области технологии, в которых, по вашему мнению, целесообразно использовать адсорбцию. Приведите примеры.
11. Для проведения процесса адсорбции предложено два адсорбента приблизительно одинаковой стоимости. У одного скорость движения зоны массопередачи составляет 0,5 м/ч, у второго 0,3 м/ч. Какой адсорбент вы выберите? Ответ аргументируйте.
12. Для проведения процесса адсорбции предложено два адсорбента приблизительно одинаковой стоимости. У одного длина зоны массопередачи 15 мм, у второго 8 мм. Какой адсорбент вы выберите? Ответ аргументируйте.

Работа 5

Экстракция

Цель работы: 1) Практическое ознакомление с теоретическими основами экстракции. 2) Овладение навыками построения и расчета с использованием треугольной диаграммы Гиббса.

5.1. Сущность и применение процесса экстракции

Экстракция – извлечение одного или нескольких компонентов из жидких и твердых смесей с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов).

Селективность экстрагента – хорошая растворимость в нем одних компонентов разделяемой смеси и слабая растворимость остальных компонентов.

Кроме избирательности, к растворителю предъявляются следующие требования: низкая температура кипения, небольшая теплота испарения, невысокая теплоемкость, низкая токсичность, инертность по отношению к компонентам смеси, низкая коррозионная активность, доступность, дешевизна.

В экстракции участвуют минимум три компонента: два разделяемых компонента плюс экстрагент. При этом образуются две фазы: экстрактная (обогащенная извлекаемым компонентом) и рафинатная (обогащенная очищаемым компонентом). Образовавшиеся фазы отделяются друг от друга (например, отстаиванием), затем от них отгоняется растворитель (ректификацией), используемый для повторной экстракции. В результате, экстракцией получают два продукта: экстракт, обогащенный извлекаемым компонентом, и рафинат, очищенный от экстрагируемого компонента.

Одна из возможных схем экстракции:

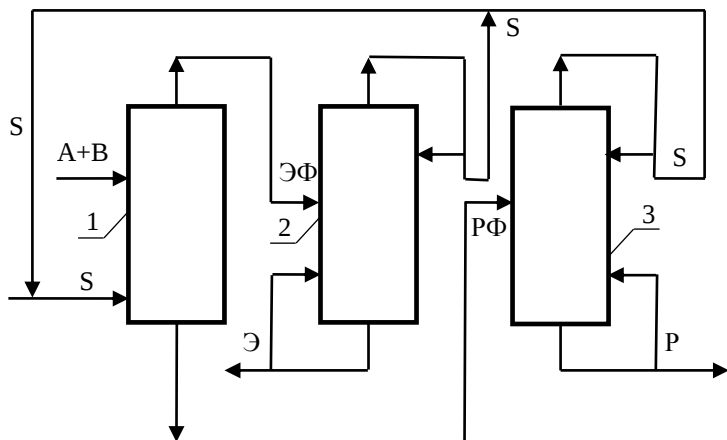


Рис. 5.1: 1- колонна экстракции; 2, 3- ректификационные колонны; А+В– исходная смесь; В– извлекаемый компонент; S–экстрагент; ЭФ и РФ – экстрактная и рафинатная фазы; Э – экстракт; Р – рафинат.

Экстракт содержит в основном компонент В, а рафинат – компонент А.

Избирательность экстрагента можно оценить коэффициентом распределения:

$$K_p = \frac{\bar{y}_B}{\bar{x}_B} \quad (5.1)$$

Коэффициент распределения равен отношению концентраций извлекаемого компонента в сосуществующих равновесных экстрактной и рафинатной фазах. Более точно характеризует селективность экстрагента коэффициент разделения (селективности) β_{SB} :

$$\beta_{SB} = \frac{K_{PB}}{K_{PA}} = \frac{\bar{y}_B/\bar{x}_B}{\bar{y}_A/\bar{x}_A} \quad (4.2)$$

Таким образом, коэффициент селективности равен отношению коэффициентов распределения, извлекаемого и очищаемого компонентов. Чем больше β_{SV} превышает единицу, тем легче провести экстракцию данным экстрагентом. Если $\beta_{SV} = 1$, то экстракция невозможна.

Экстракцию проводят при атмосферном давлении (отсутствует газовая фаза, а жидкости практически несжимаемы), и при температурах, близких к комнатным. При повышении температуры увеличивается растворимость компонентов исходной смеси в экстрагенте, но падает избирательность растворителя.

Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ перед осадительными и сорбционными процессами: высокопроизводительны, легко автоматизируются, открывают возможность непрерывных схем. Экстракция, как правило, дешевле ректификации и применяется для разделения близкиокипящих, азеотропных, термолабильных смесей. Экстракцию широко используют в технологии как органических, так и неорганических веществ, в нефтепереработке, технологии урана, редких и цветных металлов. Например, извлекают уксусную кислоту из водного раствора, очищают жидкие парафины от ароматики и т. д. В качестве экстрагентов широко применяются такие растворители, как метилбутилкетон, трибутилфосфат, сульфолан, диметилсульфоксид, триэтиламин и т. д.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность экстракции?
2. Какие требования предъявляются к экстрагентам?
3. От каких свойств растворителя зависят энергетические затраты на экстракцию?

4. Где применяется экстракция?

5.2. Треугольная диаграмма Гиббса

Треугольная диаграмма Гиббса используется как для изображения равновесных составов тройных смесей, так и для расчета одноступенчатой и многоступенчатой экстракции.

Основа треугольной диаграммы – равносторонний треугольник. Вершины треугольника соответствуют чистым (100%-ым) компонентам. Составы бинарных (двойных) смесей откладываются на сторонах треугольника, а тройных – внутри треугольника.

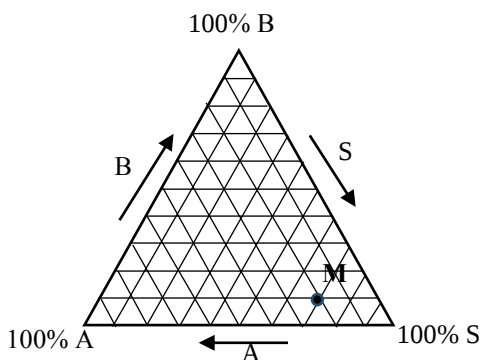


Рис. 5.2. Диаграмма фазового равновесия для составов тройных смесей (диаграмма Гиббса): А-очищаемый компонент; В- извлекаемый компонент; S- экстрагент.

Концентрация компонента S отсчитывается от стороны AB, начиная с 0%, компонента А – от стороны BS, начиная с 0% и т. д. Пусть, например, требуется отложить

состав тройной смеси М (10% В, 20% А, 70% S). Для этого проводят мысленно линию, соответствующую 10% компонента В (параллельно AS) и линию, отвечающую 20% компонента А (параллельно BS). Точка пересечения этих двух линий и дает состав М. Если линия, соответствующая 70% компонента S (параллельно АВ), пройдет через точку М, значит состав М отложен правильно.

При построениях и расчетах с использованием треугольной диаграммы широко используют правило рычага.

Согласно этому правилу, состав смеси М, полученной при смешении смесей R и E, лежит на отрезке RE (т. М) и делит отрезок RE на части RM и ME, обратно пропорциональные количествам смесей R и E:

$$\frac{RM}{ME} = \frac{E}{R} \quad (5.3)$$

Из соотношения (4.1) следует другие соотношения:

$$\frac{RM}{RE} = \frac{E}{M} \quad (5.4)$$

$$\frac{ME}{RE} = \frac{R}{M} \quad (5.5)$$

Фазовое равновесие для тройной смеси с одной парой частично взаимнорастворимых компонентов на треугольнике Гиббса выглядит так ($T=\text{const}$, рис. 5.3):

A+B – разделяемая смесь; S–экстрагент; В – извлекаемый компонент; отрезки R_0E_0 , R_1E_1 , R_nE_n - хорды равновесия (ноды); $R_0R_1, \dots K \dots E_1E_0$ – бинодальная кривая; К – критическая точка растворения.

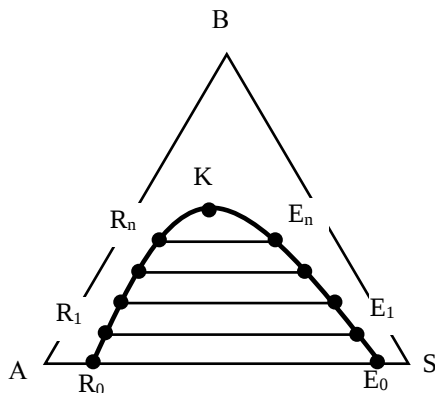


Рис.5.3. Диаграмма Гиббса для тройной смеси с одной парой частично взаимнорастворимых компонентов ($T = \text{const}$).

Хорды равновесия соединяют составы сосуществующих (взаимодействующих) равновесных рафинатной и экстракной фаз. Бинодальная кривая получается при плавном соединении концов хорд равновесия. Точки бинодальной кривой соответствуют составам рафинатной фазы (левая ветвь кривой от R_0 до K) и экстрактной фазы (правая ветвь от K до E_0).

Компоненты A и B полностью растворимы друг в друге. Полностью смешиваются во всех соотношениях компоненты B и S . Компоненты A и S характеризуются ограниченной взаимной растворимостью: в компоненте A растворяется только $R_0\%$ компонента S , а в экстрагенте – лишь $E_0\%$ компонента A .

Область внутри треугольника выше бинодальной кривой соответствует гомогенным растворам, а область ниже бинодальной кривой – гетерогенным (двухфазным) системам. Любая тройная смесь, состав которой находится внутри гетерогенной области (под бинодальной кривой),

при отстаивании расслаивается на рафинатную и экстрактную фазы, количества которых могут быть определены по правилу рычага.

Пример 5.1. Определить минимальное количество экстрагента $S_{\min}$, при котором можно разделить экстракцией смесь F. Состав и количество F даны. Фазовое равновесие известно.

Решение. Откладываем состав исходной смеси (т. F) на стороне треугольника AB. Соединяем точки F и S отрезком прямой и получаем точку пересечения FS с рафинатной ветвью бинодальной кривой (т. R).

$S_{\min}$ находим из пропорции:

$$\frac{S_{\min}}{F} = \frac{FR}{RS} \quad (5.6)$$

Отрезки FR и RS измеряем линейкой в мм.

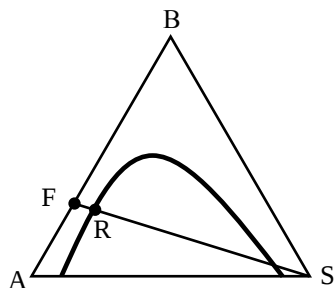


Рис. 5.4. Определение по диаграмме Гиббса минимального количества экстрагента по правилу рычага.

Контрольные вопросы

1. Для чего применяют треугольник Гиббса и как на нем откладывают составы смесей?
2. В чем заключается правило рычага?
3. Какой физический смысл хорд равновесия и бинодальной кривой?
4. Как влияет размер области под бинодальной кривой на эффективность экстракционного разделения?

Задача 5.1. Определить максимальное количество экстрагента $S_{\max}$, при котором возможно экстракционное разделение смеси F , количество и состав которого известны. Равновесные точки даны.

5.3. Одноступенчатая экстракция

Одноступенчатая экстракция используется для высокоселективных, но дешевых экстрагентов (высокий удельный расход растворителя). Она позволяет лишь грубо разделить исходную смесь. Четкое разделение смеси доступно только в процессе многоступенчатой экстракции. Одноступенчатую экстракцию проводят по следующей схеме:

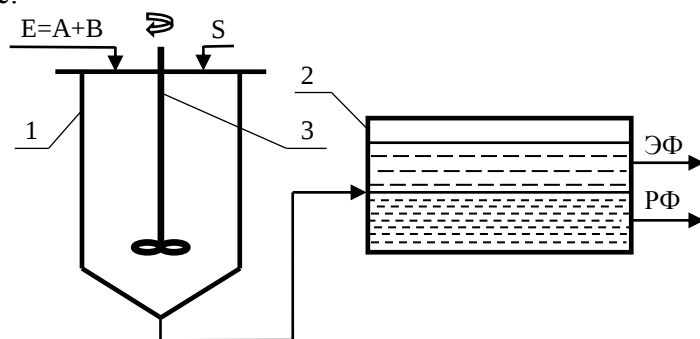


Рис. 5.5: 1 – смеситель; 2 – сепаратор (отстойник); 3 – механическая мешалка; F – исходная бинарная смесь; V – извлекаемый компонент; S – экстрагент; ЭФ и РФ – экстрактная и рафинатная фазы.

Исходная смесь, состоящая из компонентов A и B , тщательно перемешивается в смесителе 1 и разделяется в сепараторе 2 на экстрактную и рафинатную фазы (рис. 5.5). Затем от этих фаз в ректификационных колоннах (на схеме

не показаны) отгоняется растворитель, который может быть возвращен для повторного использования.

Проиллюстрируем описанные операции с помощью диаграммы Гиббса (рис. 5.6). Пусть, например, в исходной смеси содержится 40 масс. % В и 60 масс. % А, количество $F=4\text{ кг}$, а соотношение $F:S=1:1,5$. Фазовое равновесие известно. С использованием равновесных данных строим хорды равновесия и бинодальную кривую. Положение точки М, соответствующей смеси, полученной смешением 4 кг F и 6 кг S, находим по правилу рычага. Длину отрезка FM определяем из пропорции:

$$\frac{FM}{FS} = \frac{S}{M} = \frac{S}{F+S} \quad (5.7)$$

Далее проводим через т. М хорду равновесия

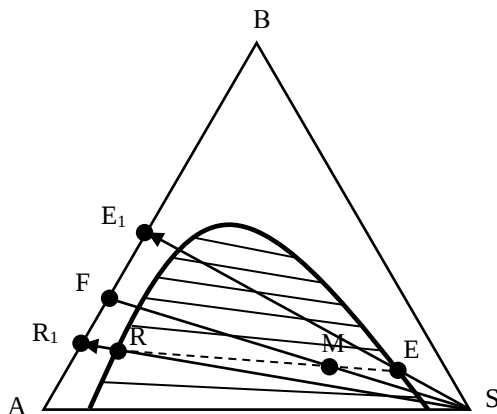


Рис. 5.6. Расчёт одноступенчатой экстракции по диаграмме Гиббса

(параллельно ближайшей ноде). Хорда пересекает бинодальную кривую в точках R и E, которые

соответствуют составам рафинатной и экстрактной фаз. Количество R можно определить из пропорции:

$$\frac{R}{M} = \frac{ME}{RE} \quad (5.8)$$

Для полного удаления экстрагента S из рафинатной и экстрактной фаз проводим лучи из вершины S через точки R и E до пересечения со стороной AB в точках R₁ и E₁. Эти точки отвечают составам рафината и экстракта. Количество R₁ можно найти из пропорции:

$$\frac{R}{R} = \frac{RS}{R_1S} \quad (5.9)$$

Количество растворителя, удаленного из экстрактной (S_E) и рафинатной (S_R) фазы, можно найти по правилу рычага. Например, S_E определяем из соотношения:

$$\frac{S_E}{E} = \frac{E_1E}{E_1S} \quad (5.10)$$

Затем проверяем материальные балансы:

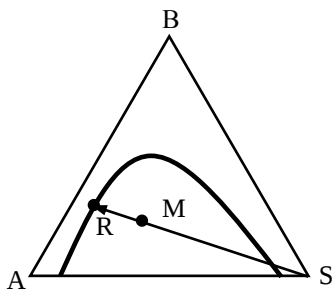
$$F = R_1 + E_1 \text{ и } S = S_R + S_E \quad (5.11)$$

Пример 5.2. Определить минимальное количество экстрагента S_{min}, которое необходимо удалить из смеси M, чтобы она перестала расслаиваться. Состав и количество M известны. Равновесные точки даны.

Решение. По равновесным данным строим бинодальную кривую. Откладываем точку M и проводим через нее луч из вершины S до пересечения с бинодальной кривой в т. R. S_{min} определяем из пропорции:

$$\frac{S_{min}}{M} = \frac{RM}{RS} \quad (5.12)$$

Задача 5.2. Определить максимальное количество экстрагента S_{max}, которое необходимо удалить из смеси M, чтобы не было расслоения. Состав и количество M даны. Фазовое равновесие известно.



Контрольные вопросы

1. В каких случаях и как проводят одноступенчатую экстракцию?

2. Как удельный расход экстрагента влияет на чистоту рафината?

3. Как определяется количество экстрагента, отогнанного от рафинатной фазы (S_R)?

Задача 5.3. Экстрагировать в одну ступень бензол из его раствора в н-гексане с помощью диметилсульфоксида (ДМСО). Концентрация бензола в растворе 30 масс.%. Количество исходной смеси 10 кг. Соотношение $F:S=1:(0,5+0,05N_B)$. Определить количество и составы рафината и экстракта. Найти количество растворителя, удаленного из рафинатной и экстрактной фазы (S_R и S_E). Фазовое равновесие в данной тройной системе представлено в таблице (температура 20°C)

Таблица 5.1.

Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
ДМСО	Бензол	ДМСО	Бензол
0.2	7.6	92.2	4
0.6	13.9	88	8
1.0	18.7	82.1	13.1
1.1	24.9	76.4	18.3
1.5	30	71.7	22.4
2	36	65.6	27.4
2.8	41.2	58.2	33
5.2	46.8	51.4	38.1
10	50	43.7	42.7
16	51	38.4	45.3
26.5	49.5	-	-

Работа №6

Сушка

Цель работы: 1) усвоение физической сути процесса сушки влажных материалов; 2) экспериментальное изучение кинетики сушки

6.1. Сущность и основные понятия сушки

Сушка-термический процесс удаления влаги из твёрдых сыпучих (кусовых, зернистых и порошковых) материалов, а также из растворов и суспензий. Под влагой понимают не только воду, а любую органическую или неорганическую жидкость.

Цель сушки-сохранение свойств при длительном хранении, снижение транспортных расходов, уменьшение слеживаемости при хранении, снижение коррозионной активности, а также уменьшение влажности материала до необходимого значения согласно техническому регламенту химико- технологического процесса.

По способу подвода тепловой энергии к влажному материалу различают 5 методов сушки: 1) конвективный (при атмосферном давлении материал в конвективной сушилке нагревается горячим сушильным агентом); 2) контактный (под вакуумом материал в контактной сушилке нагревается горячим теплоносителем через металлическую стенку); 3) терморadiационный (тонколистовой материал (например, крагис или текстолит) в терморadiационной сушилке нагревается инфра-красным излучением); 4) высокочастотный (диэлектрический толстолистовой материал (например, пластмассовая плита) в высокочастотной сушилке нагревается в высокочастотном электрическом поле); 5) сублимационный (под глубоким

вакуумом замороженный термолабильный материал (например, витамины, гормоны, фармацевтические препараты) в сублимационной сушилке нагревается до небольших температур).

Форма связи влаги с материалом определяется энергией отрыва 1 моль влаги от абсолютно сухого материала. По величине этой энергии различают 4 формы связи влаги с материалом: 1) химическая; 2) адсорбционная; 3) осмотическая; 4) капиллярная. Прочнее всего химическая связь влаги с материалом (например, в кристаллогидратах), её можно разорвать лишь химической реакцией или высокотемпературным нагревом. Адсорбционная-связь мономолекулярного слоя влаги с наружной или внутренней (поры) поверхностью материала. Осмотическая-связь влаги внутри клеток в растворах твёрдых веществ (растворы полимеров, коллоидные растворы и т.д.). Адсорбционная связь прочнее осмотической. Капиллярная связь обусловлена силами смачивания и капиллярными силами. Наиболее слабо влага связана с наружной поверхностью материала и поверхностью крупных пор, а наиболее прочна связь влаги с поверхностью мелких капилляров. Поэтому различают ещё свободную и связанную влагу. Скорость испарения свободной влаги равна скорости испарения со свободной поверхности жидкости, а связанной влаги меньше, чем с этой поверхности. В процессе сушки вначале испаряется свободная влага и лишь затем - связанная влага.

В качестве сушильного агента обычно применяют нагретый воздух или его смесь с топочными (дымовыми) газами. В процессе сушки материал контактирует с сушильным агентом. В конвективной сушилке горячий сушильный агент отдаёт тепло влажному материалу и уносит испарившуюся влагу, т.е. является тепло- и влагоносителем. В других способах сушки сушильный агент служит лишь влагоносителем, т.е. уносит

испарившуюся влагу.

6.2. Физические свойства влажного воздуха. Диаграмма Рамзина

Влажный воздух-смесь абсолютно сухого воздуха и водяного пара. В общем случае состояние влажного воздуха характеризуется такими параметрами, как температура сухого и мокрого термометра, общее давление, парциальное давление абсолютно сухого воздуха и водяного пара, абсолютная и относительная влажность, влагосодержание и энтальпия (теплосодержание).

Абсолютная влажность-масса водяного пара в 1 м^3 влажного воздуха, т.е. парциальная плотность водяного пара во влажном воздухе:

$$[\rho_p] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] \quad (6.1)$$

Относительная влажность (степень насыщения воздуха влагой)-отношение массы водяного пара в 1 м^3 влажного воздуха к максимально возможной массе водяного пара в 1 м^3 влажного воздуха при тех же условиях (температура и давление):

$$\varphi = \frac{m_p}{m'_p} = \frac{p_p}{p'_p}, \quad (6.2)$$

где p_p и p'_p -парциальное давление соответственно ненасыщенного и насыщенного водяного пара в воздухе.

При $\varphi = 1$ воздух насыщается влагой, т.е. достигается равновесное парциальное давление водяного пара при данной температуре.

Влагосодержание d -масса влаги во влажном воздухе, приходящаяся на 1 кг абсолютно сухого воздуха:

$$d = \frac{m_p}{m_{\text{с.в.}}} = \frac{\rho_p}{\rho_{\text{с.в.}}} = 0,622 * \frac{\varphi * P_{\text{нас}}}{P - \varphi * P_{\text{нас}}}, \quad (6.3)$$

где $m_{\text{с.в.}}$ и $\rho_{\text{с.в.}}$ - масса и парциальная плотность абсолютно сухого воздуха;

0,622- отношение мольных масс водяного пара и сухого воздуха;

P - общее давление влажного воздуха;

$P_{\text{нас}}$ -давление насыщенного водяного пара при данной температуре.

Энтальпия I -количество теплоты во влажном воздухе, приходящееся на 1кг абсолютно сухого воздуха. Она равна сумме теплосодержаний абсолютно сухого воздуха и водяного пара:

$$I = c_{\text{с.в.}} * t + d * i_{\text{п}}, \quad (6.4)$$

где $c_{\text{с.в.}}$ —теплоёмкость абсолютно сухого воздуха;

t - температура воздуха, °C;

d -вламосодержание воздуха;

$i_{\text{п}}$ - энтальпия водяного пара.

Размерности величин в системе СИ: $[I] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}_{\text{с.в.}}} \right]$; $[c_{\text{с.в.}}] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}_{\text{с.в.}} * \text{К}} \right]$; $[d] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{кг}_{\text{с.в.}}} \right]$; $[i_{\text{п}}] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}_{\text{в.п.}}} \right]$.

В расчётах удобно пользоваться диаграммой I - d - Рамзина (рис. 6.1). На этой диаграмме по оси абсцисс наносятся значения вламосодержания d , а по оси ординат энтальпии влажного воздуха I . Кроме того, диаграмма Рамзина содержит изотермы сухого термометра $t = \text{const}$, линии постоянной относительной влажности $\varphi = \text{const}$ и изотермы мокрого термометра $t' = \text{const}$. Чтобы линии $\varphi = \text{const}$ не сливались, угол между координатными осями выбран равным 135° . Линия $\varphi = 1$ отражает насыщение воздуха влагой при данной температуре. Область ненасыщенного влагой воздуха располагается выше линии $\varphi = 1$. Точка на диаграмме соответствует состоянию влажного воздуха, которое характеризуется четырьмя параметрами: температурой, энтальпией, вламосодержанием и относительной влажностью. При нагреве воздуха в поверхностном калорифере от t_1 до t_2 (см. рис. 6.1, отрезок АВ) энтальпия воздуха увеличивается от

I_1 до I_2 , а относительная влажность падает от φ_1 до φ_2 .

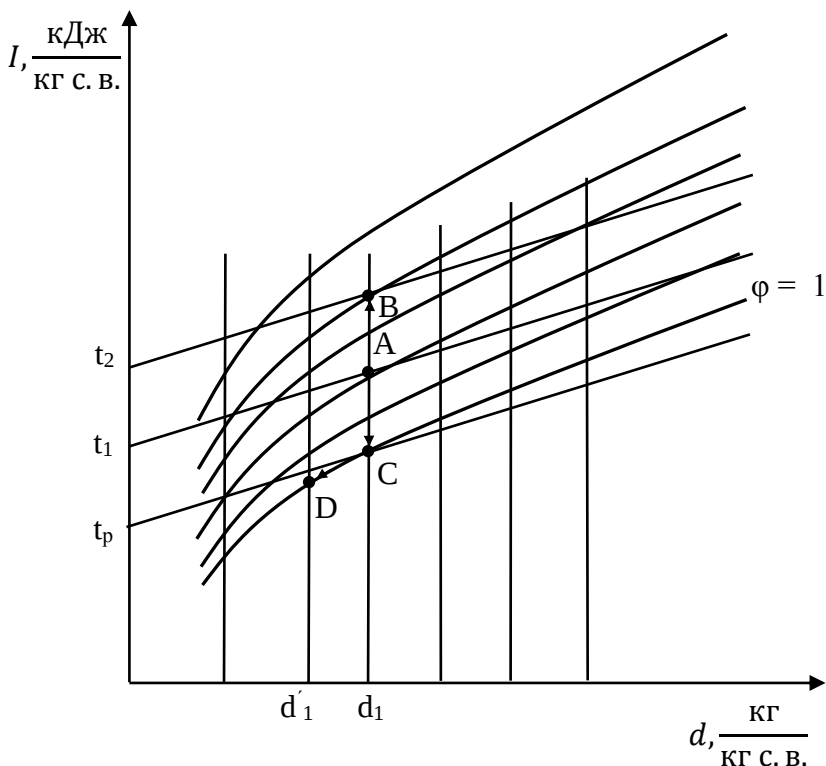


Рис. 6.1. Диаграмма энтальпия- влагосодержание влажного воздуха (диаграмма Рамзина): I - энтальпия; d - влагосодержание; φ - относительная влажность; t - температура влажного воздуха.

При охлаждении воздуха от t_1 до температуры точки росы t_p (отрезок AC) относительная влажность повышается до $\varphi = 1$. При дальнейшем охлаждении воздуха водяной пар начинает конденсироваться и влагосодержание воздуха уменьшается от d_1 до d'_1 (отрезок CD). По диаграмме

Рамзина по любым двум известным параметрам влажного воздуха можно определить все его остальные параметры.

Задача 6.1. Влагосодержание воздуха $d=0,05 \frac{\text{кг}}{\text{кг}_{\text{с.в.}}}$.

Определить относительную влажность воздуха, если $P=750$ мм рт. ст., а температура $t = 80+2*N_{\text{в}}$ (табл. 6.1).

6.3. Кинетика сушки

Длительность сушки зависит от её скорости. Скорость сушки N равна количеству влаги W , удаляемой с 1м^2 поверхности F материала за 1с :

$$N = \frac{W}{F * \tau}, \quad (6.5)$$

где τ – продолжительность сушки. $[N] = [\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 * \text{с}}]$.

С другой стороны, скорость сушки можно выразить через количество влаги W , удалённой из материала за 1с , отнесённое к 1кг абсолютно сухого материала:

$$N' = \frac{W}{G_{\text{сух}} * \tau} \quad (6.6)$$

Скорость сушки зависит от состояния и свойств влажного материала, температуры, вида, относительной влажности и скорости движения сушильного агента, взаимного направления потоков материала и сушильного агента, от способа сушки и конструкции сушилки.

Для изучения кинетики сушки строят по точкам опытную кривую сушки (рис. 6.2), т.е. зависимость влагосодержания материала от времени процесса сушки $w=f(\tau)$. Влагосодержание материала w -количество влаги во влажном материале, приходящееся на 1кг абсолютно сухого материала ($\frac{\text{кг}}{\text{кг}_{\text{с.м.}}}$). В периоде CD влагосодержание материала асимптотически приближается к равновесному значению.

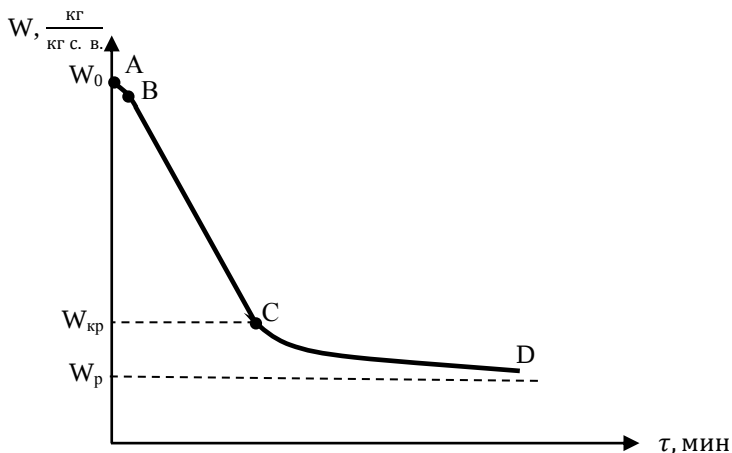


Рис.6.2. Опытная кривая сушки: АВ-период прогрева материала (влажность материала уменьшается незначительно); ВС-период постоянной скорости сушки (удаляется свободная влага); CD-период падающей скорости сушки (удаляется связанная влага); w_0 , $w_{кр}$, w_p - соответственно начальное, критическое и равновесное влагосодержание материала.

Графическим дифференцированием опытной кривой сушки строят кинетическую кривую, т.е. кривую скорости сушки $N=f(w)$. Для этого определяют тангенс угла наклона опытной кривой сушки к оси абсцисс, т.е. $\tan \alpha$. Например, для периода постоянной скорости сушки $\tan \alpha = \text{const}$.

Время I периода сушки (для воздуха):

$$\tau_1 = \frac{1}{N'} * (w_0 - w_{кр}) \quad (6.7)$$

Продолжительность II периода сушки (для воздуха):

$$\tau_2 = \frac{w_{кр} - w_p}{N'} * 2,3 * \lg \frac{w_{кр} - w_p}{w_{кр} - w_p}, \quad (6.8)$$

где $w_{кр}$ - конечное влагосодержание материала.

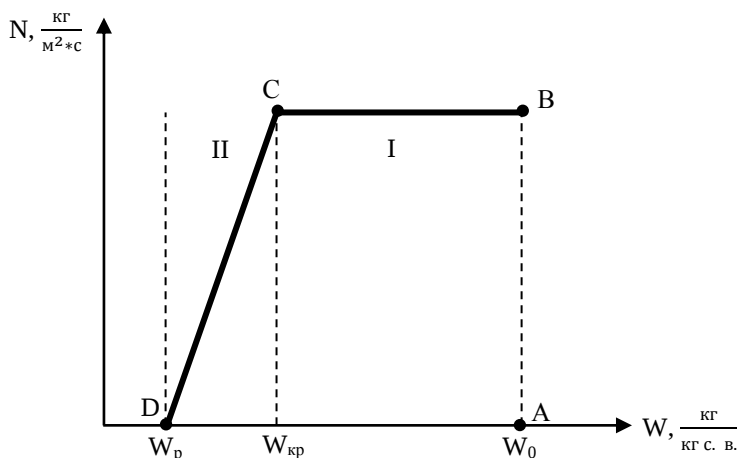


Рис. 6.3. Кинетическая кривая сушки: N' -скорость сушки; w -влагодсодержание материала; I и II-первый и второй периоды сушки.

Общая длительность сушки:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (6.9)$$

Длительность сушки (без учёта равновесного влагодсодержания) т.е. приблизительная:

$$\tau = \frac{w_0 - w_{кр}}{N'} + \frac{w_{кр}}{N'} * 2,3 * \lg \frac{w_{кр}}{w_k} \quad (6.10)$$

Задача 6.2. В течение 10 часов влагодсодержание материала в промышленной сушилке снизилось с $(40 - 1 * N_B)\%$ до 10%. Критическое влагодсодержание материала 20%, а равновесное 3%. Найти время сушки данного материала от 50% до 5%. Периодом прогрева материала пренебречь.

6.4. Экспериментальная часть

6.4.1. Описание установки

Эксперименты проводятся на лабораторной установке конвективной сушки (рис. 6.4).

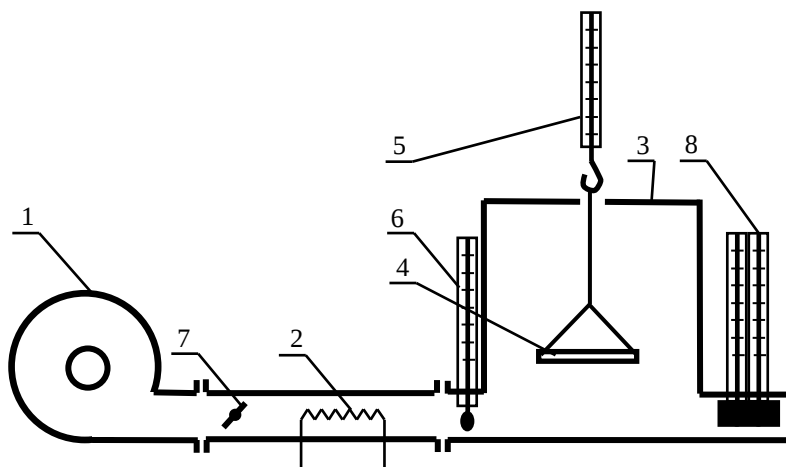


Рис. 6.4. Схема лабораторной конвективной сушилки: 1- вентилятор; 2- электроподогреватель воздуха; 3- сушильная камера; 4- лоток для материала; 5- весы; 6- термометр для измерения температуры воздуха после подогревателя; 7- шибер для регулирования расхода воздуха; 8- психрометр Августа.

6.4.2. Порядок проведения экспериментов

1. Приготовить для сушки материал заданной влажности.
2. Включить вентилятор и подогреватель воздуха; установить заданный расход воздуха и нагреть его до $90 - 120^{\circ}\text{C}$.

3. Положить материал в лоток, закрыть камеру, записать время начала опыта, показания термометра, психрометра, весов.

4. Температуру воздуха на входе в сушильную камеру поддерживать постоянной; записать показания приборов в моменты удаления 2 или 4 г влаги.

5. Результаты экспериментов отразить в таблице.

6.4.3. Обработка опытных данных

1. Построить опытную и кинетическую кривые сушки.

2. Определить критическое влагосодержание материала (в конце периода постоянной скорости сушки).

3. Вычислить по формуле (6.10) приблизительную среднюю скорость сушки.

Зависимость упругости водяного пара от температуры

N_B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
$p_{\text{нас}},$ мм.рт.ст	31,8	55,3	92,5	149	234	355	526	760	1074	1488

Работа №7

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МАСООТДАЧИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА В АППАРАТЕ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Цель работы: экспериментальное определение коэффициента массоотдачи при растворении твёрдого

вещества и обобщение его зависимости от интенсивности перемешивания в виде критериального уравнения.

7.1 Теоретические основы растворения твердого вещества

Растворение твердых частиц в жидкостях – один из широко применяемых процессов химической технологии. Фазовое равновесие в этом процессе наступает тогда, когда химический потенциал растворенного вещества становится равным по величине его химическому потенциалу в исходном твёрдом материале. Достигаемая при этом предельная концентрация соответствует насыщению раствора и называется растворимостью. Данные о растворимости различных веществ в зависимости от температуры приводятся в справочнике [3].

Средней движущей силой рассматриваемого процесса является разность между концентрацией растворяющегося вещества у поверхности твердого тела $C_{гр}$ и его средней концентрацией C_0 в основной массе раствора. Обычно вблизи поверхности твердого тела равновесие устанавливается очень быстро. Поэтому концентрация на границе твердой фазы $C_{гр}$ может быть принята равной концентрации насыщенного раствора $C_{нас.}$ и движущая сила выражена разностью $C_{нас.} - C_0$. Скорость процесса, представляющая собой количество вещества, растворяющегося за время dt , определяется по уравнению кинетики А.Н.Щукарева:

$$\frac{dM}{dt} = \beta F \cdot (C_{нас} - C_0) \quad (7.1)$$

где F – поверхность растворения твердого вещества в момент времени t ; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Из рис. 7.1 видно, что наиболее резкое падение концентрации происходит в области пограничного диффузионного подслоя толщиной δ . Соответственно, наиболее медленной, т.е. лимитирующей стадией процесса является перенос растворённого вещества в этом подслое вследствие молекулярной диффузии. Согласно первому закону Фика

$$\frac{dM}{d\tau} = DF \cdot \frac{C_{\text{нас}} - C_0}{\delta} \quad (7.2)$$

где D - коэффициент молекулярной диффузии.

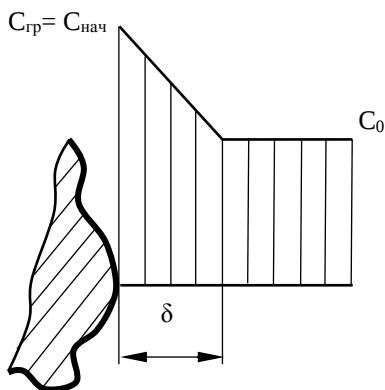


Рис.7.1. Профиль концентрации растворяющегося твёрдого вещества вблизи его поверхности (на границе раздела фаз): $C_{\text{гр}}$ -граничная концентрация; $C_{\text{нас}}$ -концентрация насыщения (равновесная концентрация); C_0 -средняя концентрация в ядре потока

Сопоставляя уравнения (7.1) и (7.2), получим :

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (7.3)$$

$$\frac{M}{\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot F_{\text{ср}} \cdot (C_{\text{нас}} - C_0) = \beta \cdot F_{\text{ср}} (C_{\text{нас}} - C_0), \quad (7.4)$$

где $\frac{M}{\tau}$ — количество вещества, растворяющегося в единицу времени; $F_{\text{ср}}$ - средняя во времени поверхность растворения.

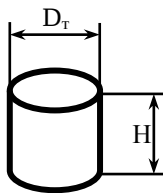


Рис. 7.2. Форма и размеры таблетки:
 H и D_T – высота и диаметр таблетки.

Из уравнения (7.3) видно, что коэффициент массоотдачи обратно пропорционален толщине диффузионного пограничного слоя δ , которая, в свою очередь, зависит от гидродинамической обстановки вблизи растворяющейся твердой частицы. Чем интенсивнее жидкость омывает твердую частицу, тем тоньше пограничный диффузионный слой и тем больше коэффициент массоотдачи, поэтому перемешивание жидкости, позволяющее уменьшить величину δ и равномерно распределить твердые частицы в жидкости, существенно ускоряет растворение.

Температура также интенсифицирует растворение, т.к. с повышением ее возрастает величина $C_{\text{нас.}}$, и при прочих равных условиях увеличивается движущая сила. Для растворения удобно использовать таблетки, спрессованные из NaCl и CaCl_2 (рис. 7.2).

Известно, что процесс массоотдачи в аппаратах с мешалкой может быть описан обобщенным критериальным уравнением подобия:

$$\text{Nu}_d = \beta \cdot \text{Re}_M^m \cdot \text{Pr}_d^n \cdot \text{Fo}_d^k \cdot \left(\frac{1}{l_0}\right)^p \cdot \left(\frac{1}{l_0}\right)^q \quad (7.5)$$

Здесь Nu_d – диффузионное число Нуссельта:

$$\text{Nu}_d = \frac{\beta D_T}{D}, \quad (7.6)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии для NaCl в воде при температуре процесса растворения, $\text{м}^2/\text{с}$; D_T – диаметр таблетки, м .

Коэффициент диффузии можно определить по табл. 7.1.

Re_M – число Рейнольдса для лопастной мешалки вычисляется по формуле

$$Re_M = \frac{\rho \cdot d_M^2 \cdot n}{\mu}, \quad (7.7)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³; n – число оборотов мешалки, 1/с;

μ – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па·с;

d_M – диаметр окружности, отмечаемой лопастной мешалкой, м;

Pr_d – диффузионное число Прандтля:

$$Pr_d = \frac{\mu}{\rho D} \quad ; \quad (7.8)$$

$\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}$ – геометрические симплексы, представляющие собой отношение геометрических размеров аппарата к определяющему размеру;

Fo_d – диффузионное число Фурье:

$$Fo_d = \frac{\tau D}{l^2} \quad (7.9)$$

τ – продолжительность неустановившегося процесса массоотдачи, с.

Для установившегося процесса массоотдачи $Fo_d^k = \text{const}$.

Если процесс растворения проводить при постоянной температуре $t = \text{const}$, то $Pr_d^n = \text{const}$.

При неизменных размерах мешалки и сосуда, высоты уровня жидкости $(\frac{l_1}{l_0})^P = \text{const}$, $(\frac{l_2}{l_0})^g = \text{const}$, и все эти постоянные величины в виде произведения составят окончательную величину коэффициента К.

Таким образом, искомое уравнение преобразуется к виду:

$$Nu_d = K Re_M^m \quad (7.10)$$

В логарифмических координатах уравнение (7.10) линейно (рис. 7.3). Тангенс угла наклона прямой равен m .

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет определить коэффициент К.

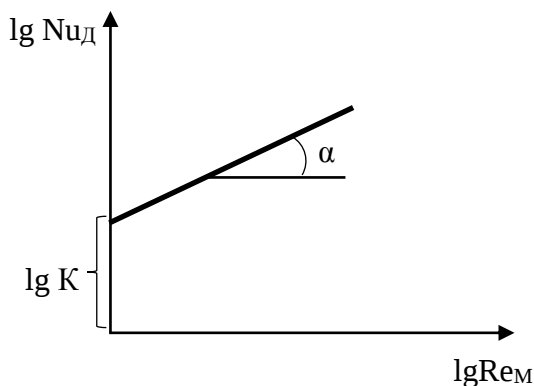


Рис. 7.3. График уравнения 7.10

Таблица 7.1

Зависимость коэффициента молекулярной диффузии NaCl
в воде от температуры

Температура, °C	Коэффициент молекулярной диффузии в воде, м ² /с
0	$1,475 \cdot 10^{-9}$
10	$1,529 \cdot 10^{-9}$
20	$1,583 \cdot 10^{-9}$
30	$1,638 \cdot 10^{-9}$
40	$1,691 \cdot 10^{-9}$
50	$1,745 \cdot 10^{-9}$

7.2. Экспериментальная часть

7.2.1. Описание лабораторной установки

Лабораторная установка (рис.7.4) состоит из бачка с перегородками и лопастной мешалкой. Бачок выполнен из органического стекла. Размеры лопастей и перегородок, расположение мешалки в сосуде (глубина погружения) определены, исходя из принятых соотношений размеров для нормализованных аппаратов и составляют: $D_B = 237$ мм – диаметр бачка; $d_M = 0,66 \cdot 237 = 156,4$ мм – диаметр окружности, ометаемой лопастной мешалкой; $b = 0,1 \cdot D_B = 23,7$ мм – ширина лопасти мешалки; $h = 0,3 \cdot D_B = 71,1$ мм – глубина погружения мешалки; $H = 0,8 \cdot D_B = 189,6$ мм – высота бачка; число лопастей -2. Число оборотов мешалки регулируется изменением напряжения, подводимого к коллекторному электродвигателю, определяется по тахометру 8.

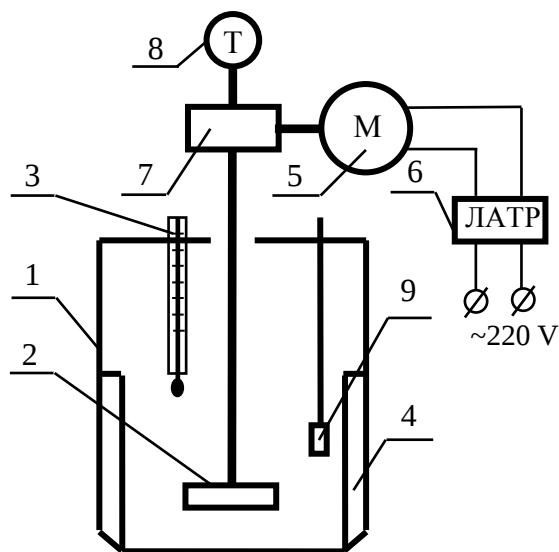


Рис. 7.4. Схема лабораторной установки для растворения твёрдого вещества: 1-бачок; 2- мешалка; 3-термометр; 4- отражательная перегородка; 5- электродвигатель; 6- ЛАТР; 7- червячный редуктор; 8- тахометр; 9- таблетка в таблеткодержателе.

Температура воды замеряется термометром. Таблетка закрепляется на иголке таблеткодержателя, поэтому она растворяется по всей поверхности равномерно.

Контрольно-измерительные приборы: аналитические весы с набором разновесов, микрометр, секундомер, термометр с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$, миллиамперметр.

7.2.2. Порядок проведения работы

Для выполнения работы необходимо иметь 4-5 таблеток NaCl.

1. Наполнить бачок водой до уровня $H=20$ см.

2. Обмерить таблетку и записать её размеры с точностью $\pm 0,1\text{мм}$.

3. Взвесить таблетку на аналитических весах с точностью $\pm 0,01\text{г}$.

4. Опыты проводить при числах оборотов мешалки в пределах 50-130 об/мин. Скорость вращения мешалки в пределах 50-100 об/мин можно определить с помощью секундомера.

5. Закрепить таблетку в таблеткодержателе, опустить в бачок и выдержать там 60 сек. Потом быстро вынуть, осторожно вытереть фильтровальной бумагой.

6. Обмерить таблетки и записать их размеры с точностью $\pm 0,1\text{мм}$.

7. Взвесить таблетки на аналитических весах с точностью $\pm 0,01\text{г}$.

7.2.3. Обработка результатов опытов

Определяют поверхность таблетки:

$$F = \pi D_T(H + 0,5D_T)$$

Находят коэффициент массоотдачи:

$$\beta = \frac{M_0 - M}{F * C_{\text{нас}}}$$

Вычисляют диффузионный критерий Нуссельта по формуле 7.6. Определяют критерий Рейнольдса по формуле 7.7. Обработку экспериментальных данных ведут согласно табл.7.2. Концентрацию насыщенного раствора NaCl в зависимости от температуры можно найти в приложении. По табличным данным строят график (рис.7.3), из которого определяют численные значения K и m уравнения (7.10). Записывают это уравнение в явном виде и сравнивают с литературными данными, приведёнными в работе [3].

Таблица 7.2

**Результаты опытов
по растворению таблетки NaCl в воде**

№ опыта	Масса табл., кг		n,об/с	F,м ²	β	lg Nu _д	lg Re _м	K	m
	До растворен.	После растворен.							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Контрольные вопросы

1. В чем заключается физический смысл коэффициента массоотдачи?
2. Как влияет интенсивность перемешивания на толщину пограничного диффузионного слоя?
3. Какие критериальные уравнения используются для определения коэффициента массоотдачи?
4. Отчего и как зависит интенсивность растворения твёрдого вещества в жидкости?
5. Что характеризуют диффузионные критерии подобия Nu_д и Pr_д?
6. Как определяются числовые значения K и m уравнения (7.10)?

Таблица 7.3

**Растворимость NaCl и CaCl₂ в
зависимости от температуры (в кг на м³ воды)**

Вещество	Температура, °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	358	358	359	361	363	365	367	370	373	376	381
CaCl ₂	595	650	774	1016	1126	1236	1345	1386	1436	1474	1523

Работа 8 Кристаллизация

Цель работы:

- 1) ознакомиться с равновесием и кинетикой процесса кристаллизации;
- 2) научиться составлять материальный баланс процесса кристаллизации.

8.1. Сущность кристаллизации

Кристаллизация-процесс образования кристаллов из растворов, расплавов, газов и паров. Кристаллизацию используют в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности с целью получения чистых веществ, разделения смесей, глубокой очистки веществ от примесей, отверждения расплавов, выращивания монокристаллов особо чистых веществ. Например, кристаллизацию применяют для производства соды, минеральных удобрений, пищевых продуктов, лекарственных препаратов и т.д.

Растворимость вещества в растворителе зависит от их химической природы и температуры, а у газообразного

вещества ещё и от давления. У большинства веществ с увеличением температуры растворимость растёт.

Тепловой эффект кристаллизации противоположен по знаку тепловому эффекту растворения. При кристаллизации без образования кристаллогидрата тепловой эффект всегда положительный. При большом числе молекул воды в кристаллогидрате тепловой эффект процесса может быть отрицательный, так как растворение может сопровождаться не поглощением, а выделением тепла.

Необходимое условие кристаллизации - перевод раствора в состояние пересыщения. В пересыщенном растворе концентрация вещества выше его растворимости при данной температуре. Такой раствор термодинамически неустойчив, и избыток вещества выделяется из раствора в виде кристаллов.

В промышленности применяют два способа кристаллизации:

1) изотермический (пересыщают раствор выпариванием части растворителя при постоянной температуре);

2) изогидрический (раствор доводят до пересыщения охлаждением при неизменной массе растворителя).

8.2. Фазовое равновесие кристаллизации

Фазовое равновесие индивидуальных веществ можно представить с помощью диаграммы давление-температура (p - t). Линия АВ отделяет жидкую фазу от твёрдой, АК-пар от жидкости, ОА-твёрдую фазу от пара (рис. 8.1).

Переход через линию АВ соответствует кристаллизации или плавлению, через линию АК-испарению или конденсации, через линию ОА-сублимации или десублимации.

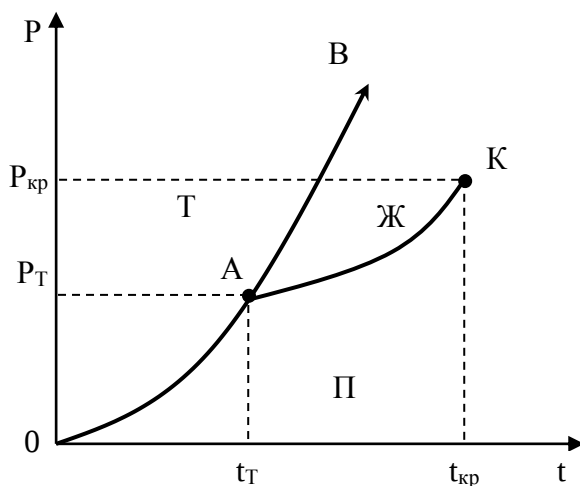


Рис. 8.1. Диаграмма состояний газ (пар) – жидкость – твердое тело (П, Ж, Т)

В точке А в состоянии равновесия существуют твёрдая, жидкая и паровая фазы. В критической точке К исчезает различие между жидкостью и паром.

На рис. 8.2 показана зависимость концентрации данного вещества в растворе от температуры. В области I раствор ненасыщенный, вещество не кристаллизуется. Выше линии насыщения 1 раствор пересыщенный. Ниже штриховой линии 2-относительно устойчивая метастабильная область II, выше линии 2-неустойчивая, т.е. лабильная область III, в которой происходит массовая кристаллизация.

Пересыщенные растворы в лабильной области III кристаллизуются почти мгновенно. При снижении температуры от t_1 до t_2 из раствора с сильной зависимостью растворимости кристаллизующегося вещества от температуры выделяются кристаллы с уменьшением его концентрации до C_2^* .

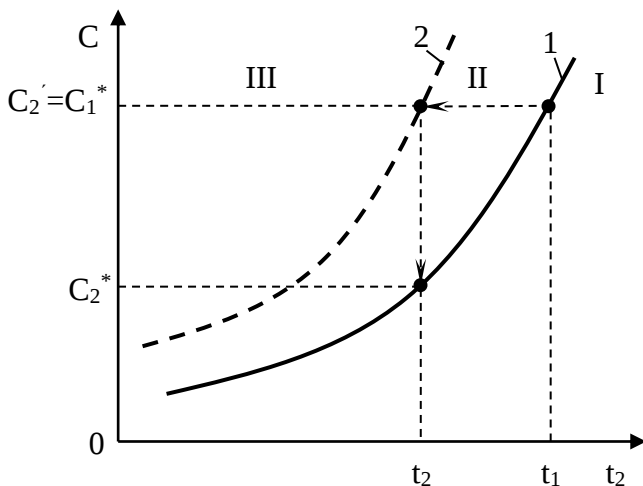


Рис. 8.2. Зависимость равновесной концентрации (1) и пересыщения (2) от температуры: I – III – области соответственно ненасыщенного раствора, метастабильная и лабильная.

Такие растворы предпочтительно кристаллизовать изогидрическим способом, т.е. охлаждением. При слабой зависимости растворимости вещества от температуры выгодно использовать изотермический способ, т.е. выпаривать раствор.

8.3. Материальный и тепловой балансы кристаллизации

Массовый расход образовавшихся кристаллов можно определить из уравнений материального баланса, а расходы теплоносителей - из уравнений теплового баланса.

Материальный баланс по потокам:

$$G_n = G_{кр} + G_k + W, \quad (8.1)$$

где G_n - расход начального раствора, кг/с; $G_{кр}$ - расход кристаллической фазы (кристаллосольвата или кристаллогидрата), кг/с; G_k - расход конечного

(маточного) раствора; W -расход удалённого растворителя, кг/с.

Кристаллогидрат-кристаллическое соединение вещества с водой, кристаллосольват- кристаллическое соединение вещества с другим растворителем.

Материальный баланс по растворённому веществу:

$$G_n x_n = G'_{кр} + G_k x_k, \quad (8.2)$$

где x_n и x_k - массовые доли кристаллизующегося вещества в исходном и конечном растворе; $G'_{кр}$ - расход кристаллической фазы без растворителя.

Так как в кристаллической фазе кристаллосольвата и в кристалле без растворителя - одно и то же количество молей, то:

$$G'_{кр} = G_{кр} M / M_{кр}, \quad (8.3)$$

где M и $M_{кр}$ - молекулярная масса соответственно кристалла без растворителя и кристаллосольвата, кг/ кмоль.

Расход кристаллов:

$$G_{кр} = [G_n (x_k - x_n) - W x_k] / (x_k - M / M_{кр}), \quad (8.4)$$

Если кристалл не содержит растворитель, то $M / M_{кр} = 1$. При изогидрической кристаллизации $W = 0$.

Уравнение теплового баланса изотермической кристаллизации аналогично уравнению баланса теплоты выпаривания:

$$G_n c_n t_n + G_{кр} q + Q = G_{кр} c_{кр} t_k + (G_n - G_{кр} - W) c_k t_k + W H_g + Q_n, \quad (8.5)$$

где c_n , c_k и $c_{кр}$ - удельная массовая теплоёмкость соответственно начального раствора, конечного раствора и кристаллов; t_n и t_k - температуры соответственно

исходного и маточного растворов; q - теплота кристаллизации, Дж/кг; Q - приход теплоты с теплоносителем, Вт; H_g - энтальпия вторичных паров, Дж/кг; Q_n - потери теплоты в окружающую среду, Дж/кг.

Расход насыщенного водяного пара в процессе изотермической кристаллизации:

$$D = [G_n(c_n t_k - c_n t_n) + G_{кр}(c_k t_k - q - c_{кр} t_k) + W(H_g - c_k t_k) + Q_n] / r, \quad (8.6)$$

где r - удельная массовая теплота конденсации водяного пара, Дж/кг.

Уравнение теплового баланса изогидрической кристаллизации:

$$G_n c_n t_n + G_{кр} q + G_{ох} c_{ох} t_{охн} = G_{кр} c_{кр} t_k + (G_n - G_{кр}) c_k t_k + G_{ох} c_{ох} t_{охк} + Q_n, \quad (8.7)$$

где $G_{ох}$ и $c_{ох}$ - соответственно расход и теплоёмкость охлаждающего теплоносителя; $t_{охн}$ и $t_{охк}$ - соответственно начальная и конечная температуры охлаждающего теплоносителя.

По формуле (8.7) можно найти расход охлаждающего теплоносителя.

8.4. Кинетика кристаллизации

Процесс кристаллизации из растворов и расплавов происходит в две стадии: 1) возникновение зародышей (центров) кристаллизации; 2) рост кристаллов. Гомогенное образование кристаллов - при отсутствии в исходной системе твёрдых частиц (за счёт флуктуаций концентраций). Гетерогенное зарождение кристаллов - на твёрдых поверхностях. При массовой кристаллизации образование и рост кристаллов идут одновременно.

В пересыщенном растворе зародыши кристаллов появляются в инкубационном периоде. Начало и скорость

зарождения кристаллов в растворе зависит от степени пересыщения раствора, природы кристаллизующегося вещества и растворителя, наличия твёрдой фазы и других факторов.

Вначале возникают «дозародыши» кристаллов (скопления молекул или ионов). При взаимном соударении «дозародыши» или разрушаются, или соединяются. При достижении критической величины «дозародышей» образуются кристаллы. После достижения критического размера зародышей начинается их быстрый рост. Критический размер кристалла обратно пропорционален степени пересыщения раствора.

Кристаллизация из раствора осуществляется в два этапа: 1) массоотдача (перенос кристаллизующегося вещества) из основной массы раствора к поверхности кристалла; 2) соединение молекул вещества с кристаллической решёткой.

Скорость первой стадии определяется уравнением массоотдачи:

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta F(C - C_{cp}), \quad (8.8)$$

где M - масса растворённого вещества, диффундирующего к поверхности растущего кристалла; C и C_{cp} - концентрации кристаллизующегося вещества в ядре потока и на поверхности кристалла; кг/м^3 ; β - коэффициент массоотдачи растворённого веществ из ядра потока к поверхности кристалла, м/с ; F - поверхность кристалла.

Скорость второго этапа, т.е. увеличения массы кристалла за счёт встраивания молекул вещества в кристаллическую решётку пропорциональна пересыщению раствора на поверхности кристалла:

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta_{кр} F(C_{гр} - C^*) \quad (8.9)$$

При сопоставимых скоростях первой и второй стадий применимо уравнение массопередачи:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_{кр}}} F(C_{гр} - C^*) \quad (8.10)$$

В промышленной кристаллизации, как правило, лимитирующая стадия-первая, т.е. перенос кристаллизующегося компонента к поверхности кристалла, поэтому сопротивлением росту кристаллов $1/\beta_{кр}$ можно пренебречь.

Скорость возникновения и роста кристаллов зависит от многих факторов. Например, если общая скорость кристаллизации лимитируется внешним диффузионным сопротивлением, т.е. подводом кристаллизующегося вещества к поверхности кристалла, то интенсифицировать процесс можно перемешиванием. Однако при интенсивном перемешивании скорость зародышеобразования повышается быстрее, чем скорость роста кристаллов, поэтому в итоге образуются более мелкие кристаллы. Средний размер кристаллов снижается также за счёт их истирания при перемешивании, вызывающего, кроме того, появление новых зародышей.

При повышении температуры уменьшаются вязкость среды и критический размер кристаллов, что вызывает увеличение скорости появления кристаллов.

При малой молекулярной массе кристаллизующегося вещества и быстром охлаждении получают более мелкие кристаллы. Они содержат меньше примесей, но мелкодисперсный продукт труднее отделить от раствора.

Полидисперсность продукта зависит также от структуры потоков в кристаллизаторе и от того, какая стадия определяет общую скорость кристаллизации, т.е. является лимитирующей.

Кристаллизацией не только выделяют кристаллы из растворов и расплавов, но и разделяют смеси. Разделение смесей базируется на обогащении или обеднении твёрдой

или жидкой фаз целевыми компонентами. Разделение смесей частичной кристаллизацией аналогично разделению жидких смесей ректификацией, т.е. частичные конденсация и испарение аналогичны частичным кристаллизации и растворению. Коэффициент относительной летучести при перегонке является обратным коэффициенту разделения при кристаллизации.

Контрольные вопросы

1. Что Вы понимаете под кристаллизацией?
2. От чего и как зависит растворимость вещества в растворителе?
3. Какой тепловой эффект наблюдается при растворении?
4. Цели кристаллизации в промышленности?
5. Какие два способа промышленной кристаллизации Вам известны?
6. В чём суть изотермического метода кристаллизации?
7. Как Вы понимаете изогидрический способ кристаллизации?
8. В каких случаях применяют изотермический метод кристаллизации?
9. Когда выгодно использовать изогидрический способ кристаллизации?
10. Проанализируйте диаграмму состояний газ-жидкость-твёрдое тело.
11. Составьте материальный и тепловой балансы кристаллизации.
12. Назовите два этапа процесса кристаллизации.
13. От чего зависят начало и скорость зарождения кристаллов?
14. Что влияет на скорость роста кристаллов?

15. Какие факторы и как влияют на конечные размеры кристаллов?

16. На чём базируется разделение смесей кристаллизацией?

17. В чём заключается аналогия процессов кристаллизации и перегонки?

Задача 8.1. Найти массовый расход охлаждающей воды и поверхность теплопередачи противоточного кристаллизатора, в котором происходит кристаллизация $G=5000+100N_{\text{в}}$ кг/ч раствора с содержанием $5+0,2N_{\text{в}}$ моль нитрата калия на 1000 г воды. Раствор охлаждается от 80°C до 40°C . При охлаждении испаряется 3% воды от начальной массы раствора. Охлаждающая вода нагревается от 10°C до 20°C . Коэффициент теплопередачи равен $150 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$. При решении задачи можно воспользоваться примерами 5.13 и 5.14 [4, с. 268-269].

Библиографический список

1. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. – 784 с.

2. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. В двух книгах. – 812 с.

3. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. В двух книгах. – 768 с.

4. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. – 576 с.

5. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии».-СПб.:ХИМИЗДАТ, 2003.-608 с.

Учебное издание

Гарипов Мансур Гильманович
кандидат технических наук, доцент
Латыпов Дилшат Назимович
кандидат технических наук, доцент

Лабораторный практикум по массообменным процессам

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Корректор: Гарипов М.Г.
Худ. редактор: Латыпов Д.Н.

Подписано в печать: 15.12.21
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 5.75. Тираж 100 экз.
Заказ № 77654

Издательско- полиграфический центр «Гузель»,
г. Нижнекамск, 423585,
пр. Химиков, 18