

C. 7961

J. Ciborowski

INŻYNIERIA CHEMICZNA

INŻYNIERIA PROCESOWA

NT

Janusz Ciborowski
Inżynieria procesowa

Błędy dostrzeżone w druku



Str.	Wiersz	Jest	Powinno być
267	wzór [3-84]	q_i/q_i	q_i/k_i
522	wzór [5-123]	X	X _C
685	9 od dołu	τ_j	τ_i
701	1 i 2 od dołu	Psychometria Pseudoazotrop	Psychrometria Pseudoazeotrop
702	24 od góry	ilnii	linii

Janusz Ciborowski

INŻYNIERIA CHEMICZNA

INŻYNIERIA PROCESOWA

Wydanie drugie całkowicie zmienione

NT

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

WARSZAWA 1973

Redaktor naukowy WNT
mgr HENRYK NAJBERG

Redaktor techniczny
HALINA FIECKO

Okładkę projektował
JACEK NEUGEBAUER

66 (0031)

W podręczniku podano metody obliczania i projektowania procesów, opisano określanie strat ciśnienia cieczy i gazów w przewodach i warstwach porowatych podczas fluidyzacji, barbotażu, dławienia itp.; omówiono mieszanie, procesy w układach niejednorodnych, ogrzewanie lub chłodzenie cieczy, skraplanie gazów, stężanie roztworów, krystalizację, destylację, rektyfikację, odparowywanie, absorpcję ekstrakcję, nawilżanie i suszenie powietrza, suszenie ciał stałych oraz procesy w reaktorach chemicznych.

Książka jest podręcznikiem akademickim przeznaczonym dla słuchaczy wydziałów chemicznych politechnik, mogą z niej również korzystać inżynierowie zatrudnieni w biurach projektowych i w zakładach produkcyjnych przemysłu chemicznego.



S. 17484

Wydanie 1 WNT 1965

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEZONE

Printed in Poland

WNT, Warszawa 1973. Wydanie 2. Nakład 5000 + 190. Ark. wyd. 52,7. Ark. druk. 44,5(59,18/A). Format B5. Papier powlekany kl. V. 90 g. Oddano do składania 3.7.1972 r. Podpisano do druku w styczniu 1973. Druk ukończono w lutym 1973. Symbol 20174/Ch. Cena zł 85.—

Poznańskie Zakłady Graficzne Im. M. Kasprzaka w Poznaniu
Zam. 6016/72 K-1/1005

8-3/28k

SPIS TREŚCI

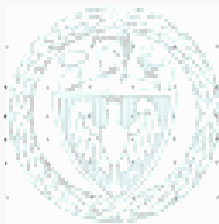
PRZEDMOWA	9
1. PROCESY PRZEPLYWOWE	15
1.1. Wybrane problemy mechaniki przepływu	15
1.1.1. Metoda określania strat ciśnienia przy przepływie	15
1.1.2. Różne problemy przepływu w rurach	22
1.1.3. Wypływ cieczy ze zbiornika	27
1.1.4. Pompowanie cieczy	30
1.1.5. Przepływy pod niskim ciśnieniem	33
1.2. Procesy ruchu ciał stałych w płynach	37
1.2.1. Opór ośrodka	37
1.2.2. Opadanie grawitacyjne ustalone	39
1.2.3. Opadanie grawitacyjne nieustalone	42
1.2.4. Opadanie zakłócone (sedymentacja)	44
1.2.5. Separacja hydrauliczna	48
1.2.6. Odpylanie gazów (grawitacyjne i bezwładnościowe)	51
1.3. Procesy kontaktowania faz	54
1.3.1. Przepływ przez ładunek nieruchomy (w akruberze)	54
1.3.2. Przepływ przez ładunek fluidyzacyjny	57
1.3.3. Przepływ w transporcie pneumatycznym	61
1.3.4. Przepływ przeciwnądowy gazu i cieczy przez wypełnienie sypkie	64
1.3.5. Barbotaż gazu w cieczy	69
1.3.6. Hydraulika półek barbotażowych	74
1.3.7. Atomizacja (rozpylanie) cieczy w gazie	79
1.3.8. Zetknięcie gazu ze spływającą warstwą cieczy	83
1.3.9. Wspólnądowy przepływ cieczy i gazu w rurze	85
1.4. Filtracja	87
1.4.1. Opór filtracyjny	87
1.4.2. Filtracja przy stałej grubości warstwy	89
1.4.3. Własności osadu	90
1.4.4. Opór osadu ściśliwego	91
1.4.5. Równanie szybkości filtracji przy zmiennej grubości osadu	91
1.4.6. Filtracja pod stałym ciśnieniem	92
1.4.7. Filtracja ze stałą szybkością	94
1.4.8. Filtracja dwustopniowa	94
1.4.9. Przemywanie osadu	96
1.4.10. Wydajność cyklu filtracyjnego	97
1.4.11. Środki pomocnicze przy filtracji	98
1.4.12. Filtracja ciągła	99
1.4.13. Filtracja gazowa	100
1.4.14. Filtracja w wirówce	101
1.5. Proces mieszania	103
1.5.1. Mieszanie cieczy	103
1.5.2. Zużycie mocy na mieszanie	105

1.5.3. Efektywność mieszania	107
1.5.4. Mieszanie podczas przepływu w rurze	108
1.5.5. Rozkład czasu przebywania w zbiorniku	111
1.5.6. Modelowanie funkcji rozdziłu czasu	113
1.5.7. Obliczanie charakterystyk dynamicznych	114
1.5.8. Wykrywanie i oznaczanie przestrzeni martwej	119
1.5.9. Wykrywanie i określanie bocznikowania	121
1.5.10. Układy złożone	124
Literatura do rozdz. 1	127
2. PROCESY CIEPLNE	133
2.1. Wybrane problemy techniki cieplnej	133
2.1.1. Szczególne przypadki przewodzenia ciepła	133
2.1.2. Ogrzewanie i chłodzenie brył	136
2.1.3. Wybrane problemy promieniowania cieplnego	142
2.1.4. Ogrzewanie promiennikowe	145
2.1.5. Promieniowanie gazowe	147
2.1.6. Promieniowanie i konwekcja	151
2.1.7. Określanie ciepła procesu przepływowego	152
2.1.8. Wpływ gazu pod ciśnieniem ze zbiornika	155
2.1.9. Straty ciśnienia przy przepływie gazu przez rurę	159
2.2. Ogrzewanie i chłodzenie płynów	162
2.2.1. Konwekcja ciepła w płynach	162
2.2.2. Wrzenie cieczy	165
2.2.3. Kondensacja pary	171
2.2.4. Intensyfikacja przenikania ciepła	175
2.2.5. Określenie powierzchni grzejnych	179
2.2.6. Określenie temperatur wylotowych w wymiennikach	183
2.2.7. Optima pracy wymienników	184
2.2.8. Określenie przepływu dla żadanego podgrzania	186
2.2.9. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w zbiornikach z mieszaniem	187
2.2.10. Ogrzewanie i chłodzenie zbiornika z cieczą bez mieszania	191
2.2.11. Określenie strat ciepła	192
2.2.12. Izolacja cieplna	194
2.2.13. Regeneracja ciepła	196
2.2.14. Krzepnięcie i topnienie	200
2.2.15. Ogrzewanie elektryczne oporowe	202
2.2.16. Oddychanie zbiorników	203
2.2.17. Chłodzenie cieczy przez samoodparowanie	205
2.3. Procesy skraplania gazów	206
2.3.1. Wykresy dla procesu skraplania gazów	206
2.3.2. Przemiana dławienia	207
2.3.3. Sprężanie izotermiczne i adiabatyczne	212
2.3.4. Problemy chłodnicze	218
2.3.5. Praca minimalna skraplania gazu	221
2.3.6. Proces Lindego	223
2.3.7. Nieodwracalność cyklu Lindego	225
2.3.8. Ulepszenia cyklu Lindego	227
2.3.9. Metoda Claude'a	229
2.3.10. Napełnianie butli skroplonym gazem	231
Literatura do rozdz. 2	233
3. PROCESY PRZEMIAN FAZOWYCH	239
3.1. Zaczęzanie roztworów ciała stałego	239
3.1.1. Wykresy fazowe i entalpowe dla roztworów	239
3.1.2. Reguły wykresu entalpowego	243
3.1.3. Bilans wyparki jednodziałowej	246
3.1.4. Bilans wyparki mechanicznej	250
3.1.5. Wyparowanie wielostopniowe	252
3.1.6. Metoda graficzna obliczania wyparki wielodziałowej	254
3.1.7. Zaczęzanie wielostopniowe na wykresie θ , Y	256
3.1.8. Odciąganie boczne ekstraktury	259
3.1.9. Metoda analityczna obliczania wyparki wielodziałowej	263

3.1.10. Określanie rozkładu temperatur w wyparce	285
3.1.11. Zateżnienie przez samoodparowanie	268
3.1.12. Bezpośrednie ogrzewanie roztworu za pomocą pary przegrzanej	270
3.2. Krystalizacja	271
3.2.1. Wykresy dla krystalizacji	271
3.2.2. Kinetyka krystalizacji	274
3.2.3. Mieszanki mrozzące	278
3.2.4. Krystalizacja przez chłodzenie	280
3.2.5. Krystalizacja przez odparowanie	281
3.2.6. Krystalizacja na wykresie (i, Y)	284
3.2.7. Krystalizacja przez samoodparowanie	285
3.2.8. Szczególne układy krystalizacyjne	286
3.2.9. Krystalizacja wielostopniowa	288
3.2.10. Krystalizacja z roztworu dwóch soli	290
3.3. Destylacja	294
3.3.1. Sposoby przedstawiania równowagi destylacyjnej	294
3.3.2. Destylacja równowagowa dwuskładnikowa	299
3.3.3. Destylacja równowagowa wieloskładnikowa	303
3.3.4. Kondensacja równowagowa (deflegmacja)	304
3.3.5. Destylacja ekspansyjna (przez samoodparowanie)	306
3.3.6. Destylacja prosta różniczkowa	308
3.3.7. Kondensacja różniczkowa	310
3.3.8. Destylacja różniczkowa wieloskładnikowa	311
3.3.9. Kondensacja różniczkowa wieloskładnikowa	312
3.3.10. Półciągła destylacja prosta	314
3.3.11. Destylacja z parą wodną	315
3.3.12. Niepełne nasycenie przy destylacji z parą wodną	318
3.3.13. Wpływ ciśnienia na destylację z parą wodną	319
3.3.14. Destylacja z parą wodną składnika roztworu	320
3.3.15. Wieloskładnikowa równowagowa destylacja z parą wodną	321
3.3.16. Destylacja z krystalizacją	323
3.3.17. Chłodziarka absorpcyjna	324
Literatura do rozdz. 3	327
4. PROCESY WIELOSTOPNIOWE	333
4.1. Rektyfikacja dwuskładnikowa	333
4.1.1. Bilans cieplny kolumny rektyfikacyjnej	333
4.1.2. Praca rozdzielania odwracalnego	338
4.1.3. Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej	340
4.1.4. Określenie liczby pólek metodą graficzną	345
4.1.5. Obliczanie liczby pólek metodą analityczną (Smokeru)	348
4.1.6. Minimum powrotu	349
4.1.7. Minimum liczby pólki teoretycznych	351
4.1.8. Powrót optymalny	353
4.1.9. Zmienna molowość	355
4.1.10. Straty ciepła w kolumnie	359
4.1.11. Rektyfikacja w kolumnach uproszczonych	360
4.1.12. Odciąganie boczne	363
4.1.13. Doprowadzenie boczne drugiej surowki	367
4.1.14. Ogrzewanie bezprzeponowe	370
4.1.15. Przechłodzenie odcieku	371
4.1.16. Rektyfikacja okresowa	372
4.1.17. Rektyfikacja z pompą cieplną	378
4.1.18. Destylacja dwustopniowa	379
4.1.19. Destylacja układów z ograniczoną rozpuszczalnością	382
4.2. Rektyfikacja trójskładnikowa	388
4.2.1. Wykresy dla destylacji trójskładnikowej	388
4.2.2. Rektyfikacja roztworów trójskładnikowych	390
4.2.3. Destylacja stopniowana z parą wodną	392
4.2.4. Destylacja ekstrakcyjna	395
4.2.5. Destylacja azeotropowa	403
4.2.6. Destylacja azeotropowa okresowa	411

4.3. Absorpcja stopniowana	413
4.3.1. Wykresy robocze dla absorpcji	413
4.3.2. Bilans absorpcji	417
4.3.3. Obliczanie liczby pólki przy absorpcji	418
4.3.4. Desorpcja stopniowana	421
4.3.5. Dwutemperaturowy proces absorpcyjno-desorpcyjny	423
4.4. Ekstrakcja stopniowana	427
4.4.1. Wykresy robocze dla ekstrakcji	427
4.4.2. Bilans jednego stopnia ekstrakcyjnego	430
4.4.3. Ekstrakcja wielostopniowa w prądzie skrzyżowanym	432
4.4.4. Zasada ekstrakcji przeciwprądowej	435
4.4.5. Dyskusja ekstrakcji przeciwprądowej	438
4.4.6. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu	442
4.4.7. Zasilanie baterii dwiema surówkami	444
4.4.8. Ekstrakcja selektywna	446
4.4.9. Ługowanie ciał stałych	449
4.5. Procesy stopniowane wieloskładnikowe	450
4.5.1. Rektyfikacja wieloskładnikowa	450
4.5.2. Minimum powrotu (minimum pólki) przy rektyfikacji wieloskładnikowej	453
4.5.3. Uproszczony sposób obliczania pólki	455
4.5.4. Ścisłe obliczanie liczby pólki przy rektyfikacji	456
4.5.5. Absorpcja wielostopniowa	462
4.5.6. Absorpcja wieloskładnikowa bez gazu obojętnego	465
4.5.7. Rektyfikacja wieloskładnikowa okresowa	468
4.5.8. Uogólnione równanie dla procesu przeciwprądowego stopniowanego	471
4.6. Sprawność stopni (pólki)	475
4.6.1. Średnia sprawność kolumny (baterii przeciwprądowej)	475
4.6.2. Sprawność jednego stopnia (pólki)	476
4.6.3. Sprawność punktowa na stopniu (półce)	481
4.6.4. Związek między sprawnością stopnia i sprawnością punktową	483
4.6.5. Wpływ porywania cieczy przez gaz na sprawność pólki	486
Literatura do rozdz. 4	487
5. PROCESY DYFUZYJNO-KINETYCZNE	493
5.1. Absorpcja ciągła	493
5.1.1. Bilans absorpcji	493
5.1.2. Kinetyka absorpcji	496
5.1.3. Uogólnienie dla współczynników kinetycznych	501
5.1.4. Kinetyka absorpcji w różnych układach	503
5.1.5. Kinetyka absorpcji z reakcją chemiczną	505
5.1.6. Metoda graficzna obliczania absorpcji	507
5.1.7. Analityczne obliczanie absorpcji	510
5.1.8. Obliczanie absorpcji dla większych stężeń	513
5.1.9. Układy absorpcyjne szczególne	516
5.1.10. Graficzne określanie liczby jednostek przenikania masy	517
5.1.11. Wpływ temperatury i ciśnienia na absorpcję	519
5.1.12. Ciągła absorpcja wieloskładnikowa	522
5.2. Destylacja w kolumnach wypełnionych	523
5.2.1. Zasada procesu w kolumnie wypełnionej	523
5.2.2. Obliczanie wysokości kolumny przy pomocy HTU	524
5.2.3. Obliczanie wysokości przy pomocy liczby pólki teoretycznych	526
5.3. Ekstrakcja ciągła (w kolumnach)	529
5.3.1. Zasada ekstrakcji ciągłej	529
5.3.2. Kinetyka ekstrakcji ciągłej	530
5.3.3. Obliczanie wysokości kolumny	532
5.3.4. Obliczanie przy pomocy współczynników przenikania (sumarycznych)	534
5.3.5. Ekstrakcja z rozcieńczonej surówki	536
Literatura do rozdz. 5	538

6. PROCESY JEDNOCZESNEGO PRZENIKANIA CIEPŁA I MASY	543
6.1. Klimatyzacja powietrza	543
6.1.1. Wykres fazowy (t, X)	543
6.1.2. Zasady psychrometrii	547
6.1.3. Przeponowe chłodzenie powietrza wilgotnego	550
6.1.4. Nawilżanie powietrza z recyrkulacją	553
6.1.5. Przeciwprądowe nawilżanie powietrza	555
6.1.6. Suszenie powietrza	560
6.1.7. Współprądowy proces nawilżania lub suszenia powietrza	561
6.1.8. Wykres entalpowy	563
6.1.9. Mieszanie strumieni powietrza wilgotnego	567
6.1.10. Mieszanie powietrza z wodą lub parą wodną	569
6.1.11. Przeponowe chłodzenie powietrza	572
6.2. Suszarnictwo	572
6.2.1. Bilans suszenia adiabatycznego	572
6.2.2. Bilans suszenia z zagrzewaniem wewnętrznym	574
6.2.3. Suszenie wielostopniowe	575
6.2.4. Suszenie z recyrkulacją	576
6.2.5. Suszenie z regeneracją ciepła	577
6.2.6. Wymrażanie par przez mieszanie	578
6.2.7. Wykres ($S-X$) dla powietrza wilgotnego	579
6.2.8. Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego	582
6.2.9. Nieodwracalność procesu suszenia	583
6.2.10. Suszenie z wkładem pracy	584
6.2.11. Wykres równowagi suszarniczej	585
6.2.12. Szybkość suszenia	589
6.2.13. Wilgotność krytyczna przy suszeniu dyfuzyjnym	593
6.2.14. Współczynnik suszarniczy dla procesu dyfuzyjnego	595
6.2.15. Charakterystyka kinetyczna suszenia materiałów ziarnistych	596
6.2.16. Zmienne warunki suszenia	597
6.2.17. Metoda entalpowa dla zmiennych warunków suszenia	601
Literatura do rozdz. 6	605
7. TECHNIKA REAKCJI CHEMICZNYCH	611
7.1. Bilansowanie procesów chemicznych	611
7.1.1. Bilans materiałowy reakcji prostej	611
7.1.2. Bilans cieplny reakcji	612
7.1.3. Efekt cieplnej reakcji ΔH	614
7.2. Procesy dochodzące do równowagi	616
7.2.1. Stała równowagi w gazach	616
7.2.2. Obliczanie stopnia konwersji	618
7.2.3. Wpływ temperatury i ciśnienia na równowagę	620
7.2.4. Wykres entalpowy Bosnjakoviča	622
7.2.5. Przemiany na wykresie entalpowym	624
7.2.6. Wykresy entalpowe Bosnjakoviča dla reakcji niestechiometrycznej	628
7.3. Reaktory okresowe	630
7.3.1. Szybkość reakcji chemicznej	630
7.3.2. Czas elementarnej reakcji nieodwracalnej	631
7.3.3. Czas nieelementarnej reakcji nieodwracalnej	634
7.3.4. Reakcje autokatalityczne	635
7.3.5. Czas elementarnej reakcji odwracalnej	636
7.3.6. Reakcja okresowa przy zmiennej objętości	638
7.3.7. Reaktor półokresowy	639
7.4. Reaktory ciągłe	640
7.4.1. Reaktor rurowy z przepływem tłokowym	640
7.4.2. Reaktor z mieszaniem doskonałym	644
7.4.3. Kaskada reaktora z mieszaniem doskonałym	646
7.5. Reakcje złożone	650
7.5.1. Selektowność	650
7.5.2. Kryteria wyboru reaktora dla reakcji równoległych	652



7.5.3. Obliczanie przebiegu reakcji równoległych	655
7.5.4. Obliczanie przebiegu reakcji szeregowych	657
7.5.5. Reakcje szeregowy w reaktorze z mieszanym doskonałym	658
7.5.6. Przeliczanie danych z reaktora okresowego (lub tlokowego) na reaktor z mieszanym doskonałym	659
7.6. Reakcje nieizotermiczne	661
7.6.1. Wpływ temperatury na szybkość reakcji	661
7.6.2. Optymalizacja reakcji egzotermicznej	663
7.6.3. Reaktory z mieszanym doskonałym z regulacją ciepłą	666
7.6.4. Reaktory tlokowe z regulacją ciepłą	669
7.6.5. Dobór temperatur w reakcjach złożonych	673
7.7. Różne problemy reaktorów	674
7.7.1. Konwersja z uwzględnieniem funkcji rozdziału czasu (segregacja)	674
7.7.2. Dyspersja w reaktorze tlokowym	678
7.7.3. Kinetyka reakcji płynu z fazą stałą	680
7.7.4. Wpływ rozdziału czasu na reakcję niejednorodną	684
7.7.5. Ekonomika reaktorów	686
Literatura do rozdz. 7	689
SKOROWIDZ RZECZOWY	691

PRZEDMOWA

Wielki rozwój inżynierii chemicznej w czasie ostatnich lat spowodował, że odpowiada ona obecnie pojęciu już nie przedmiotu, lecz kierunku nauczania (wydziału). Z tego powodu podręczniki ogólne, przedstawiające całość tej dziedziny mogą stanowić raczej pomoc tylko dla zainteresowanych nią w sposób bierny technologów — chemików.

Studia inżynierii chemicznej lub ściślej techniki procesowej o charakterze czynnym (specjalnym) wymagają obecnie znacznie głębszego poznania jej zakresu, niż to było możliwe dotychczas przy pomocy tych podręczników ogólnych. Wynika stąd konieczność podziału całego materiału stanowiącego treść inżynierii chemicznej na kilka odrębnych przedmiotów. Pierwszym z nich jest **termodynamika procesowa** — przedstawiająca metody obliczeń własności płynów, a głównie równowag fazowych poszczególnych procesów. Następny przedmiot: **kinetyka procesowa** obejmuje wybrane problemy mechaniki płynów, przenikania ciepła, głównie zagadnienia przenikania masy z uwzględnieniem ewentualnej reakcji chemicznej. Dalszy przedmiot określany mianem **procesów podstawowych** lub fizyki procesów ma za zadanie wyjaśnienie mechanizmu znanych obecnie procesów na tle praw fizyki i wynikające stąd klasyfikacje tych procesów. Pewnym dopełnieniem do tego jest przedmiot „**aparaturoznawstwo procesowe**”, którego celem jest umiejętność wyboru właściwej aparatury dla danego procesu, jak też i klasyfikacji tej aparatury (bez wnikania w metody konstrukcji). Tematyką „**inżynierii procesowej**” są metody obliczania i projektowania procesów w oparciu o wymienione poprzednio przedmioty.

W przeciwieństwie do przedmiotów poprzednich, stanowiących bazę naukową techniki procesowej lub też traktujących analitycznie jej zagadnienia, przedmiot inżynierii procesowej stanowi ważną umiejętność ujęć syntetycznych w zakresie danego procesu (na podstawie znajomości: fizyki procesu, termodynamiki, kinetyki, aparatury). Również syntetyczny charakter ma **inżynieria systemów**, która zajmuje się obliczaniem i projektowaniem całych ciągów technologicznych opierając się na znajomości oddzielnych procesów. Wreszcie **dynamika procesowa** zajmuje się stanami

nieustalonymi procesów, których znajomość stanowi bazę działalności automatyki, a optymalizacja procesowa podaje metody optymalnych rozwiązań ekonomicznych. Pewien pomost między chemią fizyczną i inżynierią chemiczną może stanowić przedmiot: **niekonwencjonalne metody rozdzielania mieszanin** traktujący o tych metodach, które obecnie aktualne w skali laboratoryjnej mają perspektywy realizacji technicznej.

Publikacja niniejsza jest poświęcona inżynierii procesowej, stanowiącej ogniwo w tym łańcuchu przedmiotów, ale ogniwo szczególnie ważne ze względu na bardzo specjalny charakter, nie mający odpowiednika nawet w problemach ubocznych innych technik.

Ze względu na to, że akcja wydawnicza z zakresu przedmiotów poprzedzających inżynierię procesową w poprzednim omówieniu jest dopiero w zaczątkach, w tym podręczniku ustępy termodynamiczne i kinetyczne podane są w zakresie większym, niż to odpowiada zakresowi samej inżynierii procesowej. Ponadto należy pamiętać, że zakres ten obejmuje metody obliczeń procesowych, obecnie opracowane, a nie stanowi systematyki procesowej. Stąd też nierównomierność traktowania różnych procesów, które w przyszłych publikacjach tego typu będą ulegać zmianom w miarę dalszego rozwoju całej techniki procesowej.

Rozdział 1
PROCESY PRZEPŁYWOWE

SYMBOLE DO ROZDZ. 1

- a — ogólny współczynnik równania liniowego, stała dla opadania zakłóconego
 b — ogólny wyraz wolny równania liniowego
 c — stężenie
 d — średnica
 e — czynnik porywania cieczy przy barbotażu
 e — podstawa logarytmów naturalnych
 f — powierzchnia przekroju
 g — przyspieszenie grawitacyjne
 h — wysokość
 m — współczynnik proporcjonalności
 n — ogólny wykładnik potęgowy, liczba obrotów w jednostce czasu
 p — ciśnienie
 q — natężenie objętościowe przepływu
 r — promień, opór właściwy filtracyjny
 s — współczynnik ściśliwości przy filtracji, zmienna transformacji Laplace'a
 t — prześwit między rurkami, stała dla tkaniny filtrującej
 u — prędkość liniowa
 x — ułamek masowy, zmienna odległość
 y — wykładnik dla saturacji
 z — poziom, wysokość
- Λ — ogólna stała
 B — obwód zwilżony
 C — przewodnictwo próżniowe, stała filtracyjna, funkcja dynamiczna impulsu krótkotrwałego
 D — średnica
 E — funkcja „zewnątrzna” rozkładu czasu
 F — powierzchnia, funkcja dynamiczna impulsu trwałego
 G — natężenie masowe przepływu gazu
 H — wysokość
 I — funkcja „wewnętrzna” rozkładu czasu
 K — koszt, współczynnik liniowy, stała filtracyjna
 L — długość, wysokość, natężenie masowe przepływu cieczy
 M — indeks mieszania
 N — liczba: rurek, aparatów w baterii, zwojów w spirali, liczba pęcherzyków, moc
 P — ciśnienie

- R — opór ośrodka, prędkość masowa ciała stałego przy transporcie pneumatycznym, opór filtracyjny
 S — wydajność pompy próżniowej, wydajność ciała stałego przy sedymentacji, odległość od ścianki cyklonu, saturacja, siła, stała przy dynamice mieszania
 T — temperatura bezwzględna
 U — prędkość liniowa
 V — natężenie objętościowe przepływu, objętość
 W — natężenie masowe przepływu
 X — ułamek masowy w analizie sitowej, ułamek objętościowy
 Y — liczba godzin w roku, poprawka przewodnictwa próżniowego, zawartość cieczy w osadzie przy sedymentacji
 Z — opór hydrauliczny

- α — współczynnik Corolisa
 γ — ciężar właściwy
 δ — średnica pęcherzyka przy barbotażu
 ϵ — porowatość, miara szorstkości
 η — czynnik kształtu, współczynnik oporów
 η' — współczynnik sferyczności
 μ — lepkość dynamiczna
 μ' — lepkość kinetyczna
 ρ — gęstość
 η_j — współczynnik plastyczności, sprawność
 λ — współczynnik oporów
 σ — napięcie powierzchniowe, naprężenie styczne, odchylenie standardowe statyczne (σ^2)
 τ — czas
 π — (3,14.....)

- l' — natężenie masowe sływu cieczy na jednostkę szerokości ściany pionowej
 θ — czas względny
 Δ — różnica

- Re — bezwymiarowa liczba Reynoldsa
 We — bezwymiarowa liczba Webera

1. PROCESY PRZEPIYOWE

1.1. Wybrane problemy mechaniki przeplywu

1.1.1. Metoda okreslania strat cisnienia przy przeplywie

Znajomosc strat cisnienia w ukkladzie jest niezbedna dla doboru odpowiednich urzadzen pompujacych i dla oceny technoeconomicznej procesu. Straty te okresla sie na zasadzie rownania Bernoullego, ktore dla ustalonego przeplywu cieczy rzeczywistych ma znana postać

$$\frac{p_1}{\gamma} + z_1 + \frac{u_1^2}{2g\alpha_1} = \frac{p_2}{\gamma} + z_2 + \frac{u_2^2}{2g\alpha_2} + Z_{1,2} \quad [1-1]$$

W rownaniu tym u_1 i u_2 oznaczaja srednie predkosci liniowe w strumieniu na wlocie i na wylocie z ukkladu. Konsekwencja tego sa wspolczynniki Corolisa: α_1 i α_2 , ktore dla przeplywu laminarnego sa rowne: 0,5, dla burzliwego sa w przyblizeniu rowne 1,0. Tylko dla przeplywu bez zmiany poziomow wlotu i wylotu ($z_1 = z_2$) oraz bez zmiany predkosci liniowych ($u_1 = u_2$) — a wiec np. w poziomej rurze o stalej srednicy, jak wynika z powyzzszego rownania, spadek cisnienia jest rowny iloczynowi oporu $Z_{1,2}$ i cięzaru wlasciwego cieczy

$$p_1 - p_2 = \gamma Z_{1,2} \quad [1-2]$$

Cięzar wlasciwy okreslamy jako iloczyn gęstości ρ i przyspieszenia grawitacyjnego $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

W innych ukkladach spadek cisnienia ($p_1 - p_2$) bedzie zalezny nie tylko od oporow, ale tez od zmian predkosci i poziomow i stad musi byc obliczany z pelnego rownania Bernoullego.

Obliczenia niewielkiego spadku cisnienia przy przeplywie strumienia gazowego mozna przeprowadzic tez przy pomocy rownania [1-1]. W przypadku jednak wiekszych spadkow trzeba uwzglesnic wplyw cisnienia na ciezar wlasciwy gazu, co wymaga wprowadzenia parametrów termodynamicznych i z tego powodu bedzie pozniej opisane oddzielnie.

Opór $Z_{1,2}$ występujący w równaniu Bernoulliego w przypadku przepływu przez rury określa równanie Darcy-Weisbacha

$$Z_{1,2} = \lambda \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{u^2}{2g} \quad [1-3]$$

W równaniu tym u oznacza też średnią prędkość liniową (czyli stosunek objętościowego natężenia przepływu do powierzchni przekroju rury) strumienia w rurze prostej o średnicy D i długości L . Bezwymiarowy współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa i szorstkości rury. Dla przepływu laminarnego ($Re < 2100$) szorstkość nie odgrywa roli i zależność ma postać znaną z teorii mechaniki płynu

$$\lambda = 64/Re \quad [1-4]$$

Bezwymiarowa liczba Reynoldsa może być przedstawiona

$$Re = \frac{uD\gamma}{\mu\gamma} = \frac{uD\rho}{\mu} = \frac{uD}{\nu} = \frac{DG}{\mu} \quad [1-5]$$

gdzie można operować lepkością fizyczną μ ($\text{kg/m} \cdot \text{s}$), lepkością kinematyczną ν (m^2/s) — czyli stosunkiem (μ/ρ), jak też prędkością masową G ($\text{kg/m}^2\text{s}$), czyli iloczynem ($u\rho$).

Uwzględnienie definicji [1-5] w równaniu (1-4) prowadzi do bezpośredniego wyrażenia na spadek ciśnienia przy ruchu laminarnym. Jeżeli różnicę poziomów wlotu i wylotu można zaniedbać, a więc stosować zależność [1-2], otrzymuje się równanie Poiseuilla

$$p_1 - p_2 = \frac{32\mu L}{D^2} \quad [1-6]$$

W przypadku ruchu burzliwego jak też i przejściowego między ruchem laminarnym i burzliwym (a więc przy $Re > 2100$) stosuje się równanie empiryczne typu

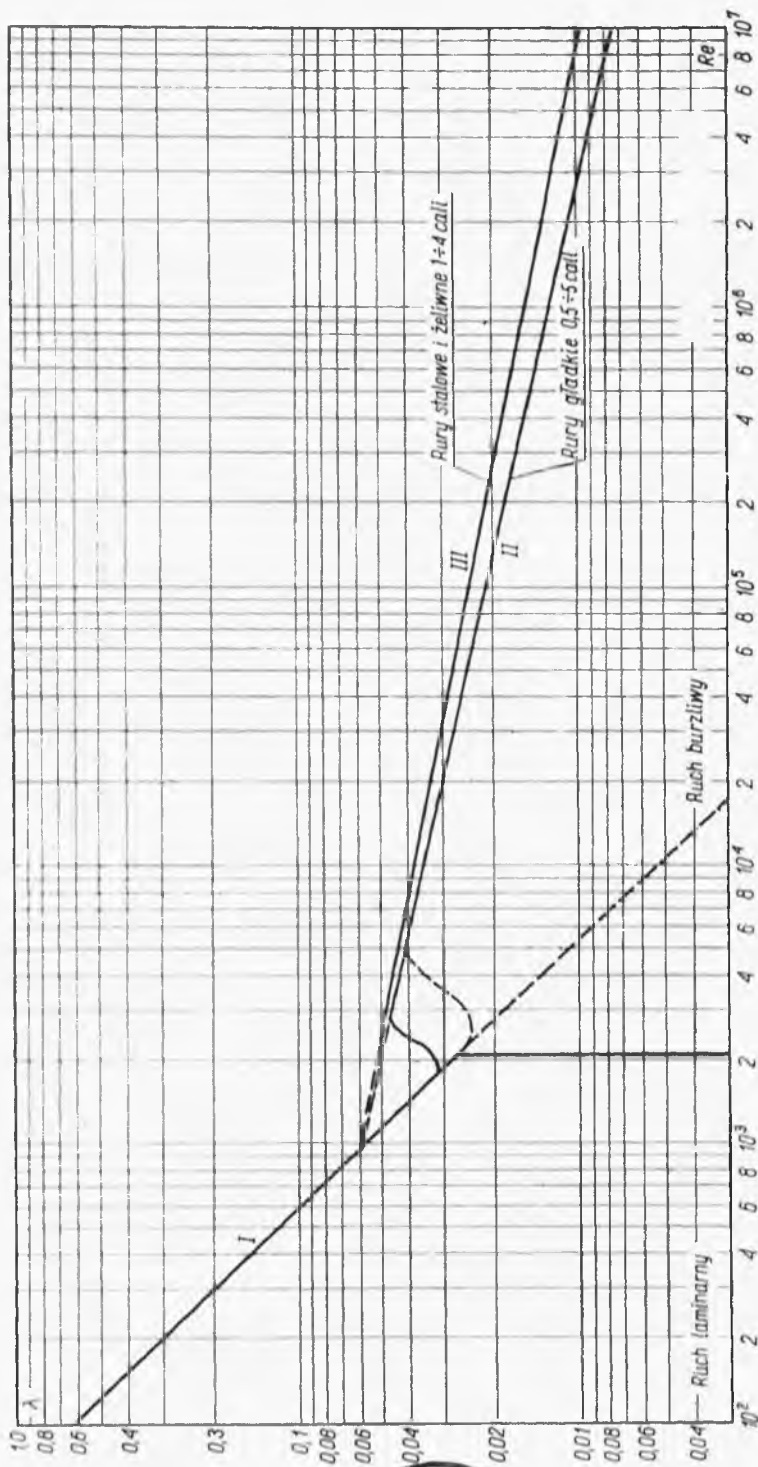
$$\lambda = a + \frac{b}{Re^n} \quad [1-7]$$

Współczynniki empiryczne: a , b , n zależą od zakresu liczb Reynoldsa i od rodzaju rury (szorstkości). Ich wartości można znaleźć w kalendarzach i literaturze hydromechanicznej. Przykładowo dla rur „gładkich” (szklanych, z metali półszlachetnych) wartości te przedstawiono w tabl. 1-1. Dla

Tablica 1-1

Współczynnik oporów

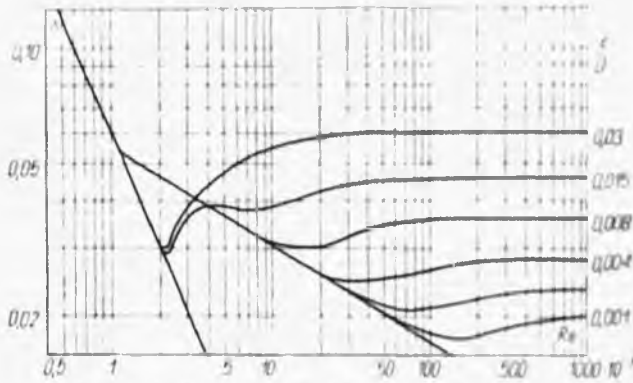
a	b	n	Re
0	0,32	0,25	$3 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$
0	0,16	0,16	$4 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^7$
0,0052	0,500	0,32	$3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^8$
0,0032	0,221	0,237	$10^3 - 10^8$



Rys. 1-1. Współczynniki oporów przepływu



zwykłych rur stalowych (jak i gładkich) można posługiwać się wykresem (rys. 1-1), gdzie linia III daje wartości λ dla rur stalowych, II dla gładkich też w zakresie burzliwym, I dla ruchu laminarnego i dowolnych rur (gdyż w tym przypadku szorstkość materiału rury nie odgrywa roli). Dla rur z innych tworzyw można stosować wykres uogólniony (rys. 1-2) operujący miarą szorstkości ϵ lub bezwymiarowym stosunkiem ϵ/D . Wartości ϵ można



Rys. 1-2. Opory przy różnych szorstkościach

znaleźć w tablicach lub określić z jednej przynajmniej wartości oporu dla danej rury przy pomocy tego wykresu. Widoczne jest, że im większa szorstkość rury (wyższe ϵ), tym przy niższych wartościach Re następuje ustalenie wartości λ , czyli osiągnięcie zupełnej burzliwości.

W przypadku gdy przewód z płynem jest chłodzony lub ogrzewany, w strumieniu występuje gradient temperaturowy powodujący nierównomierną lepkość płynu w przekrojach poprzecznych. Przez to następuje deformacja rozkładu prędkości i zmiana współczynnika oporu w porównaniu z przepływem izotermicznym.

Współczynnik oporów przepływu nieizotermicznego λ' może być obliczony z równania empirycznego

$$\lambda' = \frac{\lambda}{a(\mu/\mu_s)^n} \quad [1-8]$$

gdzie μ — lepkość w średniej temperaturze strumienia, λ — współczynnik dla przepływu izotermicznego w tej temperaturze, μ_s — lepkość płynu w temperaturze ścianki. Dla ruchu laminarnego współczynniki $a = 1,1$, $n = 0,25$, a dla ruchu burzliwego $a = 1,0$, $n = 0,14$.

Może mieć miejsce przepływ przewodem nie kołowym. W tym przypadku opory oblicza się przy pomocy równania Darcy-Weisbacha, gdzie D oznacza teraz tzw. średnicę zastępczą, definiowaną jako cztery promienie hydrauliczne r_h . Promień ten to stosunek przekroju strumienia F obwodu zwilżonego tego przekroju B

$$D_z = 4r_h = 4 \frac{F}{B} \quad [1-9]$$

Tak więc np. dla przekroju pierścieniowego o średnicach D_1 i D_2 przekrój wynosi $\pi(D_2^2 - D_1^2)/4$, a obwód zwilżony $\pi(D_1 + D_2)$. Stąd można obliczyć średnicę zastępczą $(D_2 - D_1)$. Analogicznie dla przekroju kwadratowego o krawędzi a — średnica zastępcza wynosi $a/4$. Przy pomocy tej średnicy zastępczej należy określać liczbę Reynoldsa.

Współczynnik oporów λ w przypadku ruchu burzliwego określa się według wzorów lub wykresu aktualnego dla przewodów kołowych, co należy traktować jako zalecenie empiryczne. Natomiast przy ruchu laminarnym współczynnik λ jest określany wzorem

$$\lambda = \frac{a}{\text{Re}} \quad [1-10]$$

Wartości a — mogą być określane teoretycznie, np. dla przekroju pierścieniowego $a = 96$, dla przekroju kwadratowego $a = 57$, dla przekroju prostokątnego o proporcji boków (1 : 2) $a = 69$.

Istnieją też teoretycznie wyprowadzone wzory typu równania Poiseilla dla przewodów o określonym kształcie przekroju.

Istotnym, nowym źródłem oporów są zmiany przekroju i kierunku przepływu.

W przypadku znormalizowanych kształtek do rur (kolanka, redukcje itp.) najlepiej posługiwać się pojęciem długości zastępczej L_x — przewodu

Tablica 1-2

Długości zastępcze

Rodzaj połączenia	L_x/D
Kolanka 45° (1-3")	15-20
" 90° (normalne 3/8"-2 1/2")	30-40
" 90° łuk	15-25
" pod ostrym kątem	75
Łuk 180°	50-75
Czwórnik (przecięcie dwóch rur) użyty jako kolanko	50
Trójkąt 1-4" użyty jako kolanko, wlot dłuższą częścią	60
Trójkąt 1-4", użyty jako kolanko, wlot z boku	90
Mufa	bardzo mała
Zasuwa otwarta	7
Wentyl kątowy 1-4" otwarty	170
" przelotowy 1-4" otwarty	300

o średnicy wewnętrznej D (pasującego do danej kształtki). Wartości stosunków L_x/D dla ważniejszych kształtek podano w tabl. 1-2.

Po znalezieniu sumy długości zastępczych dla kształtek i armatury na danym rurociągu dodaje się tę wartość do rzeczywistej długości tego rurociągu i stąd oblicza opory (przy pomocy równania Darcy-Weisbacha).

Często spotykany w technice jest przepływ w kierunku poprzecznym do pęku rurek. Przepływ określa wtedy liczba Reynoldsa następująco

$$Re = \frac{tu_m}{\nu} \quad [1-11]$$

gdzie t — szerokość prześwitów między rurkami w płaszczyźnie normalnej do kierunku przepływu, u_m — prędkość w tym prześwicie.

Przy $Re < 40$ ruch ma charakter laminarny, charakteryzowany łagodnym opływem wokół rurek. Przy ruchu burzliwym zaś powstają wiry za rurką.

W przypadku ruchu burzliwego opory określa równanie postaci analogicznej do równania Darcy-Weisbacha

$$Z = \lambda N \frac{u_m^3}{2g} \quad [1-12]$$

gdzie N — oznacza liczbę rzędów w płaszczyznach prostopadłych do kierunku strumienia. Współczynnik oporów λ jest funkcją

$$\lambda = f\left(Re, \frac{t}{d}, \frac{l}{d}\right) \quad [1-13]$$

gdzie d — średnica zewnętrzna rurki, l — ich odległość w kierunku strumienia.

Wartości tej funkcji (wykresy) można znaleźć w literaturze (12). W przypadku szczególnym, gdy prześwity są równe średnicy rurek ($t = d$, $l = 2d$), jest

$$\lambda = \frac{a}{Re^{0,15}} \quad [1-14]$$

przy czym $a = 1,82$ dla ustawiania prostego (osie rurek na wierzchołkach prostokątów), natomiast $a = 1,40$ dla „przestawnego” (osie rurek na wierzchołkach trójkątów równobocznych).

W przypadku przepływu laminarnego między rurkami opory określa równanie mające formę analogiczną do równania Poiseilla

$$Z = \frac{53\mu N l u_m}{\gamma d_z^3} \quad [1-15]$$

gdzie zastępuje średnica d_z — wyprowadzona z koncepcji promienia hydraulicznego

$$d_z = \frac{4l(t+d)}{\pi d} - d \quad [1-16]$$

Nieizotermiczność przepływu można w tym przypadku uwzględnić przy pomocy zależności [1-8].

Obecnie coraz bardziej aktualne stają się przepływy cieczy plastycznych (nieniutonowskich), a więc szlamów, past, błota itp. W przypadku

klasycznej cieczy plastycznej reologia przedstawia jej własności równaniem analogicznym do równania lepkości

$$\sigma - \sigma_0 = -\eta \frac{du}{dr} \quad [1-17]$$

gdzie du/dr — gradient prędkości z odległością poprzeczną, σ — naprężenie styczne, σ_0 — naprężenie graniczne, którego przekroczenie jest warunkiem koniecznym do uzyskania płynności, η — współczynnik plastyczności. Łatwo wyprowadzić związek między promieniem r i panującym w tej odległości od osi rury naprężeniem stycznym σ (równowaga strat parcia $\Delta P \cdot \pi r^2$, oraz siły stycznej ($2\pi rL$) σ , gdzie L — długość przewodu, na którym następuje spadek ciśnienia ΔP)

$$r = \frac{2L}{\Delta P} \sigma \quad [1-18]$$

Stąd na osi rury naprężenie jest zerowe, a maksimum osiąga przy jej ścianie. Na zewnątrz miejsca r_0 — gdzie osiągnięto wartość σ_0 — ma miejsce ruch laminarny, a bliżej osi rury przesuwa się sztywny (nie płynny) trzon nie posiadający gradientu prędkości (prędkość stała).

Przy pomocy dwóch ostatnich równań można przedstawić gradient prędkości

$$\frac{du}{dr} = -\frac{(\sigma - \sigma_0)}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{r\Delta P}{2L} - \sigma_0 \right) \quad [1-19]$$

Całkując to równanie w granicach od $r = r_0$ do $r = R$ (promień rury) otrzymamy równanie rozkładu prędkości w strefie laminarnej

$$u = \frac{1}{\eta} \left[\frac{\Delta P}{4L} (R^2 - r^2) - \sigma_0 (R - r) \right] \quad [1-20]$$

Równanie to dla $r = r_0$ daje prędkość przesuwania się sztywnego trzonu wewnętrznego

$$u_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\Delta P R^2}{4L} + \frac{L\sigma_0^2}{\Delta P} - \sigma_0 R \right) \quad [1-21]$$

Natężenie objętościowe całego strumienia (zarówno trzonu jak i warstwy płynnej) może być przedstawione następująco:

$$V = \pi r_0^2 u_0 + 2\pi \int_{r_0}^R u r dr \quad [1-22]$$

Wyrażając wartości u_0 i u w tym równaniu przy pomocy wyrażeń [1-20] i [1-21] po scałkowaniu otrzymamy

$$V = \frac{\pi R^3}{4\eta} \left(\frac{R\Delta P}{2L} - \frac{4}{3}\sigma_0 + \frac{8}{3} \frac{L^3\sigma_0^4}{\Delta P^3 R^3} \right) \quad [1-23]$$

Stosunek tego natężenia objętościowego do przekroju strumienia (πR^2) daje średnią prędkość liniową \bar{u} . Uwzględniając, że zależność typu [1-18]

jest też aktualne dla warunków przyściennych ($r = R$, $\sigma = \sigma_s$), otrzymamy stąd następujące wyrażenie dla prędkości średniej:

$$\bar{u} = \frac{D\sigma_s}{8\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_s} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_s} \right)^4 \right] \quad [1-24]$$

gdzie D — średnica rury ($2R$).

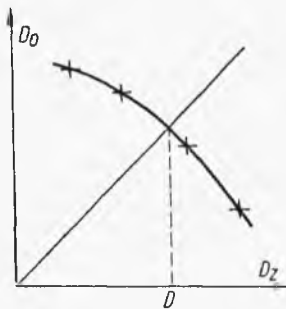
Ponieważ $\sigma_0 < \sigma_s$, stąd wyraz $(\sigma_0/\sigma_s)^{4/3}$ jest mały w porównaniu z jednością, więc można go odrzucić. Po takim odrzuceniu i wyeliminowaniu wartości σ_s , przy pomocy wyrażenia typu [1-18] po przekształceniu otrzymamy równanie strat ciśnienia przepływu plastycznego

$$\frac{\Delta P}{L} = 32 \left(\frac{\sigma_0}{6D} + \frac{\eta u}{D^2} \right) \quad [1-25]$$

W przypadku $\sigma_0 = 0$ (ciecz lepka) otrzymamy stąd równanie Poiseilla dla przepływu laminarnego cieczy niutonowskiej.

1.1.2. Różne problemy przepływu w rurach

Specyficzne sytuacje istnieją wtedy, gdy chodzi o określenie średnicy rury, która przy ustalonym nałożeniu objętościowym przepływu V spowoduje dany z góry spadek ciśnienia (np. gdy występuje w układzie zbiornik ciśnieniowy lub pompa o określonym ciśnieniu na wylocie). Zagadnienie ma wtedy charakter uwikłany, nie znając bowiem średnicy rury, nie znamy prędkości liniowej strumienia; stąd też nie mamy możliwości obliczenia liczby Reynoldsa i współczynnika oporów. W często spotykanym problemie tego typu posługujemy się metodą „prób i błędów” lub iteracji. Stosownie do niej w rozpatrywanym problemie zakładamy dowolną wartość średnicy D_z (wielkości szukanej), stąd znajdujemy przekrój przewodu F równy $(\pi D_z^2/4)$, a następnie prędkość liniową przepływu u równą (V/F) . Pozwala to obliczyć liczbę Reynoldsa (uD_z/ν) , a stąd odczytać z wykresu (rys. 1-1) współczynnik oporów λ . Wstawiając jego wartość do równania Darcy-Weisbacha [1-3], a także wartości L i u , znajdziemy z tego



Rys. 1-3. Metoda „prób i błędów”

równania średnicę D_0 (na ogół różną od założonej D_z). Wykonując szereg takich przeliczeń, można przedstawić na wykresie zależność średnic otrzymanych D_0 od założonych D_z (rys. 1-3). Przecięcie krzywej przedstawiającej tę zależność z dwusieczną układu daje właściwe rozwiązanie.

Często można wyeliminować metodę „prób i błędów” przez odpowiednią zamianę układu współrzędnych na wykresie podstawowym dla danego zagadnienia. W rozpatrywanym problemie prędkość liniowa u jest funkcją natężenia objętościowego

$$u = 4V/\pi D^2 \quad [1-26]$$

co po uwzględnieniu w równaniu [1-3] oporów daje

$$Z = \lambda \frac{8LV^2}{D^5 \pi^2 g} \quad [1-27]$$

Po uwzględnieniu zaś wartości u [1-26] w liczbie Reynoldsa mamy

$$\text{Re} = \frac{4V\varrho}{\pi \mu D} \quad [1-28]$$

Rugując D w równaniu [1-27] przy pomocy wyrażenia [1-28], otrzymamy

$$\frac{128V^3 \varrho^5 Z g}{\pi^3 \mu^5 L} = \lambda \text{Re}^5 \quad [1-29]$$

Wartość lewej strony równania może być obliczona, gdyż nie zawiera szukanej średnicy. Dysponując wykresem współczynników oporu (rys. 1-1), można skonstruować nowy wykres zależności (λRe^5) od Re . Odczytując na tym wykresie wartość odpowiadającą lewej stronie równania, znajdujemy aktualną dla tego problemu liczbę Re , skąd łatwo określić szukaną średnicę według wyrażenia [1-28].

Inny problem polega na określeniu prędkości liniowej przepływu w danym przewodzie o średnicy D i długości L przy założonym oporze (lub spadku ciśnienia). Powstaje i w tym przypadku problem uwikłany, w którym można wyeliminować metodę prób i błędów przez zmodyfikowanie wykresu (rys. 1-1) do formy funkcjonalnej przedstawionej na rys. 1-4

$$\frac{1}{1/\lambda} = \phi\left(\text{Re} \sqrt{\lambda}, \frac{\varepsilon}{D}\right) \quad [1-30]$$

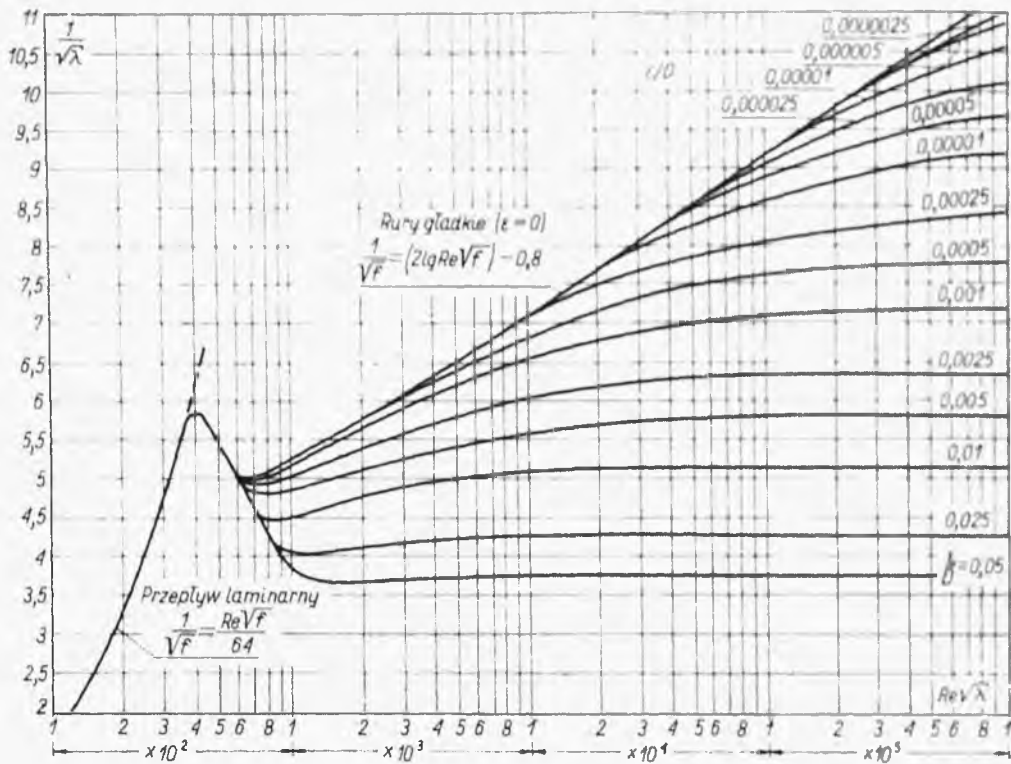
gdzie ε jest miarą szorstkości rury. Przy pomocy równania Darcy-Weisbacha można rozwinąć znaczenie współrzędnych, otrzymując

$$\frac{1}{1/\lambda} = \frac{u}{\left(\frac{2gDZ}{L}\right)^{1/2}} \quad [1-31]$$

$$\text{Re} \sqrt{\lambda} = \left(\frac{2D^3 \gamma^2 Z}{\mu^2 g L}\right)^{1/2} \quad [1-32]$$

Wartość prawej strony ostatniego równania można obliczyć. Dla tak określonej wartości ($\text{Re} \sqrt{\lambda}$) z wykresu (rys. 1-4) znajdziemy wartość ($1/\sqrt{\lambda}$), a stąd dzięki wyrażeniu [1-31] szukaną wartość u .

Może wystąpić problem wyboru średnicy rury dla danego natężenia masowego przepływu W . Z punktu widzenia procesowego średnica ta może



Rys. 1-4. Zmodyfikowany wykres współczynników oporu

być w zasadzie dowolna. Optymalna jednak średnica będzie odpowiadała najmniejszym kosztom. Koszty te wyrażone w stosunku rocznym są sumą dwóch pozycji; kosztów inwestycyjnych K_i oraz produkcyjnych K_p

$$\sum K = K_i + K_p \quad [1-33]$$

Koszt inwestycyjny obejmuje znowu dwie pozycje. Pierwsza z nich to część ceny urządzenia C_u przypadającej na rok (łącznie z montażem, oprzyrządowaniem, budynkami). Część ta a — jest odwrotnością liczby lat egzystencji urządzenia (określanej z praktyki, najczęściej na 10—15 lat). Drugą pozycję stanowi roczny koszt remontów i utrzymania ceny urządzenia niezależny od produkcji i wyrażający się częścią b ($b = 0,02 \div 0,10$).

$$K_i = (a+b)C_u \quad [1-34]$$

Cena urządzenia zależy od jego wielkości charakterystycznej w potęg-dze m . W przypadku rurociągu (z armaturą, montażem i konstrukcją) można ją wyrazić następująco:

$$C_u = ALD^n \quad [1-35]$$

gdzie L — długość rurociągu, D — średnica, $A = \text{const}$, wykładnik n — wynosi od 1,0 do 1,5.

Stąd koszt inwestycyjny wyrazi się następująco:

$$K_i = (a+b)ALD^n \quad [1-36]$$

Koszty produkcyjne obejmują liczone na rok koszty: materiałowe K_D , czyli wody, smarów itp. (ale nie surowca przerabianego, który uwzględnia się w bilansie całego zakładu), koszty energii K_E oraz robocizny K_R . W rozpatrywanym przypadku są to głównie koszty energii zużytej na pompowanie płynu. Dla określonego natężenia masowego przepływu W można ustalić zależność prędkości liniowej od średnicy rury

$$u = \frac{4W}{\pi \rho} \frac{1}{D^2} \quad [1-37]$$

Podstawiając tę wartość do równania Darcy-Weisbacha, otrzymamy stratę ciśnienia w rurociągu

$$\Delta P = \frac{8W^2 L}{\pi^2 \rho} \frac{\lambda}{D^5} \quad [1-38]$$

Współczynnik oporów λ jest funkcją Re , którą z kolei można przedstawić przy pomocy równania

$$Re = \frac{DU\rho}{\mu} = \left(\frac{4W}{\pi \mu} \right) \frac{1}{D} \quad [1-39]$$

a więc jako funkcję D .

Zużycie mocy przez silnik określa równanie

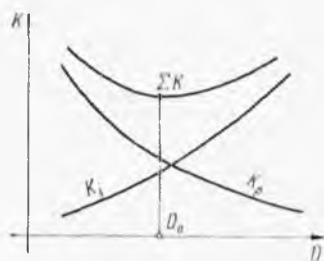
$$N = \frac{\Delta P W}{\eta \rho} \quad [1-40]$$

gdzie η — sprawność pompy (równanie to będzie później umotywowane). Jeżeli teraz rurociąg ma pracować Y godzin w ciągu roku, a cena jednostki energii (elektrycznej) wynosi C_v , wówczas koszt zużytej energii ($C_v Y N$) przedstawi się następująco

$$K_p = \frac{\Delta P W Y C_v}{\eta \rho} = \frac{8W^3 L Y C_v}{\pi^2 \rho^2 \eta} \frac{\lambda}{D^5} \quad [1-41]$$

Dla szeregu wartości D można obliczyć według tego równania wartość Re , a przy pomocy wykresu współczynnik λ . Dalej oblicza się wartość

Rys. 1-5. Optymalna średnica rury



K_p przy pomocy ostatniego równania, czemu odpowiada na wykresie (rys. 1-5) krzywa malejąca ze wzrostem D (spadek oporów). Analogicznie można przedstawić linię kosztów inwestycyjnych, stosownie do równania [1-36]. Sumując rzędne obu tych linii otrzymamy krzywą kosztów całko-

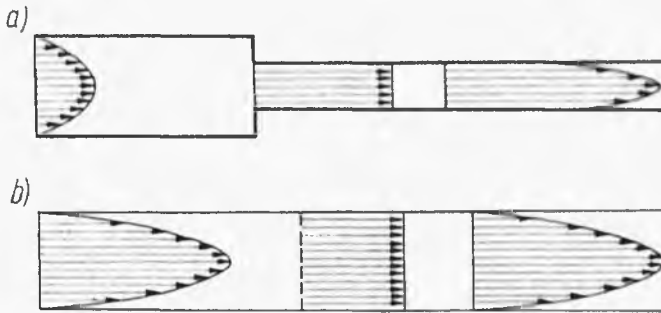
witych procesu K (zl/rok). Minimum tej krzywej odpowiada ekonomicznej średnicy (rys. 1-5).

Możliwe jest też obliczenie analityczne tego optimum przez przestawienie zamiast λ w równaniu [1-40] odpowiedniego wyrażenia (funkcji Re), zsumowanie K_p i K_l , obliczenie pochodnej tej sumy i przyrównanie jej do zera

$$\frac{d(K_l + K_p)}{dD} = 0 \quad [1-42]$$

Na tych zasadach oparte są też nomogramy w katalogach wytwórców rur.

W pewnych problemach technologicznych może nam zależeć na wyrównaniu lokalnych prędkości przepływu w danym miejscu przewodu. Stosuje się wtedy zasadę zwężenia strumienia (rys. 1-6). Prędkość u_2 w zwęż-



Rys. 1-6. Wyrównanie prędkości strumienia

zeniu jest znacznie większa niż przed nim $u_2 \gg u_1$. Stąd równanie Bernoulliego dla „włókna” strumienia i dla tych przekrojów sprowadzi się do postaci

$$\frac{p_1 - p_2}{\gamma} = \frac{u_2^2}{2g} \quad [1-43]$$

Ponieważ ciśnienie jest stałe w każdym punkcie przekroju poprzecznego strumienia (gdyż inaczej musiałby odbywać się przepływ w kierunku promienistym), więc z ostatniego równania wynika, że musi być też stała prędkość lokalna u_2 . Podobny efekt wyrównania prędkości można też uzyskać wstawiając do przewodu o stałym przekroju blachę dziurkowaną (rys. 1-6). Każdy otworek odgrywa rolę zwężenia, stąd w niewielkiej odległości za tą blachą prędkość jest wyrównana.

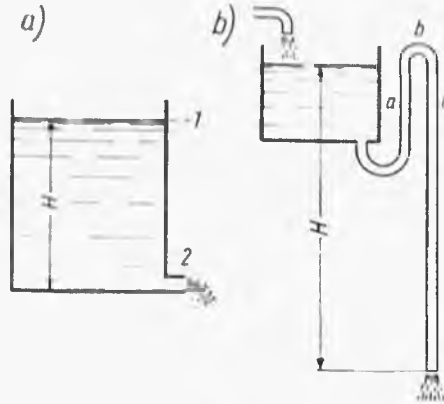
Opory przepływu płynu przez blachę dziurkowaną można przedstawić następująco:

$$Z = \varphi \frac{u_0^2}{2g} \quad [1-44]$$

gdzie u_0 — prędkość w otworkach. Współczynnik φ jest wynikiem oporów wlotu, przepływu przez otwór i wylotu z otworu. Okazuje się, że w wyniku wzajemnego oddziaływania występuje minimum oporu dla blachy grubości ok. 5 mm. Powyżej tej wartości wzrost grubości blachy podwyższa opory, poniżej zaś występuje zależność przeciwna, tj. zwiększenie grubości blachy obniża opory (skutki oddziaływania efektów na wlocie i wylocie z otworków).

1.1.3. Wyptyw cieczy ze zbiornika

Stosujemy równanie Bernoullego dla zwierciadła cieczy oraz dla przekroju strumienia w otworze wylotowym (rys. 1-7). Zaniedbujemy w przybliżeniu opory, tj. traktujemy ciecz jako doskonałą (stąd współczynnik



Rys. 1-7. Wyptyw cieczy ze zbiornika

$\lambda = 1$). Prędkość obniżania się zwierciadła cieczy jest znikomo mała ($u_1 = 0$), a ciśnienie nad zwierciadłem i u wylotu jednakowe ($p_1 = p_2$). Stąd równanie Bernoullego sprowadza się do postaci

$$z_1 = z_2 + \frac{u_2^2}{2g} \quad [1-45]$$

Oznaczając przez H wysokość zwierciadła nad przekrojem wylotowym ($z_1 - z_2$), otrzymamy stąd prędkość liniową wypływu

$$u_2 = \sqrt{2gH} \quad [1-46]$$

Prędkość ta zależy zatem wyłącznie od wysokości H , a nie zależy od kształtu naczynia. Dno zbiornika może więc leżeć wyżej od otworu wylotowego, co nie zmienia prędkości wylotowej (rys. 1-7b).

Urządzenie takie stanowi przykład samoczynnie działającego aparatu pulsacyjnego. Przy ciągłym bowiem dopływie cieczy z góry do pustego zbiornika początkowo ciecz z niego nie wypływa. Dopiero gdy poziom cieczy sięgnie do kolanka i zaleje rurę spustową, nastąpi szybko wypływ cieczy (opróżnienie zbiornika), stosownie do równania [1-46]. Następnie zbiornik znów się napełnia itd.

Jeżeli wyrażenie [1-46] pomnożymy przez powierzchnię otworka wylotowego f , nie otrzymamy objętościowego natężenia wypływu, wskutek zjawiska zważenia strumienia też za otworem wylotowym. Zjawisko to ujmujemy współczynnikiem wpływu, co daje natężenie objętościowe wypływu

$$V = \varphi f \sqrt{2gH} \quad [1-47]$$

Współczynnik φ zależy od rodzaju cieczy i od profilu otworu wylotowego. Dla wypływu cieczy doskonalej przez ostry otwór w ścianie zbiornika wynosi on 0,611 (co można teoretycznie wyprowadzić). Dla innych profili wylotowych $\varphi = 0,57$ do 1,00. Sprawa wypływu cieczy bardzo lepkich jest osobnym złożonym zagadnieniem.

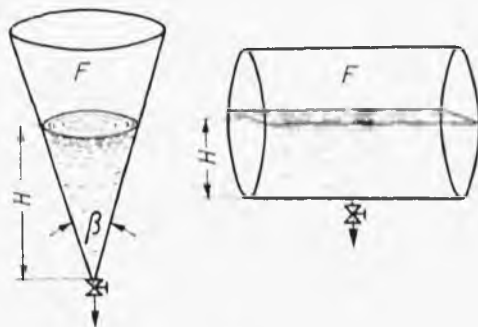
Przy pomocy ostatniego równania można też określić czas opróżniania zbiornika. W różniczkowym czasie dt wypływa ze zbiornika objętość cieczy FdH , gdzie F — powierzchnia zwierciadła cieczy, dH — obniżenie poziomu zwierciadła. Ta sama objętość jest równa Vdt , gdzie V — natężenie objętościowe wypływu. Uwzględniając wyrażenie [1-44], otrzymamy równanie

$$-F dH = \varphi f \sqrt{2gH} dt \quad [1-48]$$

Czas opróżniania zbiornika wyniesie stąd

$$\tau = \frac{1}{\varphi f \sqrt{2g}} \int_0^H \frac{F}{\sqrt{H}} dH \quad [1-49]$$

Z kształtu zbiornika (rys. 1-8) wynika zależność zwierciadła cieczy od wysokości H ponad otworem wylotowym. Dla zbiornika cylindrycznego



Rys. 1-8. Różne typy zbiorników

poziomego $F = \text{const}$, dla stożkowego (lejek) z kątem wierzchołkowym β można trygonometrycznie znaleźć

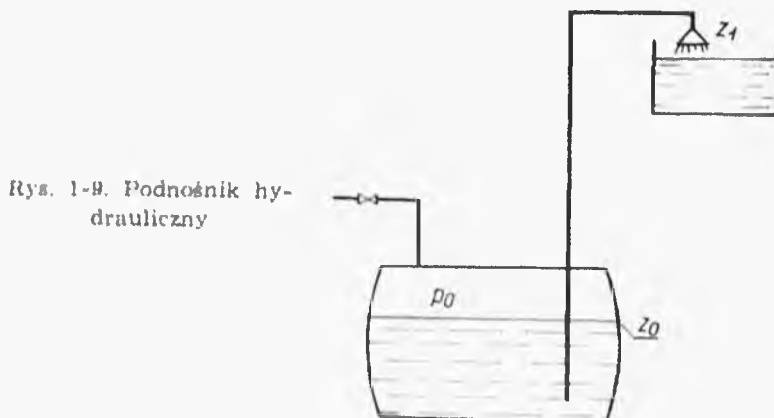
$$F = \pi H^2 \operatorname{tg}^2(\beta/2) \quad [1-50]$$

Dla poziomej cysterny cylindrycznej o długości L , średnicy D

$$F = 2L \sqrt{HD - H^2} \quad [1-51]$$

gdzie H — wysokość napełnienia.

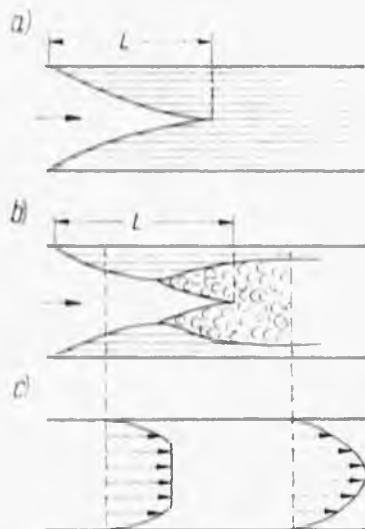
Wypływ ze zbiornika może być też spowodowany ciśnieniem powietrza sprężonego działającego na powierzchnię cieczy w zamkniętym zbiorniku, jak to ma miejsce w podnośniku hydraulicznym (rys. 1-9). Układa-



jąc równanie Bernoulliego dla poziomu cieczy w zbiorniku ($u_0 = 0$) oraz dla wylotu cieczy z rury (położonego wyżej), otrzymamy

$$\frac{u_1^2}{2g\lambda_1} = \frac{p_0 - p_1}{\gamma} - (z_1 - z_0) - Z_{01} \quad [1-52]$$

Prędkość wypływu cieczy zależy więc od nadciśnienia w zbiorniku ($p_0 - p_1$), wysokości podnoszenia ($z_1 - z_0$) oraz oporów w przewodzie Z_{01} .



Rys. 1-10. Efekty wlotowe

Jeżeli płyn z dużego zbiornika wpływa do rury, następuje omawiany poprzednio efekt wyrównania prędkości. Ten „efekt wlotowy” zanika jednak w pewnej odległości L (rys. 1-10).

Odległość, w której profil prędkości jest zdeformowany, można określić równaniem empirycznym

$$\frac{L}{D} = a \operatorname{Re}^n \quad [1-53]$$

przy czym dla ruchu laminarnego $a = 0,0575$, $n = 1,0$, dla burzliwego $a = 0,623$, $n = 0,25$.

Podczas przepływu przewodem nie prostym, ale mającym pewien promień krzywizny (np. przez wężownice o średnicy zwoju D , średnicy wewnętrznej rury d) — następuje wzrost krytycznej wartości liczby Reynoldsa: $\operatorname{Re}_K > 2100$ (ruch laminarny w zakresie wyższych wartości Re). Tak więc np. przy $D/d = 50$ jest $\operatorname{Re}_K = 6000$, przy $D/d = 15,5$ jest $\operatorname{Re}_K = 7600$.

1.1.4. Pompowanie cieczy

Istnieje granica wysokości ssania dla każdej pompy. Można ją określać stosując równanie Bernoulliego dla zwierciadła cieczy (0) dla przekroju (1) przed pompą, ssącą przewodem cieczy ze zbiornika. Otrzymamy wówczas wyrażenie

$$z_1 - z_0 = \frac{p_0}{\gamma} - \left[\frac{p_1}{\gamma} + \frac{u_1^2}{2g\alpha_1} + Z_{01} \right] \quad [1-54]$$

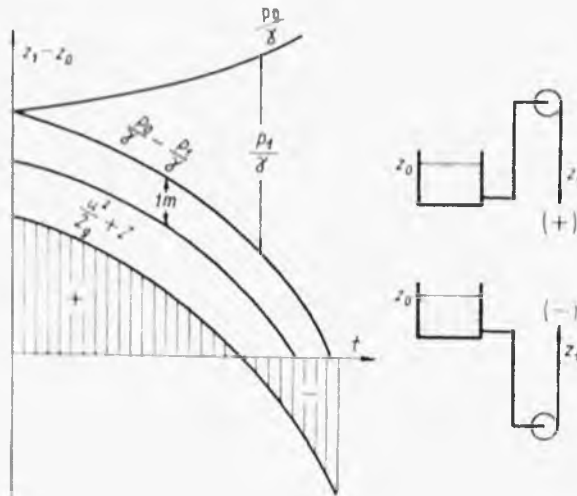
Równanie to wskazuje, że wysokość ssania ($z_1 - z_0$) musi być mniejsza od wyrażenia: p_0/γ — gdzie p_0 — ciśnienie atmosferyczne (w otwartym zbiorniku), γ — ciężar właściwy cieczy. Dla wody wielkość p_0/γ wynosi ok. 10 m.

Ta graniczna wartość wysokości ssania ulegać może jednak redukcji wskutek wielu czynników. Wahań ciśnienia atmosferycznego (wskutek pogody) ocenia się orientacyjnie na ok. 1 m słupa wody. Na dużych wysokościach ponad poziomem morza należy uwzględnić redukcję wartości p_0 według formuły barometrycznej.

Wysokość ssania, jak wykazuje równanie, maleje też ze wzrostem szybkości pompowania, rośnie bowiem wtedy nie tylko energia kinetyczna, lecz także opory.

Istotny jest wpływ temperatury cieczy, gdyż ciśnienie przed pompą p_1 nie może spaść poniżej prężności jej pary nasyconej. W przeciwnym bowiem przypadku nastąpiłoby wrzenie w przewodzie, zwane kawitacją lub przerwaniem strumienia. Prowadzi ono do zakłóceń lub przerwania działania pompy. Ze wzrostem temperatury rośnie prężność pary (graniczna wartość p_1), a ciężar właściwy cieczy γ nieco maleje. Stąd można przedstawić wartości (p_1/γ) i (p_0/γ) , a także ich różnicę (odległości między krzy-

wymi na rys. 1-11) jako funkcję temperatury. Odejmując 1 m (dla wody) na wahania ciśnienia atmosferycznego oraz odpowiednią wartość na energię kinetyczną i opory, stosownie do ostatniego równania otrzymamy krzywą wysokości ssania ($z_1 - z_0$) jako funkcję temperatury. Może ona mieć warto-



Rys. 1-11. Wysokość ssania pompy

ści ujemne (dla gorących cieczy, kondensatu) co oznacza, że pompa musi być ustawiona poniżej poziomu cieczy.

Stosując równanie Bernoullego ponadto dla przekroju za pompą i dla zwierciadła cieczy w górnym zbiorniku (rys. 1-12), otrzymamy

$$\frac{p_2}{\gamma} + \frac{u_2^2}{2g\alpha_2} + z_2 = \frac{p_3}{\gamma} + z_3 + Z_{2,3} \quad [1-55]$$

Uwzględniając, że średnice przewodów przed i za pompą są zwykle jednakowe ($u_2 = u_3$, $\alpha_2 = \alpha_3$), z równań [1-50] i [1-49] otrzymamy różnicę ciśnień, którą pokonuje pompa

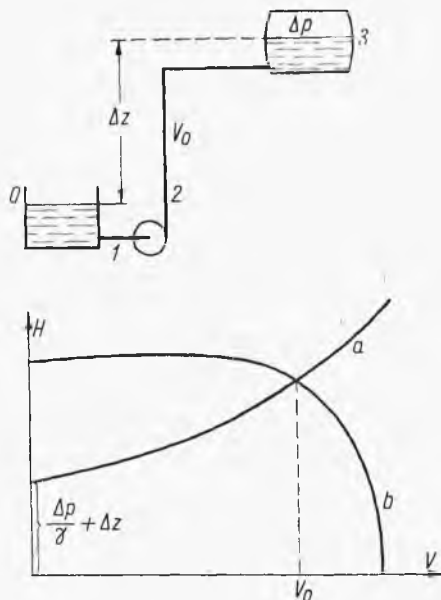
$$H = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} = \frac{p_3 - p_0}{\gamma} + (z_3 - z_0) + Z = \frac{\Delta p}{\gamma} + \Delta z + Z \quad [1-56]$$

gdzie Z — oznacza sumę oporów ($Z_{n1} + Z_{2,3}$) przewodów przed i za pompą.

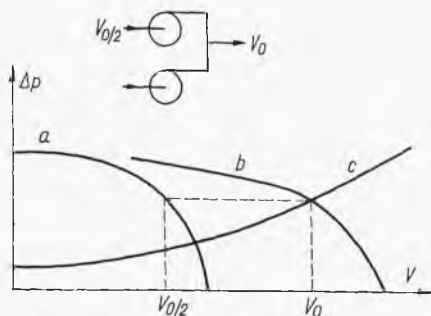
Wyraz $(p_2 - p_1)/\gamma$ jest nazywany wysokością pompowania H . Można wykazać, że iloczyn różnicy ciśnień na pompie $(p_2 - p_1)$ i natężenia objętościowego pompowania V (wydajności) oznacza pracę pompy na jednostkę czasu. Uwzględniając sprawność pompy η , otrzymamy stąd moc silnika

$$N = \frac{HV\gamma}{\eta} \quad [1-57]$$

Każda pompa ma własną charakterystykę, tj. zależność między wysokością pompowania H i wydajnością V (rys. krzywa b na rys. 1-12). Można znaleźć jaką wydajność uzyska się z danej pompy załączonej do określonego układu (rys. 1-12). Uwzględniając zależność oporu Z od prędkości przepływu (np. według równania Darcy-Weisbacha), a więc i od natężenia objęto-



Rys. 1-12. Określenie wydajności pompy



Rys. 1-13. Równoległe połączenie pomp

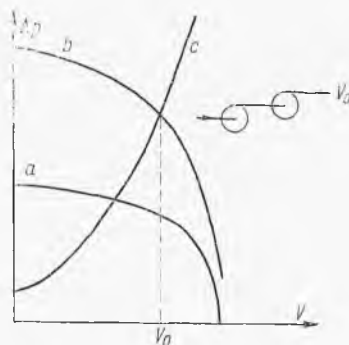
ściowego V , stosownie do równania [1-56] można określić wysokość pompowania H jako funkcję V (krzywa a na rys. 1-12). Przecięcie tej krzywej z krzywą charakterystyczną pompy da wydajność pompowania w danym układzie. Przecięcie tej linii z krzywą charakterystyki pompy b da wydajność V_0 , jaką w tym układzie wykaże dana pompa.

Jeżeli jedna pompa ma za małą wydajność, wówczas można połączyć równoległe dwie (lub więcej) pomp tego typu (rys. 1-13).

Podwajając wartości V z linii (a) charakterystyki jednej pompy, przy danym sprężeniu Δp (lub wysokości pompowania H), otrzymamy charakterystyki zespołu dwóch pomp (b). Przecięcie tej linii z krzywą (c) odpowiadającą równaniu [1-56] dla danego układu pozwala w analogiczny jak poprzednio sposób znaleźć aktualną wydajność V_0 pompowania. Znając wartość wydajności ($V_0/2$) każdej z pomp, można z jej pełnej charakterystyki określać zużycie mocy przez każdą z nich.

W przypadku konieczności powiększania sprężenia łączymy pompy szeregowo (rys. 1-14). Podwajając sprężenie z charakterystyki jednej pompy (a) otrzymamy linię charakterystyki zespołu (b) dwóch pomp (lub dmuchaw). Analogicznie jak poprzednio przecięcie tej linii (b) z krzywą (c)

Rys. 1-14. Szeregowe połączenie pomp



charakterystyki układu (równanie [1-56]) daje aktualną wydajność takiego zespołu V_0 . Stąd też łatwo znaleźć zużycie mocy przez każdą z pomp, według pełnej charakterystyki pojedynczej pompy (stosownie do wartości V_0).

Sposób obliczenia układu szeregowego jest tylko przybliżony w przypadku dmuchaw gazowych, gdyż drugi stopień pracuje przy innym ciśnieniu wlotowym więc jego charakterystyka, a również obciążenie silnika, będzie nieco inna niż w stopniu poprzednim. Stąd też rzadko łączy się więcej niż dwie dmuchawy w szereg.

1.1.5. Przepływy pod niskim ciśnieniem

Pod bardzo niskim ciśnieniem („głęboka próżnia”) lepkość gazów zaczyna zmieniać się proporcjonalnie do ciśnienia, co powoduje też zmianę charakteru przepływu. Jeżeli w warunkach umiarkowanej próżni ruch jest laminarny (mała gęstość, mała liczba Re), w warunkach próżni głębokiej, a ściślej gdy średnia droga cząsteczek staje się współmierna ze średnicą przewodu, ma miejsce tzw. ruch molekularny. Przejście od jednego rodzaju ruchu do drugiego nie jest ostre, ale odbywa się stopniowo.

Natężenie masowe przepływu gazu W jest równe iloczynowi natężenia objętościowego V i gęstości gazu ρ . Gęstość ta jest proporcjonalna do ciśnienia p (w stałej temperaturze)

$$W = V\rho = aVp \quad [1-58]$$

gdzie współczynnik proporcjonalności między gęstością i ciśnieniem, charakterystyczny dla danego gazu i temperatury. Ponieważ w technice próżniowej zwykle temperatura jest stała więc natężenie masowe przepływu można definiować iloczynem pV , gdzie najczęściej p wyraża się w mikrometrach (10^{-3} mm) słupa rtęci, a V — w litrach/s.

Stosuje się też pojęcie przewodnictwa C danej rury — definiowanego jako stosunek tak określonego masowego natężenia przepływu (pV) do różnicy ciśnień ($p_1 - p_2$) na końcach układu, a więc analogicznie do przewodnictwa elektrycznego

$$C = \frac{pV}{p_1 - p_2} \quad [1-59]$$

Stąd też wynikają pewne analogie przy szeregowym ustawieniu przewodników próżni (rur, komór). Ogólny spadek ciśnienia w całym układzie ($p_0 - p_n$) będzie sumą spadków w kolejnych przewodnikach

$$p_0 - p_n = (p_0 - p_1) + (p_1 - p_2) + \dots + (p_{n-1} - p_n) \quad [1-60]$$

Uwzględniając definicję [1-59] zarówno dla każdego elementu, jak i dla całości układu, otrzymamy

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots \quad [1-61]$$

W przypadku szeregu równoległych przewodników, suma natężeń przepływów może być przedstawiona następująco:

$$pV = (pV)_1 + (pV)_2 + (pV)_3 + \dots \quad [1-62]$$

gdzie $(pV)_1, (pV)_2, \dots$ są to natężenia masowe przepływu przez kolejne równoległe przewodniki. Uwzględniając, że w każdym przewodniku takiego układu ma miejsce jednakowy spadek ciśnienia, otrzymamy

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots \quad [1-63]$$

a zatem przewodnictwo całego układu jest sumą przewodnictw elementów równoległych.

Przewodnictwo prostej rury może być określone na zasadzie równania Knudsen'a z teorii kinetycznej gazu podającego prędkość liniową przepływu molekularnego w rurze o promieniu r , gdy na jej długości L występuje spadek ciśnienia ($p_1 - p_2$), dla gazu o masie cząsteczkowej M

$$u = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{r}{L} \frac{(p_1 - p_2)}{p} \quad [1-64]$$

Uwzględniając, że iloczyn tej prędkości i przekroju rury $\pi d^2/4$ jest natężeniem objętościowym V , na zasadzie definicji przewodnictwa i przy uwzględnieniu poprawki doświadczalnej Y uzyskuje się wyrażenie na przewodnictwo próżniowe prostej rury dla ruchu molekularnego

$$C = \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{d^3}{L} Y \quad [1-65]$$

gdzie Y jest poprawką doświadczalną mającą następującą postać:

$$Y = \frac{1 + (\sqrt{RT/M/\mu})pd}{1 + (\sqrt{RT/M/0,81\mu})pd} \quad [1-66]$$

gdzie μ — lepkość gazu, p — jego ciśnienie.

Dla powietrza w temp. 20°C otrzymamy stąd (C — litr/s, L , d — cm, p — $\mu\text{m Hg}$)

$$C = 12,17 \frac{d^3}{L} \left(\frac{1 + 0,28pd}{1 + 0,308pd} \right) \quad [1-67]$$

Możliwe jest też sformułowanie wyrażenia na przewodnictwo innych elementów. Tak więc przewodnictwo otworu o przekroju F w zbiorniku posiadającym swój przekrój F_0 przedstawia się następująco

$$C = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} F \left(\frac{F_0}{F_0 - F} \right) Y \quad [1-68]$$

Dla powietrza w temp. 20°C i dla okrągłego otworu o średnicy d otrzymamy stąd

$$C = 9,15d^2Y \left(\frac{F_0}{F_0 - F} \right) \quad [1-69]$$

W przypadku krótkiej rury ($L < 12d$) odprowadzającej gaz ze zbiornika mamy układ szeregowy (otwór o przewodnictwie C_0 i rura o przewodnictwie C_1). Stosownie do równania dla układu szeregowego [1-61] otrzymamy stąd równanie ogólne i dla powietrza w temp. 20°C

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{C_0}{C_1}} = \frac{9,15d^2Y}{\frac{F_0 - F}{F} + 0,752 \frac{L}{d}} \quad [1-70]$$

W przypadku przepływu kanałem o przekroju niekołowym, ale prostokątnym o bokach a , b należy w tych równaniach operować średnicą zastępczą d przewodu kołowego, który miałby tę samą powierzchnię ($\pi d^2/4$) co dany prostokąt ($a \cdot b$).

W przypadku niezbyt głębokiej próżni można przyjąć równoległe występowanie obu rodzajów ruchu (molekularnego i laminarnego). Skąd według zależności [1-63] przewodnictwo ogólne C jest sumą przewodnictwa ruchu laminarnego C_L i przewodnictwa ruchu molekularnego C_m .

Przewodnictwo dla ruchu laminarnego może być obliczone przy pomocy równania Poiseilla [1-6] i definicji przewodnictwa [1-59], stąd wyrażenie ogólne oraz dla powietrza w temp. 20°C

$$C_L = \left(\frac{\pi d^4}{128\mu L} \right) p = 0,183 \frac{d^4}{L} p \quad [1-71]$$

Przewodnictwo jest w tym przypadku proporcjonalne do ciśnienia, podczas gdy przy ruchu molekularnym jest ono niemal niezależne od ciśnienia.

Pełne przewodnictwo prostej rury wyraża się więc zależnością następującą:

$$C = \frac{1}{6} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{d^3}{L} Y + \frac{d^4}{128\mu L} p \quad [1-72]$$

dla powietrza zaś w temp. 20°C mamy

$$C = 12,17 \frac{d^3}{L} \left(\frac{1+0,248pd}{1+0,308pd} \right) + 0,183 \frac{d^4}{L} p \quad [1-73]$$

Równania te mogą być stosowane we wszystkich przypadkach, tj. gdy nie wiemy, czy ruch jest laminarny, czy molekularny. Ponieważ C_m jest niemal stałe, zaś C_L proporcjonalne do ciśnienia, więc pod bardzo niskimi ciśnieniami udział C_L jest znikomy, a pod wyższymi udział C_m jako pozycji stałej, wobec silnie rosnącej wartości C_L , nie odgrywa roli.

Jeżeli pompa o stałej wydajności S liczonej zawsze na warunki panujące na ssaniu opróżnia zbiornik o objętości V , wówczas w czasie różniczkowym $d\tau$ ciśnienie w zbiorniku spada o dp . Masa gazu, jaka opuściła zbiornik, może być wyrażona iloczynem $V_z dp$ (analogicznie do sposobu wyrażania natężeń przepływu iloczynem Vp). Objętość gazu usunięta przez pompę wynosi $Sd\tau$, a więc masa (tym sposobem wyrażona) będzie równa $pSd\tau$.

Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$-V_z dp = Spd\tau \quad [1-74]$$

Całkując to równanie w założeniu stałej wydajności S znajdziemy czas, w ciągu którego w zbiorniku ciśnienie spadnie od p_0 do p

$$\tau = \frac{V_z}{S} \ln \frac{p_0}{p} \quad [1-75]$$

W przypadku zakresu zmiennej wydajności S korzystamy z krzywej charakterystyki pompy: $S = f(p)$: i całkujemy graficznie. Z równania tego wynika, że im niższe ciśnienie, tym wolniej ono spada w miarę upływu czasu.

Należy też zwrócić uwagę, że jeżeli pompa o wydajności S zostanie połączona ze zbiornikiem rurą o przewodnictwie C , wówczas wydajność opróżniania zbiornika lub wydajność pompy, liczone na ciśnienie panujące w zbiorniku, spadnie do wartości S_1 . Natężenie wypływu ze zbiornika wynosi $p_1 S_1$. Ale przed pompą ciśnienie spada do wartości p_2 , stąd to samo natężenie przepływu może być wyrażone iloczynem $p_2 S$

$$p_1 S_1 = p_2 S \quad [1-76]$$

Ciśnienia p_1 i p_2 są związane przewodnictwem C rury stosownie do wyrażenia [1-59]. Z obydwu tych zależności wynika wydajność S_1 pompy z przewodem o przewodnictwie C , w stosunku do wydajności samej pompy S

$$\frac{1}{S_1} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C} \quad [1-77]$$

Oznacza to oczywiście spadek wydajności: $S_1 < S$.

1.2. Procesy ruchu ciał stałych w płynach

1.2.1. Opór ośrodka

Podczas ruchu bryły w płynie ciśnienie działające na jej całą powierzchnię daje w wyniku siłę (parcie) skierowaną przeciwnie do kierunku ruchu.

Parcie to, zwane oporem ośrodka R jest proporcjonalne do rzutu bryły F na powierzchnię normalną do kierunku ruchu (co wynika z rozkładu wektorowego)

$$R = pF \quad [1-78]$$

Ciśnienie dynamiczne płynu p wywołane ruchem bryły jest funkcją kilku parametrów

$$p = f(d, u, \rho, \mu) \quad [1-79]$$

gdzie d — średnica (zastępcza) bryły, u — prędkość liniowa bryły, ρ — gęstość płynu, μ — jego lepkość.

Metodą analizy wymiarowej można przekształcić to wyrażenie do funkcji ułamków bezwymiarowych

$$\frac{p}{\rho u^2} = \Phi\left(\frac{ud\rho}{\mu}\right) = \Phi(\text{Re}) \quad [1-80]$$

Wynik ten daje się przekształcić do postaci analogicznej do równania oporów w rurach

$$\frac{R}{F} = \lambda \frac{u^2}{2} \rho \quad [1-81]$$

gdzie λ — „współczynnik oporu ośrodka”, będący funkcją liczby Reynoldsa.

Liczba Reynoldsa jest kryterium rodzaju ruchu. Dla kul w zakresie Re od 10^{-4} do 0,4 ruch ma charakter laminarny, a więc kula przesuwana się bez wirów między rozchylającymi się warstwami płynu (przy $\text{Re} < 10^{-4}$

występują komplikacje spowodowane ruchami Browna). Dla ruchu laminarnego współczynnik oporów może być wyprowadzony teoretycznie i wynosi

$$\lambda = \frac{24}{Re} \quad [1-82]$$

Stąd po podstawieniu do równania oporu ośrodka [1-81], otrzymamy

$$R = 3\pi\mu du \quad [1-83]$$

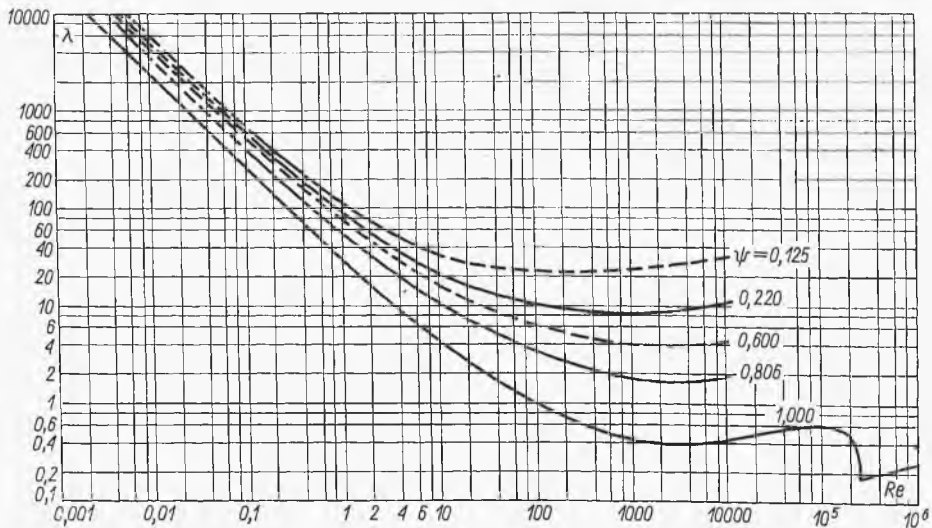
Wyrażenie to formułuje prawo Stokesa, według którego opór ośrodka jest proporcjonalny do prędkości ruchu kuli, jej średnicy i lepkości płynu.

Dla brył kształtu niekulistego górne kryterium Re występowania ruchu laminarnego zależy od sferyczności bryły ψ , czyli stosunku powierzchni kuli o tej samej objętości co dana bryła do powierzchni tej bryły. W każdym razie dla wszelkich kształtów przy $Re < 0,05$ ruch jest laminarny. W tym przypadku współczynnik oporów można przedstawić równaniem empirycznym

$$\lambda = \frac{24}{Re} \frac{1}{0,843 \lg(\psi/0,065)} \quad [1-84]$$

Przy wartościach Re od 10^3 do $2 \cdot 10^5$ dla kul ruch ich ma charakter burzliwy, tzn. za kulą tworzą się wiry. Wówczas współczynnik oporów jest wartością stałą ($\lambda = 0,44$) i prowadzi do następującego wyrażenia oporu ośrodka:

$$R = 0,22F_Q u^2 \quad [1-85]$$



Rys. 1-15. Współczynniki oporów ośrodka

Jest to sformułowanie prawa Newtona, według którego opór ośrodka jest proporcjonalny do kwadratu prędkości, kwadratu średnicy bryły ($F = \pi d^2/4$), oraz gęstości płynu (a nie zależy od lepkości).

Dla brył kształtu niekulistego dolna granica Re stanowiąca kryterium ruchu burzliwego jest wyższa i zależy od sferyczności. W każdym razie dla dowolnego kształtu bryły przy $Re > 2000$ ruch jest burzliwy.

Współczynnik oporu ruchu burzliwego dla bryły niekulistej jest następującą funkcją empiryczną sferyczności:

$$\lambda = 5,31 - 4,88\psi \quad [1-86]$$

Zakres przejściowy między ruchem czysto laminarnym i burzliwym ma miejsce dla kul przy: $0,4 < Re < 10^3$. Dla części tego zakresu, tj. $2,0 < Re < 500$, można stosować równanie empiryczne Allena

$$\lambda = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \quad [1-87]$$

Natomiast dla $0,4 < Re < 2,0$ zaleca się stosować równanie [1-82] aktualne dla ruchu laminarnego, a dla $500 < Re < 1000$ — równanie [1-86] aktualne dla ruchu burzliwego. Sytuacja, w której $Re > 2,10^5$ zachodzi tylko w balistyce.

Najdogodniej operować wykresem współczynnika λ przedstawionym na rys. 1-15 i aktualnym dla kul przy $\psi = 1,0$ oraz dla brył o sferyczności $\psi < 1$.

1.2.2. Opadanie grawitacyjne ustalone

Kula o średnicy d , a więc objętości $\pi d^3/6$, oraz gęstości ρ_s podlega w płynie o gęstości ρ działaniu siły ciężkości

$$W = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho)g \quad [1-88]$$

Wskutek działania siły ciężkości bryła opada z pewnym przyspieszeniem. W miarę wzrostu jej prędkości opór rośnie aż do zrównoważenia go z ciężarem bryły. Po zrównoważeniu tych sił ruch musi być jednostajny. W problemach inżynierii chemicznej można w przybliżeniu przyjąć, że moment tego zrównoważenia następuje bardzo szybko. Z warunku zatem zrównowagi ($R = W$) według zależności [1-88] i [1-81] oraz uwzględnienia, że dla kul ($F = \pi d^2$), otrzymamy

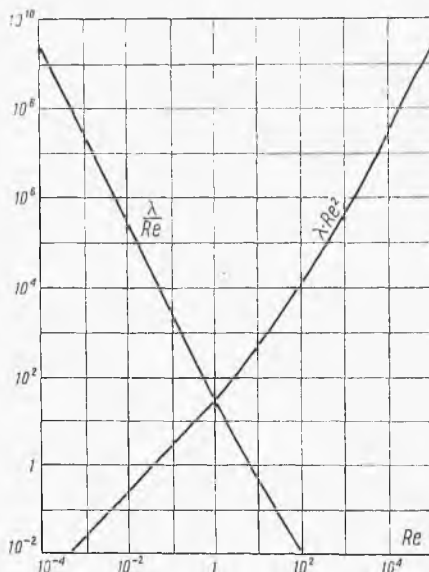
$$\lambda = \frac{4}{3} \frac{d(\rho_s - \rho)g}{u^2 \rho} \quad [1-89]$$

Równanie to w oparciu o wykaz współczynników λ (lub odpowiedniego równania) daje ogólną zależność między prędkością opadania u i śred-

nicą kuli d . Ma ono jednak postać uwikłaną co można wyeliminować przez zmianę układu współrzędnych na wykresie dla współczynnika λ . Mnożąc obie strony ostatniego równania przez Re^2 (rozwinęte po prawej stronie), otrzymamy

$$\lambda Re^2 = \frac{4}{3} \frac{d^3(\rho_s - \rho) \rho g}{\mu^2} \quad [1-90]$$

W wyrażeniu tym po prawej stronie nie występuje prędkość u . W oparciu o wykres współczynników λ (rys. 1-15) można skonstruować wykres zależności iloczynu (λRe^2) od Re (rys. 1-16). Stąd dla określonej średnicy



Rys. 1-16. Zmodyfikowany wykres oporów ośrodka

kuli d oraz znanych wartości ρ_s , ρ , μ można obliczyć wartość prawej strony ostatniego równania. Dla tej wartości zmodyfikowany wykres podaje aktualną wartość Re , co pozwala obliczyć szukaną prędkość opadania.

Analogiczne zagadnienie obliczania średnicy kul d , opadającej ze znaną prędkością, rozwiązuje się dzieląc równanie [1-89] przez Re , co daje

$$\frac{\lambda}{Re} = \frac{4g\mu(\rho_s - \rho)}{3\rho^2 u^3} \quad [1-91]$$

Wartość prawej strony równania można obliczyć, gdyż nie występuje tam średnica d . Dalsza procedura polega na skonstruowaniu wykresu $\lambda/Re = f(Re)$, jak to przedstawia odpowiednia krzywa na rys. 1-16. Stąd odczytuje się aktualne dla danego zagadnienia wartości Re , co pozwala znaleźć średnicę d .

Jeżeli wiadome jest, że opadanie ma charakter laminarny, wówczas zamiast λ w ostatnim równaniu można wprowadzić wyrażenie [1-82], otrzymując prędkość opadania kuli

$$u = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad [1-92]$$

Dla opadania brył niekulistych współczynnik λ w równaniu [1-84] należy przedstawić wyrażeniem [1-89], co daje wynik

$$u = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \left| 0,843 \lg \left(\frac{\nu}{0,065} \right) \right| \quad [1-93]$$

W przypadku opadania burzliwego analogiczne przekształcenie równania [1-90] przy warunku $\lambda = 0,44$ daje prędkość opadania kuli

$$u = 1,74 \sqrt{\frac{d(\rho_s - \rho)g}{\rho}} \quad [1-94]$$

Dla brył niekulistych wartość λ określa wyrażenie [1-86], skąd wynika

$$u = 1,74 \sqrt{\frac{d(\rho_s - \rho)g}{\rho}} (12,1 - 11,1\psi)^{-1/2} \quad [1-95]$$

Na podstawie tych rozważań można ustalić charakter zależności prędkości opadania od średnicy kul (brył) określonej fazy stałej w danym płynie. W zakresie prawa Stokesa prędkość ta według zależności [1-92]



Rys. 1-17. Prędkość opadania w zależności od średnicy bryły

jest proporcjonalna do d^2 , czemu odpowiada parabola o osi pionowej (rys. 1-17).

W zakresie prawa Newtona stosownie do wyrażenia [1-94] prędkość jest proporcjonalna do $|d|$, co oznacza parabolę o osi „poziomej”. Dla zakresu przejściowego, prędkości można obliczyć według metody ogólnej, opartej na równaniu [1-89]. Krzywa w tym zakresie ma charakterystycz-

ny punkt przegięcia. Dla bardzo małych średnic d występują odchylenia od prawa Stokesa wskutek ruchów Browna.

Krzywa tego typu może też być łatwo określona doświadczalnie, zwłaszcza dla brył niekulistych.

1.2.3. Opadanie grawitacyjne nieustalone

W niektórych zagadnieniach nie można w przybliżeniu nawet zakładać momentalnego zrównania się siły ciężkości W i siły oporu ośrodka R . W wyniku tego stosownie do praw mechaniki bryła o masie m podlega przyspieszeniu $du/d\tau$

$$W - R = m(du/d\tau) \quad [1-96]$$

Uwzględniając poprzednio podane wyrażenie dla W [1-88], dla R [1-81] oraz wartość m — równą $\rho_s \pi d^3/6$, otrzymamy

$$\frac{du}{d\tau} = g \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho_s} \right) - \frac{F \rho \lambda u^2}{2m} \quad [1-97]$$

Ale prędkość u można wyrazić przy pomocy liczby Reynoldsa

$$u = \frac{Re \mu}{d \rho} \quad [1-98]$$

Stąd poprzednie równanie możemy przekształcić przy uwzględnieniu, że F jest równe $(\pi d^2/4)$, a m równe $(\rho_s \pi d^3/6)$

$$\frac{3\mu}{4\rho_s d^2} d\tau = \frac{d Re}{\Phi - \lambda Re^2} \quad [1-99]$$

gdzie przez Φ oznaczono wyrażenie, które po obliczeniu jest równe

$$\Phi = \frac{4}{3} \frac{\rho(\rho_s - \rho)d^3 g}{\mu^2} \quad [1-100]$$

Porównując ten wynik z wyrażeniem [1-90] łatwo stwierdzić, że odpowiada on iloczynowi λRe_m^2 dla stanu równowagi między siłą ciężkości i oporu ośrodka, a więc i prędkości u_0 opadania ustalonego.

Na zasadzie poprzedniego równania można określić czas, jaki musi upłynąć od momentu, gdy prędkość wynosiła u_0 (a więc i wartości Re_0) do chwili, gdy prędkość ta wyniesie u (zwykle $u_0 = 0$)

$$\frac{3\mu}{4\rho_s d^2} \tau = \int_{Re_0}^{Re} \frac{d Re}{\Phi - \lambda Re^2} = \int_{Re_0}^{Re} \frac{d Re}{\lambda Re_m^2 - \lambda Re^2} \quad [1-101]$$

Dysponując wykresem wartości współczynnika λ względem Re dla danego typu brył (rys. 1-15), można obliczyć graficznie całki (wartość Φ jest stała). Droga, jaką bryła przebiegnie w tym czasie τ , wyniesie

$$x = \int_0^{\tau} u d\tau = \frac{\mu}{d \rho} \int_0^{\tau} Re d\tau \quad [1-102]$$

Wartość tę można określić, dysponując zależnością Re od τ z poprzedniej zależności.

Można uniknąć całkowania graficznego równania [1-101], jeżeli wiemy, że ruch jest laminarny, tj. dla współczynnika λ jest aktualne wyrażenie [1-82]. Stąd iloczyn (λRe^2) może być zastąpiony przez wartość (24 Re). Analogicznie też wyraz φ , czyli (λRe_m^2), można zastąpić wartością: 24 Re_m .

Po scałkowaniu mamy stąd

$$\left(\frac{3\mu}{4\rho_s d^2}\right)\tau = \frac{1}{24} \ln\left(\frac{Re_m - Re_0}{Re_m - Re}\right) \quad [1-103]$$

Ale iloraz różnicowy liczb Reynoldsa można zastąpić ilorazem różnicowym prędkości. Ostatecznie mamy stąd

$$\tau = \frac{d^2 \rho_s}{18\mu} \ln\left(\frac{u_m - u_0}{u_m - u}\right) \quad [1-104]$$

W przypadku gdy jesteśmy pewni, że ruch od początkowego momentu jest burzliwy, wówczas współczynnik λ jest stały (dla $\lambda = 0,44$). Na drodze analogicznego całkowania można dojść do wyniku

$$\frac{3\mu}{4\rho_s d^2} \tau = \frac{1}{2Re_m \lambda} \ln\left[\frac{(Re_m + Re) \cdot (Re_m - Re_0)}{(Re_m + Re_0) \cdot (Re_m - Re)}\right] \quad [1-105]$$

Uwzględniając znaczenie Re_m oraz zastępując ilorazy różnicowe Re przez ilorazy różnicowe prędkości u , otrzymamy

$$\tau = \frac{2}{3\lambda} \frac{\rho_s d}{\rho u_m} \ln\left[\frac{(u_m + u) \cdot (u_m - u_0)}{(u_m + u_0) \cdot (u_m - u)}\right] \quad [1-106]$$

W wyrazie tym współczynnik $\lambda = 0,44$. Jeżeli bryła ma kształt niekulisty. Wartość tę należy zastąpić przez podaną równaniem [1-86]. Analogicznie przy ruchu laminarnym stosownie do równania [1-84] w liczniku prawej strony równania [1-103] należy wstawić wielkości: $0,843 \lg(\psi/0,065)$.

Nieustalony ruch ciała stałego w gazie ma miejsce w przypadku wdmuchiwania pyłu (np. paliwa) normalnie do strumienia gazu (powietrza). Nie ma tu wprawdzie opadania grawitacyjnego, ale ruch działaniem bezwładności. Okazuje się, że pylinka nawet w czasie bardzo długim nie może wniknąć dowolnie daleko w głąb strumienia gazu. Maksymalny graniczny zasięg pyłu X_m może być obliczony, gdyż na pylinkę działa tylko siła oporu ośrodka R , która musi być równa iloczynowi jej masy i przyspieszenia (ujemnego)

$$R = -m \frac{dU_x}{d\tau} \quad [1-107]$$

Opór R według prawa Stokesa jest równy iloczynowi ($3\pi d \mu U_x$), masa zaś pylinki wynosi ($\rho_s \pi d^3/6$). Stąd otrzymujemy równanie

$$\frac{dU_x}{U_x} = \left(\frac{18\mu}{d^2 \rho_s}\right) d\tau = K d\tau \quad [1-108]$$

gdzie K oznacza ułamek w nawiasie. Po scałkowaniu tego równania otrzymamy

$$U_x = U_0 \cdot e^{-Kx} \quad [1-109]$$

gdzie U_0 — początkowa prędkość pyłinki (w kierunku poprzecznym do strumienia). Stąd można określić drogę X w tym kierunku, przebytą przez pyłinkę (zasięg)

$$X = \int U_x d\tau = \frac{U_0}{K} (1 - e^{-Kx}) = \frac{U_0 - U_x}{K} \quad [1-110]$$

Maksymalny zasięg odpowiada warunkowi $U_x = 0$, skąd wynika

$$X_m = \frac{d^2 U_0 \varrho_s}{18\mu} \quad [1-111]$$

A więc, jeżeli chcemy zwiększyć zasięg pyłu X_m , należy odpowiednio podwyższyć jego prędkość wylotową U_0 .

1.2.4. Opadanie zakłócone (sedymentacja)

W procesie sedymentacji, czyli grawitacyjnego oddzielania ciała stałego od cieczy (zagęszczania), ma miejsce tzw. opadanie „zakłócone” w przeciwieństwie do poprzednio rozpatrywanego opadania „swobodnego”.

Przy większych stężeniach zawiesin zachodzą kolizje redukujące wielokrotnie prędkość opadania (w porównaniu z opadaniem swobodnym). Prędkość ziarn względem cieczy w takiej stężonej mieszaninie może być określona przy pomocy równania Stokesa [1-92], gdzie jednak zamiast gęstości cieczy i jej lepkości występuje gęstość średnia zawiesiny ϱ_z oraz lepkość tej zawiesiny μ_z

$$U_c = \frac{d^2(\varrho_s - \varrho_z)g}{18\mu_z} \quad [1-112]$$

Gęstość pozorną zawiesiny ϱ_z można obliczyć za pomocą „porowatości” zawiesiny ε (ułamek objętości zajęty przez ciecz), gęstości ciała stałego ϱ_s i cieczy ϱ

$$\varrho_z = \varrho_s(1 - \varepsilon) + \varrho\varepsilon \quad [1-113]$$

Stąd różnica $(\varrho_s - \varrho_z)$ występująca w poprzednim równaniu wynosi

$$\varrho_s - \varrho_z = \varepsilon(\varrho_s - \varrho) \quad [1-114]$$

Interesuje nas jednak prędkość opadania względem ścian naczynia U , a nie względem cieczy U_c . Prędkość objętościowa „przepływu” w dół ciała stałego (na jednostkę objętości układu) może być wyrażona iloczynem $(1 - \varepsilon)U$. Prędkość liniowa przepływu cieczy w górę względem ścian naczynia jest $(U_c - U)$, prędkość objętościowa $\varepsilon(U_c - U)$. Ponieważ występuje

wyciskanie cieczy przez opadające ziarna, więc obie te prędkości objętościowe muszą być jednakowe, co daje ostatecznie

$$U = U_c \varepsilon \quad [1-115]$$

Lepkość zawiesiny jest funkcją porowatości

$$\mu_z = \frac{\mu}{f(\varepsilon)} \quad [1-116]$$

Uwzględniając te wyrazy w równaniu [1-112], możemy obliczyć prędkość opadania względem ścian naczynia

$$U = \frac{d^2(\rho_s - \rho) g \varepsilon^2}{18\mu} f(\varepsilon) = U_s \varepsilon^2 f(\varepsilon) \quad [1-117]$$

gdzie U_s — prędkość swobodnego opadania według prawa Stokesa.

Funkcja $f(\varepsilon)$, może być przedstawiona równaniem empirycznym, np. (13).

$$f(\varepsilon) = 10^{-1,82(1-\varepsilon)} \approx 0,123 \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad [1-118]$$

przy czym ostatni wyraz jest aktualny przy $\varepsilon < 0,7$.

Jeżeli ziarna opadające mają budowę kłaczkowatą, wówczas mogą one porywać ze sobą pewną ilość cieczy. W tym przypadku poprzednie równania należy modyfikować, wstawiając zamiast porowatości rzeczywistej ε porowatość pozorną ε' , obliczoną następująco:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon - a}{1 - a} \quad [1-119]$$

gdzie a — wartość stała dla danego rodzaju ziarn, wyznaczona doświadczalnie.

Przy opadaniu zakłóconym zawiesiny złożonej z ziarn jednakowej wielkości wszystkie ziarna opadają z tą samą prędkością, tworząc osad na dnie naczynia. Stąd porowatość zawiesiny powstaje stała w czasie i przestrzeni (a tylko powierzchnia zawiesiny opada w stosunku do klarownej cieczy nad nią).

W przypadku bardzo stężonych zawiesin ziarn kłaczkowatych obraz ulega zmianie. Wszystkie ziarna tworzą jakby porowatą gąbkę, która w wyniku zgniatania własnym ciężarem stopniowo ulega kontrakcji objętości.

W tym przypadku porowatość maleje z upływem czasu, dążąc do wartości granicznej (minimalnej). Prędkość opadania mierzona wysokością słupa zawiesiny Z maleje stosownie do równania

$$-\frac{dZ}{dt} = k(Z - Z_\infty) \quad [1-120]$$

gdzie Z_∞ — wysokość po bardzo długim czasie, odpowiadająca minimalnej porowatości, a k — współczynnik charakterystyczny dla danego układu.

Całkując to równanie, można znaleźć zależność między poziomem osadu Z i czasem

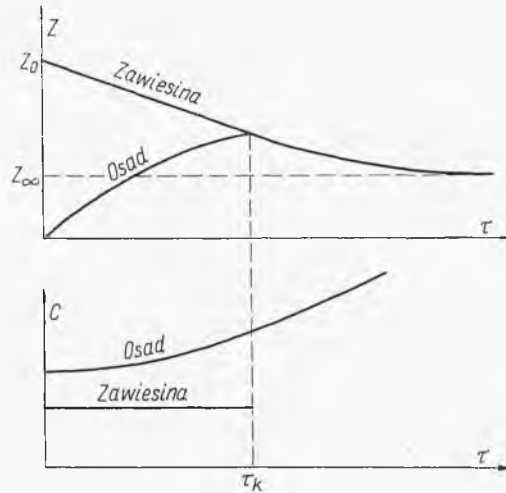
$$\ln \frac{Z - Z_\infty}{Z_0 - Z_\infty} = \ln \frac{Z/Z_\infty - 1}{Z_0/Z_\infty - 1} = -k\tau \quad [1-121]$$

gdzie Z_0 — poziom na początku procesu. Łatwo ustalić związek między wysokością osadu i jego porowatością. Wystarczy przyrównać objętość ciała stałego na początku procesu, w czasie τ i w czasie nieskończonym

$$Z_0(1 - \varepsilon_0) = Z(1 - \varepsilon) = Z_\infty(1 - \varepsilon_\infty) \quad [1-121a]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu można wykazać, że czas zagęszczenia w tych samych granicach porowatości od ε_0 do ε nie zależy od wysokości warstwy osadu Z_0 .

Podczas procesu sedymentacji okresowej zawiesina stopniowo opada, wytwarzając nad nią sferę klarownej cieczy. Zawiesina podczas osiadania ma stałe stężenie, a więc stałą prędkość. Osad gęsty narasta na dnie naczynia. W pewnym momencie „krytycznym” zostaje tylko osad gęsty,



Rys. 1-18. Wykres dla sedymentacji

który stopniowo ulega dalszemu zateżnieniu dążąc do minimum porowatości. Zmienność poziomu zawiesiny osadu, a również stężenia przedstawiono na rys. 1-18.

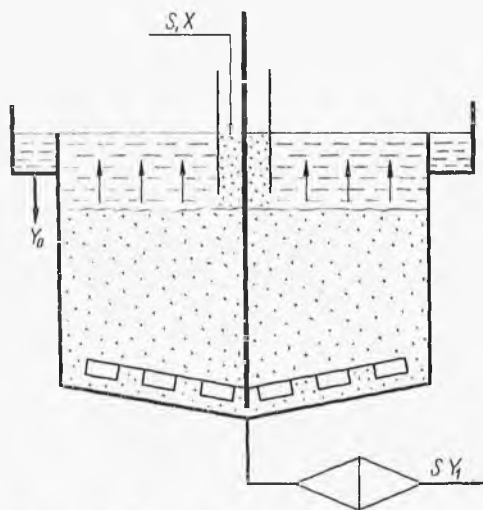
Czas krytyczny τ_K (zaniku zawiesiny, a pozostania tylko osadu) zależy oczywiście od stężenia tej zawiesiny i jej początkowej wysokości Z_0 . Dla zawiesiny bardziej rozcieńczonej czas krytyczny τ_K będzie znacznie krótszy niż dla stężonej (przy tej samej wysokości początkowej Z_0).

W warstwie osadu zachodzi początkowo stałe jej narastanie i zgniatanie. Stąd porowatość osadu jest mniejsza przy dnie (starszy osad) niż na jego powierzchni. Po czasie krytycznym (τ_K) osad już nie narasta, więc

stężenie na jego powierzchni zaczyna rosnąć (poprzednio przy $\tau < \tau_K$ było stałe C_0). Czas osiadania osadu od momentu krytycznego może być w przybliżeniu określony według równania [1-121]. Przybliżenie jest uwarunkowane tym, że w momencie krytycznym ($\tau = \tau_K$) osad nie ma stałego stężenia na całej wysokości. Jest to spowodowane jego poprzednim stopniowym powstawaniem.

Szczególnie interesujący jest proces sedymentacji zawiesiny gęstej, która na początku w całej wysokości ma stężenie krytyczne, a więc takie, jakie panuje na powierzchni osadu w chwili zaniku zawiesiny rzadkiej. W miarę postępu procesu następuje zgniatanie osadu, przy czym obecnie osad ma stężenie jednakowe na całej wysokości (w danej chwili). Opadanie takiego osadu jest wtedy opisane równaniem [1-121]. Początkowe stężenie krytyczne takiego osadu (Z_0 dla $\tau = 0$) może być określone przez ekstrapolację wyników badań zależności wysokości osadu (po zaniku zawiesiny) od czasu. Ekstrapolacja ta (najlepiej w układzie $\lg Z, \tau$) do wartości $\tau = 0$ daje wysokość Z_0 , a stąd stężenie krytyczne C_K . Z równania [1-120] można stąd określić prędkość krytyczną osiadania U_K odpowiadającą tej wartości Z_0 .

Warunki takie występują właśnie podczas ciągłej sedymentacji w odstojnikach (rys. 1-19). Zawiesina surowa wprowadzona centralną rurą



Rys. 1-19. Odstojnik do ciągłej sedymentacji

opada tworząc w aparacie tylko gęsty osad. Na jego powierzchni istnieje stężenie krytyczne C_K i odpowiadająca prędkość krytyczna osiadania U_K .

Ponieważ proces jest ustalony, więc prędkość ruchu wody w górę nad osadem musi być też równa U_K . Jeżeli wydajność aparatu wynosi S kg suchego ciała stałego, Y_0 zawartość cieczy (wody) w m^3 na 1 kg tego ciała w surowej zawieszynie, a Y_1 w zagęszczonym osadzie (który grabie usuwają

z aparatu), wówczas prędkość objętościowa wypływu sklarowanej cieczy będzie: $S(Y_0 - Y_1)$. Stąd, oznaczając przez F powierzchnię odstoju, otrzymamy prędkość liniową ruchu wody

$$\frac{S(Y_0 - Y_1)}{F} = U_K \quad [1-122]$$

Równanie to pozwala określić powierzchnię odstoju F z doświadczalnie określonej lub obliczonej z równania [1-120] prędkości krytycznej sedimentacji U_K dla wysokości osadu Z , którą poda równanie [1-123] (metoda iteracji).

Głębokość odstoju musi być dobrana tak, aby czas osiadania był wystarczająco długi do uzyskania stężenia Y_1 . Czas ten τ_1 można określić z badań sedimentacji okresowej osadu w początkowym stężeniu krytycznym. Stąd wynika ilość ciała stałego w odstoju ($S\tau_1$). Na powierzchni osadu mamy stężenie krytyczne C_K , a na dnie C_1 — odpowiadające wymaganej zawartości wody Y_1 . Stąd możemy określić wartość średnią C i przy jej pomocy znaleźć objętość, jaką zajmuje osad w odstoju

$$V = \frac{S\tau_1}{C} \quad [1-123]$$

Stosunek tej objętości do powierzchni osadu określonej równaniem [1-122] do wysokości osadu da więc minimalną głębokość odstoju.

Dalsza dyskusja pozwala znaleźć związek między obciążeniem odstoju S oraz wysokością zawartego w nim osadu Z . Stąd dla danego odstoju można określić obracanie maksymalne S_m , przy którym osad zacznie się przelewać do rynny obwodowej.

Należy jednak zaznaczyć, że metoda ta jest przybliżona ze względu na przyjętą jednokierunkowość przepływu cieczy w odstoju. W rzeczywistości profil hydrodynamiczny jest bardziej skomplikowany.

1.2.5. Separacja hydrauliczna

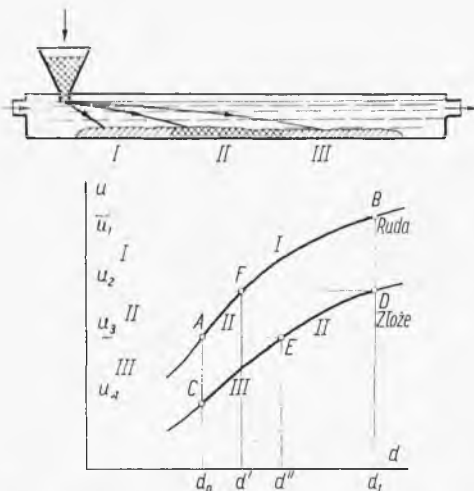
Separacja hydrauliczna jest oparta na zasadzie wyzyskania różnic opadania ziarn mieszaniny ciał stałych (zwykle rudy i złoża). Zmielona uprzednio mieszanina opada do płynącego z pewną prędkością strumienia wody. Zależnie od prędkości opadania ziarna opadają w odpowiednim miejscu aparatu. W ten sposób może nastąpić całkowite lub częściowe rozdzielanie każdego z materiałów. W przypadku rozdzielania częściowego poza frakcjami czystymi wystąpi frakcja mieszana. Przebieg takiego procesu można przewidzieć jeżeli dysponujemy krzywymi prędkości opadania w zależności od średnicy ziarna dla obu składników mieszaniny w aktualnym zakresie tych średnic $d_0 - d_1$ (rys. 1-20).

Jeżeli prędkość opadania danego ziarna wynosi u , a wysokość wody w korycie h , wynika stąd czas opadania (h/u). W tym samym czasie woda

plynąca z prędkością U_w przepłynie odcinek L od miejsca nasypu fazy stałej. Czas ten wyrazić można też stosunkiem (L/U_w) . Stąd wynika zależność między prędkością opadania u i miejscem osadzenia danego ziarna

$$L = \frac{U_w h}{u} \quad [1-124]$$

Najbliżej wlotu opadną więc ziarna o największej prędkości opadania, czyli najgrubsze ziarno rudy B (rys. 1-20). Zakres prędkości $u_1 - u_2$ mają tylko ziarna rudy o zakresie średnic $d' - d_1$, a zatem tak charakteryzowana



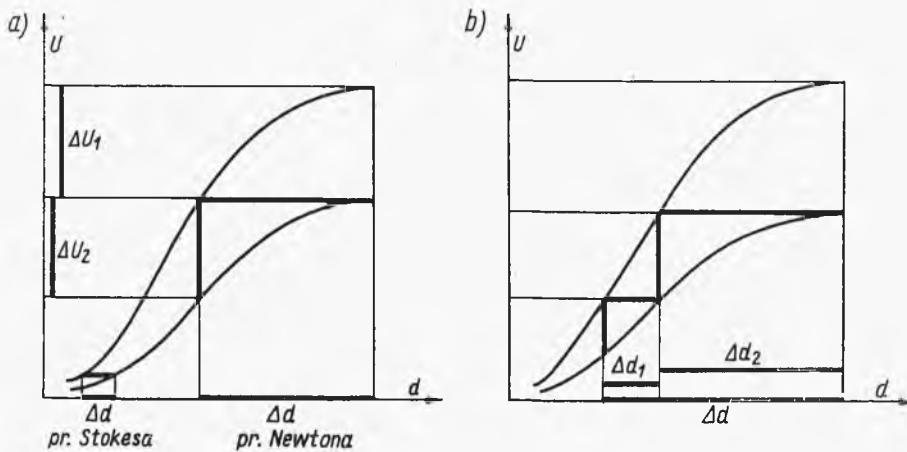
Rys. 1-20. Zasada klasyfikacji hydraulicznej

część rudy osiadzie w korycie jako czysta frakcja I. Zakresowi prędkości $u_2 - u_3$ (a więc odpowiedniemu odcinkowi koryta) odpowiada ruda o zakresie średnic ziarn $(d_0 - d')$, oraz złoże o ziarnach $(d'' - d_1)$. Taki też będzie skład frakcji mieszanej II. Trzecią frakcję stanowić będzie część złoża (czystego) o prędkościach opadania w zakresie $u_3 - u_4$.

Opierając się na takiej analizie łatwo można wywnioskować, że maksymalny zakres ziarn surowca Δd umożliwiający pełne rozdzielanie na dwie czyste frakcje odpowiada jednemu schodkowi wyrysowanemu między krzywymi opadania składników (rys. 1-21a). Wówczas bowiem każdy składnik ma inny zakres prędkości opadania, a więc i osobne miejsce osadzenia w korycie.

Analogicznie można wykazać, że przy zakresie średnic surowca odpowiadającym dwu schodkom między krzywymi (rys. 1-21b) otrzymuje się frakcję mieszaną, ale składniki tej frakcji mają różne i nie zachodzące na siebie zakresy średnic ziarn. Oznacza to możliwość późniejszego rozdzielania frakcji mieszanej przez przesiewanie.

Jasne jest z tych równań, że im mniejszy zakres średnic ziarn w surowcu Δd , tym łatwiejsze jest rozdzielanie. Im bardziej też oddalone są od siebie krzywe opadania (większy schodek), tym łatwiejszy jest również rozdział. Stąd też wniosek, że w zakresie aktualności prawa Newtona znacznie korzystniejsze są warunki klasyfikacji hydraulicznej (duże schodki),



Rys. 1-21. Dyskusja separacji hydraulicznej

niż w zakresie prawa Stokesa, gdzie schodki są małe wskutek zbliżenia się do siebie krzywych opadania (co również przedstawiono na rys. 1-21a).

Gęstość cieczy ma też istotny wpływ na możliwość rozdziału. Prędkości opadania zależą bowiem od różnicy ($\rho_s - \rho$) i można je przedstawić w postaci ogólnej

$$u = k(\rho_s - \rho)^n \quad [1-125]$$

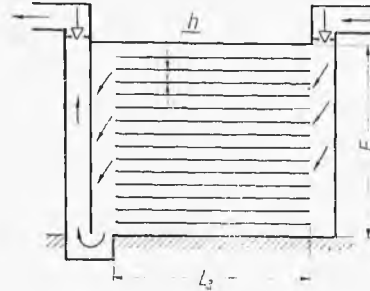
przy czym $n = 1$ oznacza prawo Stokesa, $n = 1/2$ prawo Newtona, a przy $1/2 < n < 1$ mamy zakres pośredni. Stosunek prędkości opadania rudy u_2 do prędkości opadania złoża u_1 można więc przedstawić następująco:

$$\frac{u_2}{u_1} = k' \left[\frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1 - \rho} \right]^n \quad [1-126]$$

Ponieważ gęstość rudy jest większa od gęstości złoża ($\rho_2 > \rho_1$), więc z równania tego wynika, że przy wzroście gęstości cieczy rośnie stosunek u_2/u_1 (bo gdy $\rho \rightarrow \rho_1$, $u_2/u_1 \rightarrow \infty$). A więc im większa jest gęstość cieczy, tym większe oddalenie od siebie krzywych prędkości, a stąd tym łatwiejsze rozdzielanie. W praktyce stwarza się sztucznie „ciężką ciecz”, używając zamiast wody zawiesiny wodnej drobno zmielonego magnetytu, a więc posiadającej znaczną średnią gęstość (pewne ilości magnetytu zatrzymane w korycie łatwo usunąć przy użyciu magnesu).

1.2.6. Odpylanie gazów (grawitacyjne i bezwładnościowe)

Grawitacyjne odpylanie gazów polega również na osadzeniu pyłinek podczas przepływu poziomymi kanałami pomiędzy półkami aparatu (rys. 1-22). Odpowiednia liczba półek stwarza niewielką wysokość h każdego kanału, co oznacza krótki czas opadania pyłu, a stąd umiarkowaną dłu-



Rys. 1-22. Odpylanie grawitacyjne

gość aparatu. Pionowa przegroda ma na celu wytworzenie właściwego profilu aerodynamicznego, a mianowicie jednakowej długości drogi gazu na każdej z półek, co gwarantuje równomierny przepływ.

Opadanie pyłinek odpowiada zakresowi prawa Stokesa. Ponieważ gęstość gazu ρ jest znikoma w porównaniu z gęstością pyłinek ρ_s , więc równanie prędkości opadania [1-92] sprowadza się do postaci

$$u = \frac{d^2 \rho_s g}{18 \mu} \quad [1-127]$$

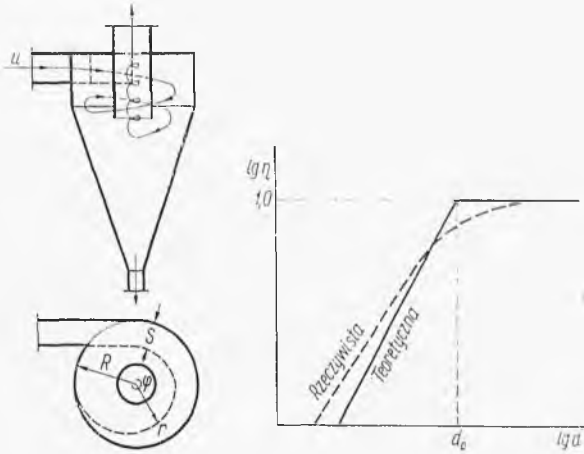
Odległość miejsca osadzenia pyłinki od wlotu może być też określona przy pomocy równania [1-124]. Otrzymany wynik dotyczy pyłinek o najbardziej niesprzyjających warunkach, a więc znajdujących się na szczycie danego strumienia (w miejscu wlotu na półki). Ponieważ prędkość strumienia U_w jest stosunkiem (V/F) prędkości objętościowej gazu do przekroju pionowego aparatu, stąd również z równań [1-127] i [1-124] wynika długość aparatu L potrzebna do całkowitego usunięcia pyłinek o średnicy d

$$L = \frac{18 h V \mu}{d^2 \rho_s F g} \quad [1-128]$$

gdzie h — odległość wzajemna półek.

Zwykle średnicę pyłinek całkowicie usuwanych grawitacyjnie przyjmuje się $d = 0,07$ mm. Mniejsze pyłinki można by też usuwać tą metodą, ale wymagałoby to nieopłacalnie długich komór.

Zastosowanie siły bezwładności „odśrodkowej” pozwala przesunąć granicę praktyczną odpylania do średnicy $d = 0,005$ mm. W tym przypadku stosuje się cyklony (rys. 1-23), gdzie strumień gazu wpływając stycznie przybiera profil aerodynamiczny kształtu spirali. Jeżeli prędkość obwodowa pyłinki jest U , jej masa m , a promień krzywizny spirali, po której



Rys. 1-23. Odpylanie w cyklonach

ona się porusza — r , wówczas siła bezwładności działająca na pyłkę w kierunku promienia, do ścianki wynosi

$$W = m \frac{U^2}{r} \quad [1-129]$$

Przyspieszenie siły bezwładności (U^2/r) może być wielokrotnie wyższe od przyspieszenia siły ciężkości g , a stąd odpylanie w cyklonie będzie bardziej efektywne niż w komorach grawitacyjnych.

Siła bezwładności W równoważy się z siłą oporu ośrodka, która według prawa Stokesa wyraża się równaniem [1-83].

Przyrównując z tym ostatnie wyrażenie i zastępując masę pyłki przez iloczyn jej objętości ($\pi d^3/6$) oraz gęstości ρ_s , otrzymamy składową prędkości ruchu pyłinki w kierunku promienistym ku ściance cyklonu

$$u_r = \frac{d^2 \rho_s}{18\mu} \frac{U^2}{r} \quad [1-130]$$

Im mniejszy jest promień cyklonu, tym większa będzie zatem prędkość osadzania u_r . Zbytne jednak zmniejszenie promienia cyklonu nie jest możliwe ze względu na towarzyszący mu wzrost oporów przepływu. Przy wielkich przepływach objętościowych gazu trudności te można ominąć, stosując baterię równoległe ustawionych cyklonów (tzw. multicyklonów).

Ścisłe obliczenie procesu nie jest obecnie możliwe ze względu na skomplikowany profil aerodynamiczny strumienia gazu w cyklonie. Stwierdzono np., że prędkość lokalna gazu maleje w miarę oddalania się od osi cyklonu, a zbliżania się ku ściance (a więc odwrotnie niż dla wirującej bryły sztywnej). Stąd też, jeżeli chcemy wykorzystać ostatnie równanie, musimy wprowadzić kilka uproszczeń. Zakłada się mianowicie, że: prędkość U jest równa prędkości wlotowej gazu do cyklonu, a r — to promień cyklonu. Dalej zakładamy, że szerokość spirali gazowej w cyklonie S jest równa szerokości strumienia w przewodzie wlotowym. Jeżeli spirala ma N zwojów, wtedy długość drogi gazu w cyklonie wyniesie $(2\pi rN)$. Stąd czas opadania pyłinki na ściankę (maksymalny dla pyłinki znajdującej się po wewnętrznej stronie spirali na wlocie) można przedstawić następująco:

$$\tau = \frac{S_0}{u_r} = \frac{2\pi rN}{U} \quad [1-131]$$

Pozwala to wyrazić prędkość opadania na ściankę U_r jako funkcję prędkości obwodowej U . Uwzględniając taką zależność w równaniu [1-130], otrzymamy średnicę minimalną pylinek d_0 , które w danym cyklonie będą całkowicie zatrzymane

$$d_0 = \sqrt{\frac{9\mu S_0}{\pi N U \rho_s}} \quad [1-132]$$

Równanie to ma znaczenie tylko przybliżone i jest niedogodne, gdyż wymaga znajomości liczby zwojów N . Obserwacja cyklonów szklanych najczęściej wykazuje $N = 1,5-3$.

Pyłinki o średnicy mniejszej $d < d_0$ będą usuwane tylko częściowo, zależnie od ich położenia w strumieniu wlotowym w stosunku do ścianki cyklonu (ta ich część, która znajduje się w odległości $S < S_0$ od ścianki). Wartość S wynika z ostatniego równania dla tej średnicy d . Wobec równomiernego rozmieszczenia pylinek w strumieniu stosunek (S/S_0) będzie wprost wskazywał jaka część tych pylinek będzie usunięta, czyli da sprawność odpyłania η (dla określonej średnicy d). Stosownie do ostatniego równania mamy

$$\eta = \frac{S}{S_0} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 \quad [1-133]$$

Zależności tej odpowiada na wykresie (rys. 1-23) charakterystyki cyklonu (η, d) linia prosta. Wykres ten wskazuje, że przy $d > d_0$ pyłinki są usuwane całkowicie ($\eta = 1$), a przy $d < d_0$ sprawność ich usuwania maleje w miarę zmniejszania średnicy. Charakterystyka rzeczywista (doświadczalna) różni się nieco od teoretycznej wskutek uproszczeń przyjmowanych w wywodzie teoretycznym.

1.3. Procesy kontaktowania faz

1.3.1. Przepływ przez ładunek nieruchomy (w skruberze)

Ten przypadek zetknięcia strumienia płynu z nieruchomym porowatym lub sypkim ładunkiem ma miejsce przy: adsorpcji w reakcjach katalitycznych, w niektórych procesach suszenia i in. Zasadniczy problem techniczny stanowią tu straty ciśnienia podczas przepływu przez taki ładunek sypkiego ciała stałego.

Kryterium przepływu stanowi liczba Reynoldsa

$$Re = \frac{u d_z \rho}{\mu} \quad [1-134]$$

gdzie μ , ρ — lepkość i gęstość płynu, u — prędkość liniowa pozorna (stosunek objętościowego natężenia przepływu do poprzecznego przekroju aparatu), d_z — zastępcza średnica elementów (ziarn, kawałków) wypełnienia. Średnicę tę określa się jako równą średnicy kuli, mającej tę samą objętość ($\pi d_z^3/6$) co dane ziarno. Objętość tego ziarna jest stosunkiem jego masy m do gęstości ρ , skąd wynika

$$d_z = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi\rho}} \quad [1-135]$$

W przypadku ładunku o ziarnach niejednorodnych, jeżeli ułamki masowe poszczególnych frakcji o średnicach ziarn d_1, d_2, d_3, \dots , są $X_1, X_2, X_3 \dots$, wówczas przeciętna wielkość ziarna dla całej mieszaniny może być przedstawiona umownie

$$d_z = \sum d_i X_i \quad [1-136]$$

Stwierdzono, że przy $Re < 10$ przepływ płynu przez ładunek sypki ma charakter laminarny.

Najczęściej z powodu małych przekrojów kanalików w wypełnieniu i umiarkowanych prędkości przepływu ma on charakter laminarny. W tym przypadku opory można określić z teoretycznie wyprowadzonego równania Kozeny (mającego postać analogiczną do równania Poiseilla dla laminarnego przepływu przez rury)

$$Z = k \frac{\mu u L}{\gamma (1/a)^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad [1-137]$$

W równaniu tym ε oznacza porowatość, czyli ułamek ogólnej objętości wypełnienia zajętej przez kanaliki (pory), a — powierzchnię właściwą wypełnienia na jednostkę ogólnej jego objętości, γ — ciężar właściwy płynu, k — współczynnik proporcjonalności, wyznaczony doświadczalnie (w przybliżeniu $k \approx 5$), L — wysokość (długość) wypełnienia.

Równanie to można przekształcić do postaci znacznie dogodniejszej. Łatwo można wykazać rozważaniami geometrycznymi, że powierzchnia właściwa a jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy zastępczej elementu wypełnienia. Stąd zamiast wartości $(1/a)$ można wprowadzić w ostatnim równaniu średnicę zastępczą d_z . Ponadto można wprowadzić czynnik kształtu ziarn φ , czyli stosunek powierzchni ziarna F do powierzchni kuli o tej samej objętości (o średnicy d_z)

$$\varphi = \frac{F}{\pi d_z^2} = 0,205 \frac{F}{V^{2/3}} \quad [1-138]$$

gdzie V — objętość ziarna: $\pi d_z^3/6$. Na tej zasadzie podane jest równanie empiryczne Leva (14):

$$Z = \frac{200\mu Lu}{\gamma d_z^2} \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \varphi^2 \right] \quad [1-139]$$

Równania [1-137] i [1-139] można przekształcić do postaci następującej

$$u = \left[\frac{1}{ka^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right] \frac{Z\gamma}{\mu L} = \left[\frac{d^2 \varepsilon^3}{200\varphi^2(1-\varepsilon)^2} \right] \frac{Z\gamma}{\mu L} \quad [1-140]$$

Wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest tzw. współczynnikiem przepuszczalności K , zwykle określanym doświadczalnie i ujmującym własności ciała stałego

$$u = K \frac{Z\gamma}{\mu L} \quad [1-141]$$

Oczywiście iloczyn (uF) tej prędkości liniowej pozornej i przekroju aparatu F — daje prędkość objętościową przepływu.

W przypadku przepływu poziomego gazu lub cieczy lub pionowego gazu można zaniedbać wpływ ciśnienia statycznego i w ostatnim równaniu zastąpić opory przez spadek ciśnienia

$$Z\gamma = \Delta p \quad [1-142]$$

W przypadku przepływu cieczy przez wysokie wypełnienie spadek ciśnienia określa się przy pomocy równania Bernoullego, które dla przepływu w górę przez wypełnienie daje

$$\Delta p = \gamma(Z+L) \quad [1-143]$$

Natomiast przy przepływie w dół otrzymuje się analogicznie

$$\Delta p = \gamma(Z-L) \quad [1-144]$$

Stąd ostatecznie równanie przepuszczalności można przedstawić w postaci następującej:

$$u = \frac{K(\Delta p \pm L\gamma)}{\mu L} \quad [1-145]$$

gdzie znak $(-)$ odnosi się do przepływu w górę, znak $(+)$ — w dół.

W szczególnym przypadku spływania cieczy przez wypełnienie tylko pod działaniem siły grawitacji, a więc przy swobodnym zalewaniu wypełnienia u góry i swobodnym ściekaniu u dołu, nad i pod wypełnieniem panuje to samo ciśnienie (np. atmosferyczne), a stąd: $\Delta p = 0$. Ostatnie równanie sprowadza się stąd do postaci

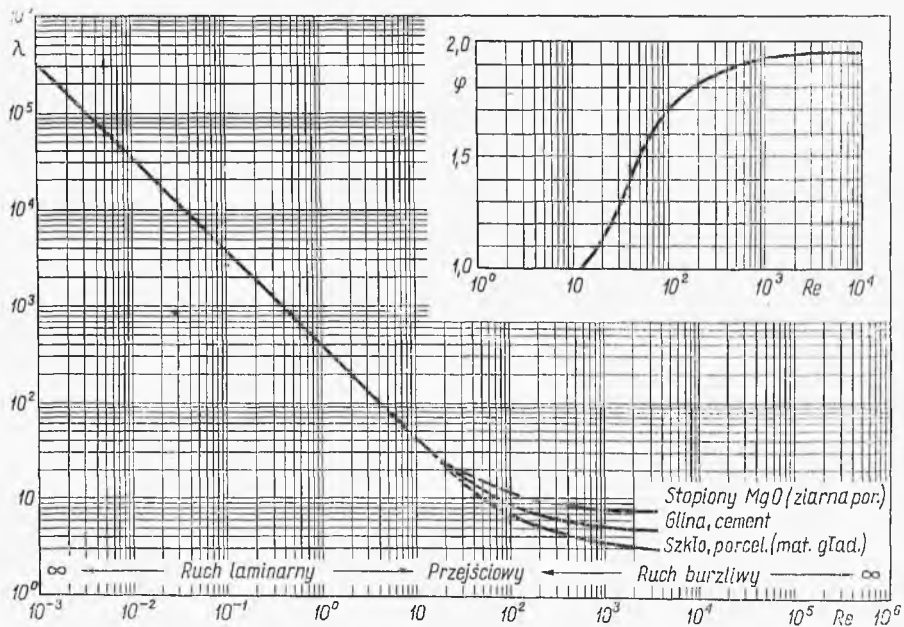
$$u = K \frac{\gamma}{\mu} \quad [1-146]$$

A więc znając własności cieczy (γ/μ) oraz warstwy porowatej (K), można określić pozorną prędkość obciekania.

Może się zdarzyć też przepływ burzliwy przy wypełnianiu. Wówczas równanie [1-139] analogiczne do równania Poiseilla może być przekształcone do postaci analogicznej do równania Darcy-Weisbacha (opory w rurach)

$$Z = \lambda \frac{L}{d_z} \frac{u^2}{2g} \left[\frac{(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon^3} \varphi^{3n} \right] \quad [1-147]$$

Jest to postać generalna, która — jak łatwo stwierdzić przez porównanie z wyrażeniem [1-139] dla ruchu laminarnego — daje $n = 1$ oraz współczynnik oporów λ równy $400/Re$. Natomiast dla ruchu burzliwego



Rys. 1-24. Współczynnik oporów dla przepływu przez wypełnienie

($Re > 10$) zarówno n , jak λ zmieniają się w specyficzny sposób z liczbą Reynoldsa. Wartości te najdogodniej odczytać z wykresu (rys. 1-24). Okazuje się, że w zakresie ruchu burzliwego pewną rolę odgrywa szorstkość powierzchni elementów wypełniania.

Jeżeli wymiar elementów wypełnienia d_z jest już współmierny ze średnicą skrubera D (np. tylko kilkakrotnie mniejszy), wówczas opory przepływu maleją. Opór można wtedy przedstawić następująco:

$$Z_0 = ZA_s \quad [1-148]$$

gdzie Z — opór obliczony według poprzednich równań, a A_s — współczynnik ($A_s < 1$). Jego wartości jako funkcje stosunku d_z/D dla wypełnień

Tablica 1-3

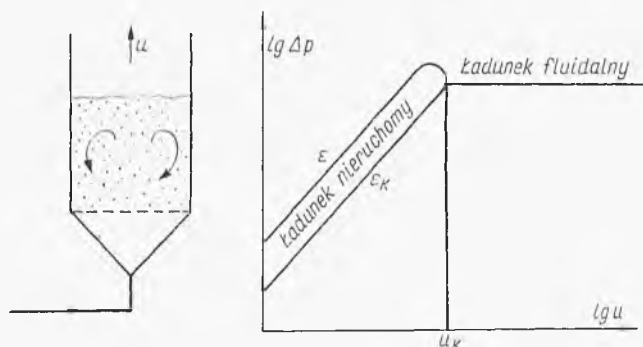
Wartości współczynnika A_s dla kulek i ziarn

d_z/D	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Ruch laminarny	1	0,9	0,82	0,77	0,74	0,72	0,71
Ruch burzliwy	1	0,83	0,72	0,65	0,6	0,58	0,56

kulistych lub ziarnistych przedstawiono według literatury (7) w tabl. 1-3. Jednakże dla wypełnień z rozwiniętą powierzchnią (np. pierścienie, siodełka) można przyjąć $A_s \approx 1$.

1.3.2. Przepływ przez ładunek fluidyzacyjny

W tym przypadku rozdrobnione ciało stałe jest intensywnie mieszane przez płynący w górę strumień i pozostaje jakby zawieszony w tym strumieniu. Stąd ten sposób zetknięcia faz będzie korzystny wtedy, gdy zależy nam na jednorodności fazy stałej (np. suszenie ciał sypkich), uniknięciu



Rys. 1-25. Prędkość krytyczna fluidyzacji

lokalnych przegrzań (reakcji ze stałymi katalizatorami) i gdy ważną rolę odgrywa łatwy transport fazy stałej (np. ciągła adsorpcja, ciągła kataliza).

Zwiększenie przepływu płynu przez drobnoziarnisty ładunek sypki znajdujący się w aparacie z dnem dziurkowanym powoduje wzrost oporów, a więc i strat ciśnienia, czemu odpowiada linia rosnąca na wykresie (rys. 1-25). W pewnym jednak momencie nadciśnienie płynu pod ładun-

kiem przewyższy ciśnienie statyczne tego ładunku. Wówczas następuje widoczna niewielka ekspansja ładunku, a więc przejście w stan największego spulchnienia (maksimum porowatości). Dalszy wzrost prędkości przepływu powoduje przejście całego ładunku w tzw. stan fluidalny. Ziarna ładunku są wprowadzone w ruch, podlegając intensywnemu mieszaniu. Dzięki temu mieszaniu układ nadaje się bardzo dobrze do prowadzenia różnych procesów cieplnych, dyfuzyjnych i chemicznych między fazą stałą i gazową. Dalsze zwiększenie prędkości przepływu płynu niemal nie powoduje wzrostu ciśnienia pod ładunkiem, ale zwiększa intensywność mieszania. Dopiero po przekroczeniu przez płyn prędkości swobodnego opadania w nim ziarn nastąpi wywianie ładunku z aparatu.

Redukcja prędkości spowoduje osłabienie mieszania i w pewnym momencie przejście w ładunek nieruchomy, ale o maksymalnej porowatości, wykazującej inną zależność oporów od przepływu niż poprzedni ładunek nieruchomy (przed sfluidyzowaniem), który miał mniejszą porowatość (większy stopień ubicia).

Warunkiem fluidyzacji jest, jak widać, przekroczenie pewnej krytycznej prędkości U_K płynu. W tym momencie ciśnienie statyczne ładunku zrównuje się ze spadkiem ciśnienia płynu przez nieruchomy ładunek (o porowatości maksymalnej ε_K). To ciśnienie statyczne jest równe iloczynowi wysokości L ładunku i jego pozornego ciężaru właściwego $(1 - \varepsilon_K) \gamma_s$, gdzie γ_s — ciężar właściwy fazy stałej (ziarn)

$$\Delta p = L(1 - \varepsilon_K) \gamma_s \quad [1-149]$$

Strata ciśnienia przy przepływie (zwykle laminarnym) przez ładunek syпки wynika z równania [1-139]

$$\Delta p = \frac{200 \mu L U}{d_z^2} \left[\frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \varphi^2 \right] \quad [1-149a]$$

Przyrównując, otrzymamy stąd prędkość krytyczną fluidyzacji

$$U_K = \frac{0,005 d_z^2 \gamma_s \varepsilon_K^3}{\mu \varphi^2 (1 - \varepsilon_K)} \quad [1-150]$$

Równanie to wskazuje, że podczas fluidyzacji gazowej wzrost temperatury (wzrost lepkości) powoduje redukcję prędkości krytycznej fluidyzacji. Wzrost średnicy ziarn, a także wzrost ich gęstości powoduje natomiast wzrost prędkości krytycznej.

Równanie to zakłada znajomość maksymalnej porowatości ładunku, którą łatwo można oznaczyć doświadczalnie.

W przypadku ładunku fluidalnego niejednorodnego przez d_z należy rozumieć średnią statyczną ważoną, obliczoną tak jak dla ładunku nieruchomego z ułamków masowych x_i frakcji i średnicy ziarn d_i (z analizy sitowej)

$$d_z = \sum x_i d_i \quad [1-151]$$

Przy przepływie gazu przez ładunek materiału gruboziarnistego mogą występować zakłócenia, a mianowicie tworzenie się pęcherzy gazu. Mogą one urosnąć do wielkości współmiernej ze średnicą aparatu, powodując pulsacyjne wznoszenie się ich w górnej części. Pewnym kryterium występowania tych zjawisk może być liczba Frouda

$$Fr = \frac{U_K^2}{gd_z} \quad [1-152]$$

Przy $Fr < 1$ fluidyzacja jest na ogół normalna, a przy $1 < Fr < 50$ występują omówione pulsacje.

W miarę wzrostu prędkości płynu maleje nieco stężenie fazy fluidalnej. Traktując fluidyzację jako ustalone opadanie zakłócone, gdzie prędkość płynu jest zrównoważona z prędkością opadania, można według zależności [1-117] przedstawić prędkość płynu jako funkcję prędkości swobodnego opadania ziarn U_s i porowatości ładunku ε . Funkcja ta ma postać dość prostą

$$\frac{U}{U_s} = \varepsilon^a \quad [1-153]$$

Stosownie do danych literaturowych (10) wykładnik a może być przedstawiony jako funkcja liczby Reynoldsa, określanej tak samo jak dla ładunku nieruchomego

$$Re = \frac{Ud_z\rho}{\mu} \quad [1-154]$$

gdzie U — prędkość pozorna przepływu. A mianowicie: przy $Re < 0,2$ jest $a = 4,65$, również przy wysokich liczbach $Re > 500$, wykładnik jest stały: $a = 2,39$. Natomiast w zakresie tych dwóch wielkości Re można przedstawić ten wykładnik następująco:

$$a = b \cdot Re^c \quad [1-155]$$

przy czym przy $2 < Re < 1,0$ jest $b = 4,35$, $c = -0,03$, natomiast przy $1,0 < Re < 500$ jest $b = 4,45$, $c = -0,1$.

Zależności tej odpowiada linia prosta w układzie $(\lg U, \lg \varepsilon)$. Znając prędkość krytyczną U_K i porowatość ładunku fluidalnego w tym momencie ε_K oraz prędkość swobodnego opadania U_s ($\varepsilon_s = 1$), można stąd określać zależność między prędkością przepływu i porowatością, a więc i stężeniem ładunku fluidalnego.

Według doświadczeń (10) równanie [1-153] jest słuszne tylko do wartości $\varepsilon < 0,95$. Natomiast dla bardziej rozcieńczonych ładunków fluidalnych ($0,95 < \varepsilon < 1,0$) aktualna jest zależność następująca:

$$\frac{U}{U_s} = 1 - k(1 - \varepsilon)^{1/3} \quad [1-156]$$

gdzie k — oznacza stałą dla danego układu.

Znając porowatość ładunku ε przy określonych warunkach przepływu płynu, można obliczać zmianę wysokości ładunku. Jeżeli w momencie krytycznym wynosi ona L_K , wtedy w chwili gdy ładunek ma porowatość ε , wyniesie ono L , przy czym obowiązuje zależność wynikająca z jednakowej objętości fazy stałej

$$L(1-\varepsilon) = L_K(1-\varepsilon_K) \quad [1-157]$$

Stąd wzrost $(L-L_K)$, czyli ΔL — wysokość ładunku w porównaniu ze stanem krytycznym, jest równy

$$\frac{\Delta L}{L_K} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_K}{1 - \varepsilon} \quad [1-158]$$

Problem mieszania gazu w ładunku fluidalnym jest dość specyficzny. Ruch płynu nie ma bowiem charakteru „tłokowego”, ale część gazu ulega mieszaniu będąc porywana przez cyrkulujące ciała stałe. Problem ten będzie omówiony później w rozdziale (1.5) poświęconym procesowi mieszania.

Prędkość przepływu przez ładunek fluidalny nie może być dowolnie duża, występuje górna granica U_s , przy której materiał stały zostaje wywiany z ładunku fluidalnego. Ta granica prędkości jest równa prędkości swobodnego opadania ziarna ciała stałego w danym płynie. Prędkość ta dla przypadku przepływu laminarnego ($Re < 2$) określa się równaniem [1-92]

$$U_s = \frac{1}{18} \frac{d^2(\varrho_s - \varrho)g}{\mu} \quad [1-159]$$

gdzie ϱ_s oznacza gęstość ciała stałego. Liczba Reynoldsa ($Re < 2$) jest określona przy pomocy tej prędkości maksymalnej (sprawdzenie).

Natomiast przy opadaniu burzliwym ($Re > 500$ — w przybliżeniu) jest aktualne równanie [1-94] wynikające z prawa Newtona

$$U_s = 1.74 \sqrt{\frac{d_z(\varrho_s - \varrho)g}{\varrho}} \quad [1-160]$$

Jak wspomniano poprzednio, w układzie fluidalnym mogą powstawać pęcherze gazu. Pęcherze te wznoszą się w górę jak przy barbotażu (perleńniu) się gazu w cieczy. Problem ten ma duże znaczenie, zwłaszcza dla reaktorów, gdyż porcja gazu zawarta w pęcherzu może nie reagować, zmniejszając przez to ogólną konwersję. Mogą być też przypadki fluidyzacji trójfazowej, gdy do ciekłego układu fluidyzacyjnego dodawany jest reagent gazowy w postaci pęcherzyków. Unoszenie tych pęcherzyków jest analogiczne do opadania brył w płynie. Jednakże gęstość fazy rozproszonej ϱ_s (gazu przy ruchu pęcherzy) jest znikoma w porównaniu z gęstością początkową ϱ ładunku fluidalnego. Doświadczenie wykazuje (10), że w tym przypadku aktualne jest (jak dla barbotażu) równanie Newtona ze zmodyfikowanym współczynnikiem liczbowym 0,71 (zamiast 1,74). Uwzględniając

ponadto, jak już wspomniano, że $\varrho_s \ll \varrho$, otrzymamy stąd prędkość U_g ruchu pęcherzy gazu w ładunku fluidalnym

$$U_g = 0,71 \sqrt{gD_z} \quad [1-161]$$

gdzie D_z oznacza średnicę zastępczą pęcherzy gazu.

W czasie ruchu pęcherza w gazie zachodzi opadanie swobodne z prędkością U_s ziarna ciała stałego z górnej części pęcherzy do dolnej, przy małych pęcherzykach $U_g \ll U_s$ i przemieszczanie się pęcherzy będzie następowało prawidłowo. Natomiast przy zwiększeniu średnicy D_z będzie rosła wartość U_g aż do momentu charakterystycznego zrównania tych prędkości: $U_s = U_g$. Oznaczać to będzie graniczne wielkości (maksimum) stabilnych pęcherzy gazu w fazie fluidalnej. Na zasadzie ostatniego równania wymienionego warunku tej stabilności otrzymamy graniczną wielkość pęcherzyków

$$D_{zm} = 2,0 \frac{U_s^2}{g} \quad [1-162]$$

Jeżeli średnica aparatu fluidyzacyjnego jest mniejsza od D_{zm} , to będą powstawać pęcherze co najwyżej średnicą odpowiadające temu wymiarowi aparatu.

1.3.3. Przepływ w transporcie pneumatycznym

Ta metoda zetknięcia fazy stałej i gazowej jest stosowana wówczas, gdy zależy na ściśle wyregulowanym, krótkim czasie zetknięcia fazowego (np. ograniczone suszenie, reakcja chemiczna o ograniczonej konwersji) lub też, gdy jednocześnie z procesem powinien mieć miejsce transport pionowy.

Szczególnie ważna jest znajomość nadciśnienia ΔP , jakie musi mieć gaz (najczęściej powietrze) na wejściu do transportera, aby uzyskać żądany efekt. Nadciśnienie to jest sumą

$$\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_0 \quad [1-163]$$

gdzie ΔP_s — udział ciśnienia statycznego, a ΔP_0 udział spowodowany oporami. Udział ΔP_s wyraża się następująco

$$\Delta P_s = L\gamma_s \quad [1-164]$$

gdzie L — wysokość słupa zawiesiny (fazy stałej w powietrzu), w ciężarze właściwym pozornym γ_s .

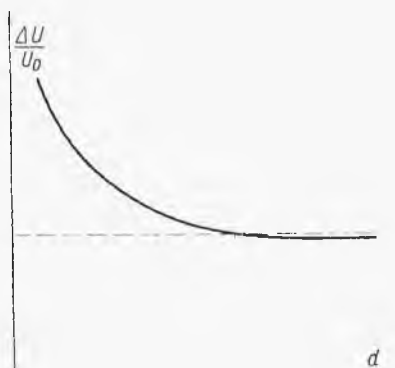
Określenie wartości γ_s stanowi odrębne zagadnienie. Znając prędkość masową powietrza G oraz jego przeciętną gęstość, określimy prędkość liniową powietrza

$$u = G/\varrho \quad [1-165]$$

Ziarna fazy stałej mają prędkość u_s mniejszą niż powietrze (gdyż opadają w stosunku do strumienia powietrza). Różnica tych prędkości, czyli „poślizg”

$$\Delta u = u - u_s \quad [1-166]$$

Poślizg ten nie zależy od prędkości powietrza, ale od średnicy ziarna. Charakter takiej zależności podano na rys. 1-26. Okazuje się, że dla małych ziarn poślizg Δu może znacznie się różnić od prędkości swobodnego



Rys. 1-26. Poślizg przy transporcie pneumatycznym

opadania tych ziarn — u_0 . Mając taki wykres (dla danego materiału) oraz znając prędkość swobodnego opadania u_0 , znajdziemy poślizg, a stąd prędkość ruchu fazy stałej u_s .

Prędkość masowa fazy stałej R może być regulowana. Analogicznie jak dla przepływu powietrza jest ona iloczynem prędkości ruchu fazy stałej u_s oraz gęstości pozornej zawiesiny ρ_s lub (γ_s/g)

$$R = u_s \rho_s = u_s \gamma_s / g \quad [1-167]$$

Stąd zatem, znając R i u_s , określimy pozorny ciężar właściwy zawiesiny γ_s , a z zależności [1-164] — udział ciśnienia statycznego ΔP_s .

Udział oporów w spadku ciśnienia ΔP_0 można określić dla takiego przepływu dwufazowego z równania empirycznego (15)

$$\Delta P_0 = \lambda \frac{L}{D} \frac{(G+R)G}{2\rho} \quad [1-168]$$

gdzie L — długość (wysokość), a D — średnica rury.

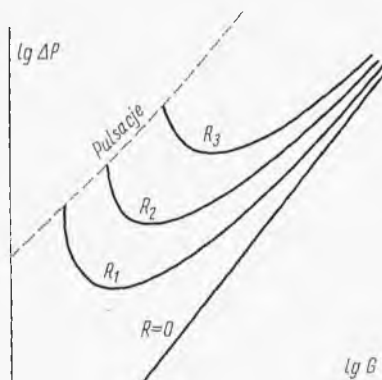
Współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa

$$\lambda = \left[0,20 + 0,88 \frac{GR}{(G+R)^2} \right] \text{Re}^{-0,2} \quad [1-169]$$

przy czym liczba Reynoldsa jest obliczona za pomocą prędkości przepływu powietrza.

Na zasadzie tych rozważań można przedstawić całkowity spadek ciśnienia ΔP (suma ΔP_s i ΔP_0) w zależności od prędkości masowej powietrza G i ciała stałego R . Otrzymamy pęk krzywych, których charakter przedstawiono na rys. 1-27. Wykazują one charakterystyczne minima spowodowane tym, że przy wzroście prędkości powietrza, wobec stałości poślizgu, rośnie też prędkość fazy stałej u_s . Maleje zatem ciężar właściwy zawiesziny, a stąd i ciśnienie statyczne ΔP_s . Przy wyższych natomiast prędkościach powietrza zaczynają odgrywać rolę opory, powodujące wzrost całkowity-

Rys. 1-27. Strata ciśnienia przy transporcie pneumatycznym



tego ciśnienia. Przy zbyt małej prędkości powietrza (dla określonej prędkości fazy stałej R) powstają zakłócenia pulsacyjne, wynikające z tendencji materiału do gromadzenia się w rurze. Zakres tych zakłóceń podano na wykresie linią przerywaną.

Przy jeszcze niższej prędkości gazu nastąpi opadanie ciała stałego w rurze (opadanie przeciwpądowe przy zasilaniu w górnej części).

Można też określić sprawność mechaniczną transportera. Praca włożona przy objętościowym natężeniu przepływu V gazu o nadciśnieniu ΔP , a więc na jednostkę czasu, wyraża się następująco:

$$N = V \Delta P = F u \Delta P \quad [1-170]$$

Efekt uzyskany oznacza wzniesienie, w jednostce czasu i na jednostkę przekroju poprzecznego F , masy R ciała stałego na wysokość L (wzrost energii potencjalnej). Stąd moc uzyskana

$$N_1 = R F L g \quad [1-171]$$

zaś sprawność mechaniczna transportu

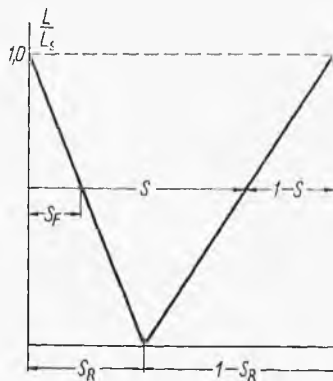
$$\eta = \frac{N_1}{N} = \frac{R L g}{u \Delta P} \quad [1-172]$$

Sprawności te są na ogół małe (rzędu kilku procent).

1.3.4. Przepływ przeciwnyprądowy gazu i cieczy przez wypełnienie sypkie

Jest to bardzo często stosowany sposób zetknięcia gazu i cieczy (np. przy absorpcji), gdy ze względów kinetycznych zależy nam na współmierzalnym mieszaninzie każdej z tych faz. W procesie tym przebiegającym w skrubie (kolumna z nieruchomym wypełnieniem sypkim) faza gazowa płynie w górę z prędkością masową G , w dół zaś częścią porów w ładunku spływa ciecz z prędkością masową L .

Ułamek objętości porów zajęty przez ciecz jest określany mianem saturacji ogólnej S . Okazuje się, że zależy ona od względnej prędkości masywnej cieczy (L/L_s), jak to przedstawiono na rys. 1-28, gdzie L_s — maksy-



Rys. 1-28. Saturacja w wypełnieniu

malna prędkość masowa przepływu jednofazowego cieczy (przy całkowitym zapełnieniu porów i tej samej sile napędowej).

Przy wzroście prędkości cieczy saturacja ogólna, a więc stopień zapełnienia porów rośnie. Przy redukcji zaś przepływu do zera saturacja spada do granicznej wartości „szczątkowej” S_R . A więc nie wszystka ciecz wy-cieka, ale część zostaje zatrzymana siłami kapilarnymi.

Okazuje się, że podczas przepływu cieczy mniejsze kapilary są całkowicie zapełnione nieruchomą cieczą, a więc nie biorą udziału w procesie. Odpowiadający temu ułamek porowatości zajęty przez ciecz nieruchomą (podczas przepływu) jest określany mianem saturacji związanej S_F . Ze zmniejszeniem przepływu maleje ona do wartości S_R (saturacji szczątkowej).

Stosunek objętości części porów zajętej przez płynącą ciecz ($S - S_F$) do objętości zajętej w tych porach przez oba płynące strumienie gazu i cieczy (a więc nie zajętej przez ciecz nieruchomą), czyli $(1 - S)$, jest określany mianem saturacji efektywnej S_e

$$S_e = \frac{S - S_F}{1 - S} \quad [1-173]$$

Saturacja szczątkowa może być oznaczona równaniem empirycznym (11)

$$S_R = \frac{1}{86,3} \text{Ka}^{-0,264} \quad [1-174]$$

gdzie Ka — liczba kapilarna definiowana następująco

$$\text{Ka} = \frac{K(\Delta p + \gamma H)}{H\sigma \cos \Theta} \quad [1-175]$$

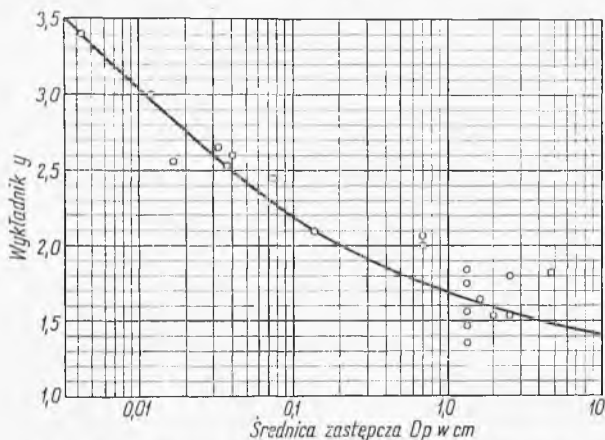
przy czym Δp — spadek ciśnienia cieczy (równy różnicy ciśnienia gazu nad i pod wypełnieniem), σ — napięcie powierzchniowe cieczy, Θ — kąt zwilżenia materiału przez ciecz, K — współczynnik przepuszczalności suchego wypełnienia, a H — wysokość ładunku wypełnienia.

Saturacja związana S_F , jak wskazuje rys. 1-28, jest związana w przybliżeniu z saturacjami S i S_R proporcją geometryczną (w przybliżeniu opartym na założeniu prostoliniowej zależności saturacji od L/L_S). Stąd wynika zależność

$$S_F = \left(\frac{1-S}{1-S_R} \right) S_R \quad [1-176]$$

Pozorna prędkość przepływu cieczy w tym układzie może być przedstawiona (11) równaniem analogicznym do [1-145]

$$\frac{U}{S_e^y} = K \frac{(\Delta p + \gamma H)}{\mu H} \quad [1-177]$$



Rys. 1-29. Wykładnik y dla saturacji efektywnej

Wykładnik empiryczny y jest funkcją średnicy zastępczej ziarn wypełnienia (rys. 1-29).

Znając przepuszczalność suchego wypełnienia K , różnicę ciśnień gazu ($-\Delta p$), za pomocą tego równania można znaleźć saturację efektywną S_e .

Stąd układ równań [1-173] i [1-176] pozwala określić saturację szczątkową S_R oraz saturację całkowitą S . Znajomość tej ostatniej pozwala obliczać opory przepływu gazu przez zwilżone wypełnienie.

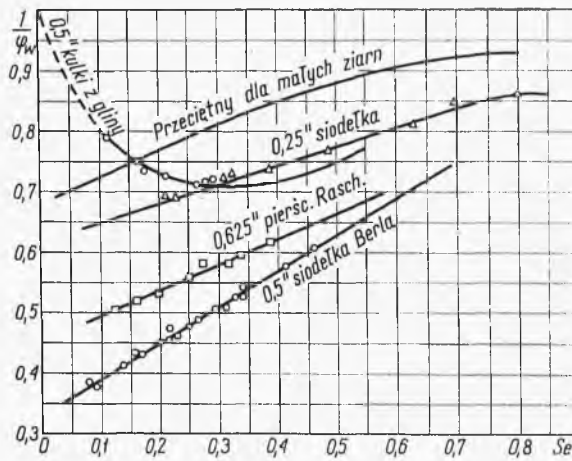
Ze znajomości saturacji ogólnej można określić tzw. „zatrzymanie” h („hold up”), tj. ogólną objętość cieczy zawartej w aparacie i przypadającej na jednostkę ogólnej objętości wypełnienia. Wyraża się ono iloczynem

$$h = S\varepsilon \quad [1-178]$$

gdzie ε — porowatość wypełnienia.

Opory lub straty ciśnienia w gazie można określić przy pomocy równania [1-139] z tym jednak, że należy wprowadzić zmodyfikowaną (w porównaniu z suchym wypełnieniem) porowatość ε_w oraz czynnik kształtu φ_w .

W zasadzie porowatością aktualną dla fazy gazowej jest $(1-S)$. Należy jednak zwrócić uwagę, że zapełnione są cieczą kapilary najmniejsze



Rys. 1-30. Zmodyfikowany czynnik kształtu

(gdzie napięcie powierzchniowe oddziałuje najsilniej). Przepływ więc gazu odbywa się przez kapilary większe, a więc w warunkach szczególnie korzystnych.

Efekt jest taki, jakby porowatość ε_w była nieco większa od $(1-S)\varepsilon$ i okazuje się, że można ją przedstawić następująco (11):

$$\varepsilon_w = \left(\frac{1-S}{1-S_R} \right) \varepsilon \quad [1-179]$$

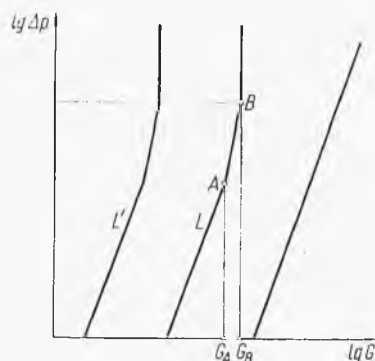
Zmodyfikowany czynnik kształtu φ_w przedstawiono na rys. 1-30 w postaci zależności stosunku $1/\varphi_w$ względem saturacji efektywnej S_e (11).

Po przedstawieniu tak znalezionych wartości ε_w i φ_w można określać straty ciśnienia gazu w zwilżonym wypełnieniu równaniem analogicznym do zależności [1-139]

$$\frac{\Delta p}{\gamma} = \lambda \frac{H}{d_z} \frac{U_0^2}{2g} \left[\frac{(1 - \varepsilon_w)^{3-n}}{\varepsilon_w^3} \varphi_w^{3-n} \right] \quad [1-180]$$

gdzie U_0 oznacza pozorną prędkość liniową przepływu gazu.

Przy ustalonej prędkości masowej przepływu cieczy L opory przepływu gazu stosownie do ostatniego równania zmieniają się niemal proporcjonalnie do kwadratu prędkości masowej gazu G (rys. 1-31). Przy



Rys. 1-31. Opory przepływu gazu przez zwilżone wypełnienie

przekroczeniu jednak pewnej wartości tej prędkości G_A obserwuje się szybszy wzrost oporów Δp , spowodowany gwałtownym wzrostem saturacji. Dalszy wzrost prędkości gazu do G_B powoduje wzrost saturacji do $S = 1$, czyli zupełne zalanie porów. Spadek ciśnienia gazu jest w tym momencie równy ciśnieniu statycznemu słupa cieczy o wysokości równej wypełnieniu ($H\gamma$).

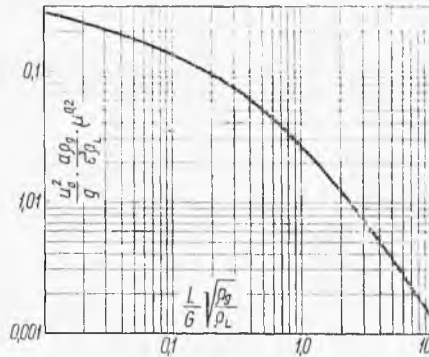
Przy innym przepływie cieczy analogiczne zjawiska wzrostu saturacji i zalania zajdą przy innych wartościach G_A i G_B . A więc każdej prędkości przepływu cieczy L' odpowiada określona prędkość przepływu gazu G , przy której nastąpi zalanie. Można to wyrazić funkcją empiryczną Sherwooda

$$\frac{U_0^2}{g} \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{\rho}{\rho_c} \mu^{0,2} = \Phi \left(\frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}} \right) \quad [1-181]$$

gdzie U_0 — pozorną prędkość liniową gazu, a ρ — jego gęstość ($G = U_0 \rho$). Przez a oznaczono powierzchnię właściwą suchego wypełnienia, ρ_c — gęstość cieczy, a μ — lepkość względem wody w temp. 20°C (a więc jest równy lepkości cieczy w centypuazach).

Postać tej funkcji jest umotywowana tym, że w procesie absorpcji (dla którego te wywody mają największe znaczenie) stosunek L/G przepływu cieczy i gazu jest określony bilansem absorpcji. Charakter funkcji

podano na rys. 1-32. Znając stosunek L/G , można stąd znaleźć prędkość maksymalną gazu U_0 przy której nastąpi zalanie. Jeżeli zaś dana jest bezwzględna prędkość gazu G (a więc i U_0), wówczas łatwo znajdziemy z tej zależności maksymalną prędkość przepływu cieczy L . Odwrotne zagadnienie przepływu gazu, gdy dana jest bezwzględna prędkość cieczy, wy-



Rys. 1-32. Wykres uogólniony kryteriów zalewania wypełnienia

maga stosowania metody prób i błędów, gdyż prędkość gazu (G i U_0) figuruje w obu zmiennych funkcji. Jak wiadomo, często można uniknąć kłopotliwej metody przez modyfikację układu współrzędnych na podstawowym wykresie. W naszym przypadku pomnożenie lewej zmiennej funkcji [1-181] przez $(L/G \sqrt{\rho/\rho_c})^2$ daje nową zmienną nie zawierającą prędkości gazu. W oparciu o wykres (rys. 1-32) można skonstruować nowy wykres przedstawiający tę nową zmienną jako funkcję $(L/G \sqrt{\rho/\rho_c})$, co umożliwia określenie G dla znanej wartości L .

Jeżeli ciecz obcieka z wypełnienia o porowatości ε i saturacji S , wówczas w czasie różniczkowym $d\tau$ wypływa objętość tej cieczy równa $(uF, d\tau)$, gdzie F — powierzchnia warstwy wypełnienia, u — prędkość pozorna wypływu. Ta sama objętość może też być określona z ubytku saturacji $(-dS)$, a mianowicie wyniesie $(-FH\varepsilon \cdot dS)$. Stąd otrzymamy równanie różniczkowe

$$d\tau = - \frac{\varepsilon H}{u} dS \quad [1-182]$$

Prędkość wypływu u określało równanie [1-177], które w tym przypadku ($\Delta p = 0$) ma postać

$$\frac{u}{S_e^v} = K \frac{\gamma}{\mu} \quad [1-183]$$

Zależność między saturacją ogólną S i efektywną S_e można uzyskać z równań [1-173] i [1-176], skąd wynika

$$S = \frac{S_e - 2S_e S_r + S_r}{1 - S_e S_r} \quad [1-184]$$

Różniczka dS wynosi stąd

$$dS = \frac{(1-S_r)^2}{(1-S_e S_r)^2} dS_e \quad [1-185]$$

Uwzględniając wyrażenia [1-185] i [1-183] w równaniu [1-182], mamy

$$d\tau = \frac{\mu H \varepsilon}{K \gamma} \left(\frac{1-S_r}{1-S_r S_e} \right)^2 \frac{dS_e}{S_e^y} \quad [1-186]$$

Kwadrat wyrażenia w nawiasie można w przybliżeniu przekształcić następująco:

$$\left(\frac{1-S_r}{1-S_r S_e} \right)^2 \approx \frac{1+(1-S_r)^2}{2} \quad [1-187]$$

gdyż przy $S_e = 0$ wyrażenie w nawiasie jest równe $(1-S_r)^2$, a przy $S_e = 1$ wyrażenie to jest równe jedności. Uwzględniając to i całkując równanie [1-186] otrzymamy czas obciekania od stanu zupełnego zalania ($S_e = 1$) do chwili, gdy saturacja spadnie do wartości S_e

$$\tau = \frac{\mu H \varepsilon}{K \gamma} \left[\frac{1+(1-S_r)^2}{2} \right] \frac{S_e^{1-y} - 1}{y-1} \quad [1-188]$$

Saturacja S_e w momencie końcowym jest związana z saturacją całkowitą zależnością [1-184].

1.3.5. Barbotaż gazu w cieczy

Podstawowy sposób zetknięcia fazy gazowej i ciekłej polega na przepuszczaniu gazu w postaci pęcherzyków przez warstwę cieczy (barbotowanie). Sposób ten stosuje się zwłaszcza wtedy, gdy ze względów kinetycznych (ułatwienie dyfuzji) zależy nam jednocześnie na intensywnym mieszaniu cieczy.

Podczas wypływu gazu z kapilary zanurzonej w cieczy powstaje pęcherzyk o średnicy δ , a więc objętości $\pi \delta^3/6$. Siła wyporu tego pęcherzyka ciągnąca go w górę wynosi więc

$$S = \frac{\pi \delta^2}{6} (\gamma_c - \gamma) \quad [1-189]$$

gdzie γ_c i γ — ciężar właściwy cieczy i gazu.

Pęcherzyk ten jest utrzymywany na wylocie z kapilary siłą napięcia powierzchniowego, mierzoną iloczynem obwodu wylotu kapilary (πd) oraz napięcia powierzchniowego σ

$$S' = \pi d \sigma \quad [1-190]$$

gdzie d — średnica otworka kapilary.

Gdy siła wyporu przewyższy nieco siłę napięcia powierzchniowego, pęcherzyk urywa się i płynie do góry. Przyjmując $S = S'$ otrzymamy graniczną średnicę płynącego pęcherzyka

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{6d\sigma}{\gamma_c - \gamma}} \quad [1-191]$$

Wynik ten można zapisać w postaci bezwymiarowej. Oznaczmy następująco tzw. liczbę bezwymiarową Webera:

$$\text{We} \equiv \frac{\sigma}{d^2(\gamma_c - \gamma)} \quad [1-192]$$

Wówczas wyrażenie określające wielkość pęcherzyków [1-191] można przedstawić w postaci następującej:

$$\frac{\delta}{d} = 1,88 \text{We}^{0,33} \quad [1-193]$$

Doświadczenia dały pewne polepszenie tej zależności (7)

$$\frac{\delta}{d} = \left[1,82 - 200 \left(\frac{\gamma}{\gamma_c - \gamma} \right) \right] \text{We}^{0,36} \quad [1-194]$$

Charakterystyczne jest, że średnica pęcherzyków nie zależy od objętościowego natężenia przepływu gazu V , natomiast zależy od średnicy otworka kapilary d .

Liczba N pęcherzyków powstających w jednostce czasu jest związana z objętościowym natężeniem przepływu gazu

$$V = \frac{\pi\delta^3}{6} N \quad [1-195]$$

Ze wzrostem natężenia objętościowego V rosnąć będzie liczba pęcherzyków N , będzie zatem maleć odległość jednego pęcherzyka od drugiego podczas ich ruchu w górę. Każdy jednak z pęcherzyków płynie oddzielnie i dlatego proces taki nosi nazwę barbotażu swobodnego.

Po przekroczeniu pewnego krytycznego natężenia objętościowego przepływu gazu V_K , odległość między pęcherzykami spadnie do zera. Spowoduje to powstanie łańcucha złożonego z tych pęcherzyków, stąd określenie — barbotaż łańcuchowy.

Prędkość ruchu w górę takiego łańcucha U jest równa iloczynowi $N\delta$. Uwzględniając to w równaniu [1-195], aktualnym i przy barbotażu łańcuchowym, otrzymamy

$$V = \frac{\pi}{6} \delta^2 U \quad [1-196]$$

Stąd wynika średnica pęcherzyków w ruchu łańcuchowym

$$\delta = \sqrt{\frac{6V}{\pi U}} \quad [1-197]$$

Wyrażenie to wskazuje, że przy barbotażu łańcuchowym średnica pęcherzyków jest zależna od objętościowego natężenia przepływu gazu.

Określenie tej średnicy jest uwarunkowane znajomością prędkości ruchu pęcherzyków U . W zasadzie ruch ten jest analogiczny do opadania kul w cieczy.

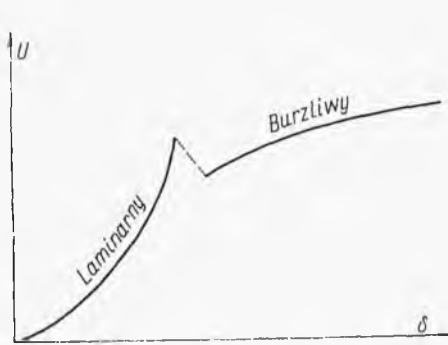
W przypadku małych pęcherzyków ruch może być laminarny i wtedy aktualne jest równanie [1-92] prawa Stokesa

$$U = \frac{\delta^2(\rho_c - \rho)g}{18\mu_c} \quad [1-198]$$

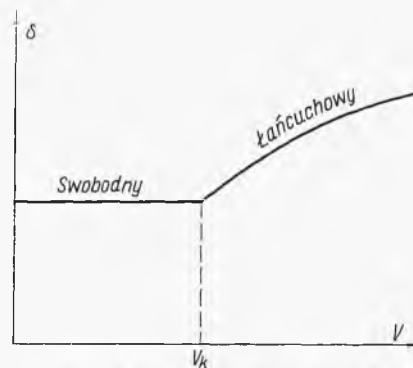
gdzie ρ_c i ρ — gęstości cieczy i gazu, a μ_c — lepkość cieczy.

W przypadku ruchu burzliwego stwierdzono (Van Krevelen) aktualność równania prawa Newtona [1-94] z nieco zmodyfikowanym współczynnikiem liczbowym

$$U = 0,71 \sqrt{\frac{\delta(\rho_c - \rho)g}{\rho_c}} \quad [1-199]$$



Rys. 1-33. Prędkość ruchu pęcherzyków



Rys. 1-34. Wielkość pęcherzyków

Równania te dają wykres typu przedstawionego na rys. 1-33. W obszarze przejściowym między laminarnym i burzliwym obserwuje się spadek prędkości przy wzroście średnicy.

Uwzględniając wyrażenie [1-198] w równaniu [1-197], otrzymamy średnicę pęcherzyków w łańcuchu płynącym ruchem laminarnym

$$\delta = \left[\frac{108\mu_c}{\pi(\rho_c - \rho)g} V \right]^{1/4} \quad [1-200]$$

Analogicznie przy pomocy równań [1-199] i [1-197] otrzymamy średnicę pęcherzyków w przypadku burzliwego przepływu łańcucha

$$\delta = \left[\frac{72\rho_c}{\pi^2 g(\rho_c - \rho)} V^2 \right]^{1/5} \quad [1-201]$$

Kryterium sprawdzającym, czy ruch jest laminarny, czy burzliwy, może stanowić stwierdzona maksymalna wielkość liczby Reynoldsa dla ruchu laminarnego

$$\text{Re} = \frac{U\delta\rho_c}{\mu_c} = 9 \quad [1-202]$$

Wystarczy dla danego przepływu gazu obliczyć δ z równania [1-200], a dalej prędkość U z równania [1-198], w założeniu, że ruch jest laminarny. Jeżeli obliczona liczba Reynoldsa jest mniejsza od 9, założenie to jest słuszne.

Na podstawie omówionych równań można sporządzić wykres wielkości pęcherzyka w zależności od objętościowego natężenia przepływu gazu. Dla $V < V_K$ wielkość ta jest stała (barbotaż swobodny). Natomiast przy $V > V_K$ średnica pęcherzyka zmienia się z natężeniem przepływu gazu stosownie do równań [1-200] lub [1-201] zależnie od rodzaju ruchu (rys. 1-34).

Przepływ gazu V_K rozgraniczający barbotaż swobodny od łańcuchowego może być określony przez przyrównanie aktualnych dla tego momentu wyrażeń dla średnic pęcherzyków w obu rodzajach barbotażu. I tak przyrównując wyrażenia [1-191] i [1-200] otrzymamy natężenie krytyczne gazu V_K , przy którym barbotaż swobodny przechodzi w łańcuchowy laminarny

$$V_K = \frac{\pi U}{6} \left(\frac{6d\sigma}{\gamma_c - \gamma} \right)^{2/3} \quad [1-203]$$

Uwzględniając poprzednio podane zależności dla przepływu laminarnego dla prędkości U [1-198], otrzymamy stąd

$$V_K = \left[\frac{0,03\sigma^4 d^4}{\mu_c^3 (\rho_c - \rho) g} \right]^{1/3} \quad [1-204]$$

Analogiczne rozwiązanie daje wartości V_K dla ruchu burzliwego

$$V_K = \left[\frac{20\sigma^5 d^5}{\rho_c^3 (\rho_c - \rho)^2 g^2} \right]^{1/6} \quad [1-205]$$

Należy pamiętać, że w rozważaniach tych natężenia objętościowe (V, V_K) odnosiły się tylko do jednego otworka kapilary.

Na tej podstawie można obliczyć z pewnym przybliżeniem powierzchnię międzyfazową, której znajomość odgrywa dużą rolę w szeregu procesów prowadzonych metodą barbotażu. Jeżeli prędkość liniowa przepływu pęcherzyków w górę jest U , wtedy czas przepływu przez jednostkę wysokości słupa cieczy wynosi $(1/U)$. Ponieważ w jednostce czasu powstaje N pęcherzyków łańcucha, stąd na wysokości jednostki słupa cieczy znajduje się (N/U) pęcherzyków (pochodzących z jednej kapilary).

Ponieważ powierzchnia jednego pęcherzyka jest $(\pi\delta^2)$, stąd łączna powierzchnia szeregu pęcherzyków znajdujących się na jednostce wysokości słupa cieczy wynosi

$$F_1 = \frac{N\pi\delta^2}{U} \quad [1-206]$$

Uwzględniając wyrażenie [1-195] dla liczby pęcherzyków N , otrzymamy stąd

$$F_1 = \frac{6V}{U\delta} \quad [1-207]$$

Wyrażenie to podaje wielkość powierzchni międzyfazowej na jeden otwór bełkotki i jednostkę wysokości słupa cieczy.

W przypadku barbotażu swobodnego określamy δ według równania [1-191], a U — według równań [1-198] i [1-199]. Natomiast w przypadku ruchu łańcuchowego, dzięki aktualnej tu zależności [1-197] wyrażenie [1-207] sprowadza się do postaci

$$F_1 = \pi\delta \quad [1-208]$$

Znając liczbę otworów w bełkotce n na 1 m^2 podstawy słupa cieczy, możemy wyrazić iloczynem (nF_1) powierzchnię międzyfazową na 1 m^3 cieczy.

Wytworzenie małego pęcherzyka wymaga pewnego nadciśnienia zawartego w nim gazu w stosunku do otaczającej go cieczy, dla pokonania sił napięcia powierzchniowego, nadciśnienie to według prawa Laplace'a wynosi

$$\Delta p_0 = \frac{4\sigma}{d} \quad [1-209]$$

gdzie d — średnica powstającego pęcherzyka, równa średnicy otworka kapilary lub dna sitowego (pęcherzyk później dopiero rośnie do wielkości δ).

To nadciśnienie w stosunku do otaczającej cieczy może być znaczne w przypadku otworów o małej średnicy d .

Gas barbotażowy musi też pokonać ciśnienie statyczne słupa cieczy Δp_s w aparacie

$$\Delta p_s = h\gamma_c \quad [1-210]$$

gdzie h — wysokość słupa cieczy, γ_c — jej ciężar właściwy.

Wreszcie dochodzą jeszcze straty ciśnienia na pokonanie oporów przepływu przez otworki bełkotki (dna dziurkowanego), którego według ogólnych zasad mechaniki płynów można przedstawić następująco:

$$\Delta p_z = \varphi \frac{u^2}{2} \rho \quad [1-211]$$

gdzie u — prędkość liniowa gazu w otworku, a φ — współczynnik charakterystyczny dla danego układu.

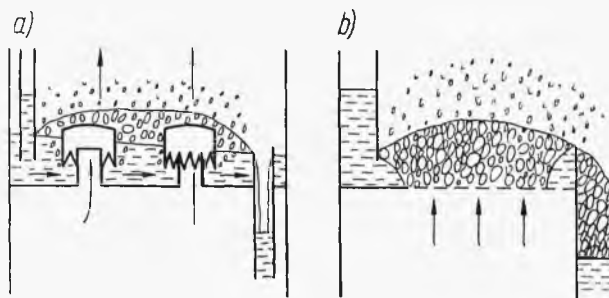
Pełne straty ciśnienia gazu podczas barbotażu wyrażą się stąd następująco:

$$\Delta p_B = \Delta p_0 + \Delta p_s + \Delta p_z = \frac{4\sigma}{d} + h\gamma_c + \varphi \frac{u^2 \rho}{2} \quad [1-212]$$

Wyrażenie to oznacza nadciśnienie gazu wlotowego w stosunku do gazu opuszczającego aparat. Może być ono znacznie wyższe od ciśnienia statycznego Δp_s cieczy, zwłaszcza w przypadku małych otworków w bełkotce.

1.3.6. Hydraulika półek barbotażowych

Półka stanowi typowy przykład urządzenia barbotażowego. Ciecz dostaje się na nią przelewem (rys. 1-35) i płynie w poprzek półki do przelewu na niższą półkę. Gaz dostaje się przez otwory nakryte kapslami (rys. 1-35a). Kapsle mają wycięcia na obwodzie rozdzielające gaz na małe



Rys. 1-35. Hydraulika półki barbotażowej

pęcherzyki. W przypadku półki sitowej (rys. 1-35b) para dostaje się do cieczy przez małe otworki w dnie półki. Siły napięcia powierzchniowego i nadciśnienia gazu zapobiegają spływaniu cieczy przez te otworki.

Faza gazowa ma nadciśnienie pod półką, co wywołuje charakterystyczne obniżenie poziomu cieczy pod kapslami, a stąd wytworzenie pęcherzyków odpowiedniej wielkości.

Znaczną część przestrzeni nad cieczą zajmuje piana, a nad nią krople cieczy porywane przez gaz. Ciecz wykazuje gradient hydrauliczny, tj. spadek jej poziomu w kierunku przepływu.

Prędkość liniowa gazu pozorna, tj. liczona na całą powierzchnię półki, nie może być za wysoka, gdyż wówczas następuje porywanie cieczy i przetrzucanie jej na półkę wyższą (w wielostopniowym aparacie), co znacznie zakłóca proces. Szybki strumień pary wypływający z otworków kapsla lub dna sitowego nadaje kropli dużą energię kinetyczną. Prędkość gazu ulega następnie redukcji, gdyż płynie on dalej całą przestrzenią nad półką. Stąd kropla może opaść z powrotem, jeżeli prędkość pozorna przepływu

gazu jest umiarkowana. Analiza tych wyników doprowadziła do formuły Soudersa (9) dla maksymalnej pozornej prędkości gazu u_m

$$u_m = C \sqrt{\frac{\rho_c - \rho}{\rho}} \quad [1-213]$$

gdzie ρ_c , ρ — gęstości cieczy i gazu. Równanie to można przekształcić do postaci podającej maksymalną prędkość masową gazu G_m (równą $u_m \rho$)

$$G_m = C \sqrt{\rho(\rho_c - \rho)} \quad [1-214]$$

W równaniach tych współczynnik C oznacza funkcję szeregu parametrów

$$C = f\left(H, h_c, h_{wc}, \sigma, \frac{L}{G}, \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}}\right) \quad [1-215]$$

gdzie H — odstęp półek od siebie, h_c — wysokość warstwy cieczy na półce, h_{wc} — odstęp górnej krawędzi szczeliny kapsła (kołpaka) od średniego poziomu cieczy w półce (bez gazu), L/G — stosunek natężenia przepływu cieczy i gazu na półce, σ — napięcie powierzchniowe cieczy. Brak jest ogólnego równania tej funkcji.

Zadowolamy się wartościami numerycznymi lub graficznymi funkcji wyrywkowych podanymi w literaturze (9)

$$C = f\left(H, \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}}\right) \quad [1-216]$$

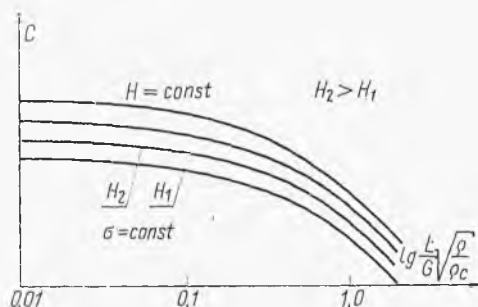
$$C = \varphi(H, h_{wc}) \quad [1-217]$$

$$C = \psi(h_{wc}, H - h_c) \quad [1-218]$$

$$C = \Phi(H, \sigma) \quad [1-219]$$

Charakter pierwszej funkcji (jakościowo) przedstawia rys. 1-36. Szczególnie przydatna jest funkcja druga, dla której wartość podano w tabl. 1-4.

Rys. 1-36. Kryteria prędkości gazu na półce



Wykresy pozostałych można znaleźć w literaturze (9). Dla celów praktycznych przydatne jest proste równanie Kirschbauma (9)

$$U_m = 3,4 d^{-2/3} \sqrt{H \frac{\rho_c}{\rho}} \quad [1-220]$$

gdzie d — oznacza średnicę kapsła w cm (H — cm, U — cm/s).

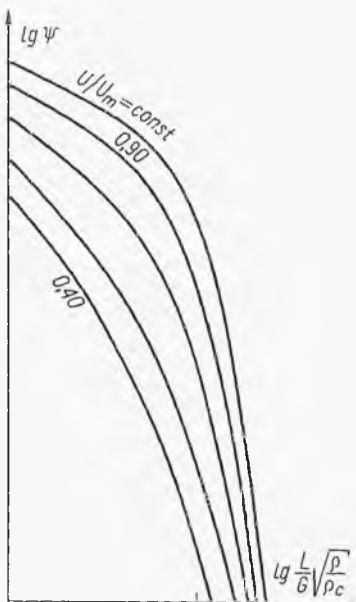
Wartość C funkcji [1—217] dla półek

h_{wc} \ H_{mm}	12,7	25,4	50,8	76,2
152	0,010	—	—	—
305	0,032	0,026	0,020	—
456	0,046	0,043	0,037	0,029
610	0,056	0,052	0,049	0,046
760	0,059	0,056	0,055	0,053
920	0,062	0,059	0,058	0,056

Może nas też interesować stopień porywania cieczy przez gaz ψ przy prędkości $u < u_m$. Można go określić za pomocą natężenia masowego cieczy porwanej e ogólnego natężenia przepływu L . Stwierdzono, że stopień ten daje się przedstawić jako funkcja kilku parametrów

$$\psi = \frac{e}{L+e} = f\left(\frac{u}{u_m}, \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_c}}\right) \quad [1-221]$$

Charakter ogólny tej funkcji przedstawia rys. 1-37. Należy tu rozumieć, że wartości u, u_m odnoszą się do tego samego stosunku: L/G .

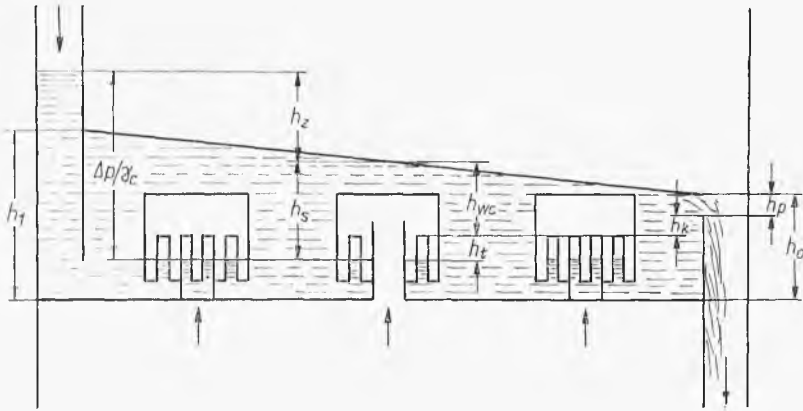


Rys. 1-37. Kryteria porywania cieczy

Na półce występuje gradient hydrauliczny w cieczy, czyli spadek poziomu (rys. 1-38). Jest on spowodowany oporami stworzonymi przez kapsle. Jeżeli gradient ten jest za wysoki, następuje nierównomierny przepływ gazu przez kapsle, a nawet w części kapsli przepływ gazu może być wstrzy-

many, jeżeli ciśnienie statyczne spiętrzonej na nich cieczy przewyższy nadciśnienie gazu na danej półce.

Wielkość tego gradientu można określić z rozważań hydromechanicznych. Oznaczając przez L_2 odległość środków kapsli (w płaszczyźnie normalnej do kierunku przepływu cieczy), przez L_1 — wielkość prześwitu



Rys. 1-38. Gradient hydrauliczny

między tymi kapslami, przez u_2 — prędkość liniową przed rzędem kapsli, a przez u_1 — w tych prześwitach, możemy ułożyć równanie bilansu materiałowego

$$V = u_1 L_1 h_1 = u_2 L_2 h_2 \quad [1-222]$$

gdzie h_2 — wysokość warstwy cieczy przed rzędem kapsli, h_1 w prześwicie, V — natężenie objętościowe przepływu cieczy. Analogicznie też dla tych przekrojów można ułożyć równanie Bernoullego

$$\frac{u_1^2}{2g} + h_1 = \frac{u_2^2}{2g} + h_2 \quad [1-223]$$

Rozwiązanie tego układu równań prowadzi do wyrażenia

$$\frac{V^2}{L_1^2 h_1^2} = \frac{2gc^2}{1 - (L_1/L_2)^2} \Delta_1 h \quad [1-224]$$

gdzie c — współczynnik poprawkowy dla zwężenia strumienia (jak przy zwężce pomiarowej równy ok. 0,6), a $\Delta_1 h$ — różnica ($h_2 - h_1$), czyli spadek poziomu na jednym rzędzie kapsli. Dla większej liczby rzędów kapsli Δn zamiast $\Delta_1 h$ należy dać: $\Delta h / \Delta n$ — gdzie Δh — spadek poziomu dla n kapsli. Stosunek ten można też zastąpić przez pochodną dh/dn , co prowadzi do równania

$$\frac{dh}{dn} = \frac{V^2 [1 - (L_1/L_2)^2]}{L_1^2 2gc^2} \frac{1}{h^2} \quad [1-225]$$

Całkowanie tego równania daje w wyniku

$$h_1^3 - h_0^3 = \left\{ \frac{3[1 - (L_1/L_2)^2]}{2gc^2 L_1^2} \right\} V^2 n = KV^2 n \quad [1-226]$$

gdzie K — wyraz w nawiasie, stały dla danej półki, h_1 — poziom cieczy na wlocie, a h_0 — na wylocie z półki. Dyskusja tego wyrażenia wskazuje, że im większa jest wartość h_0 , tym gradient hydrauliczny ($h_1 - h_0$) będzie mniejszy. Jednakże stworzenie zbyt wysokich wartości h_0 nie jest możliwe ze względu na zbyt duże ciśnienie statyczne cieczy na półce, a stąd duże straty ciśnienia gazu.

Gradient hydrauliczny ($h_1 - h_0$) nie może być zbyt wysoki, bo powoduje nierównomierny rozdział gazu lub nawet wyłączenie części kapsli (niestabilność). Ustalono praktyczne kryterium stabilności

$$h_1 - h_0 < 0,5(h_g + h_t) \quad [1-227]$$

gdzie h_g — wyrażone słupem cieczy opory przepływu gazu przy jego przejściu przez szczeliny kapsla (w elemencie barbotującym), a h_t — wysokość otwarcia szczeliny kołpaka jak przedstawiono na rys. 1-38. Literatura podaje równania czysto empiryczne dla h_g oraz h_t formy

$$h_t = au_s^{2/3} \left(\frac{\varrho}{\varrho_c - \varrho} \right)^{1/3} \quad [1-228a]$$

$$h_g = bu_r^2 \left(\frac{\varrho}{\varrho_c - \varrho} \right) \quad [1-228b]$$

gdzie a , b — stałe dla danej półki, u_s — prędkość liniowa gazu w szczelinie kapsla, u_r — w rurze pod kapslem.

Spadek ciśnienia gazu Δp przy przejściu przez półkę jest sumą oporów jego przepływu h_z oraz ciśnienia statycznego h_s ,

$$\frac{\Delta p}{\gamma_c} = h_z + h_s = h_g + h_t + h_p + h_k + 0,5(h_1 - h_0) \quad [1-229]$$

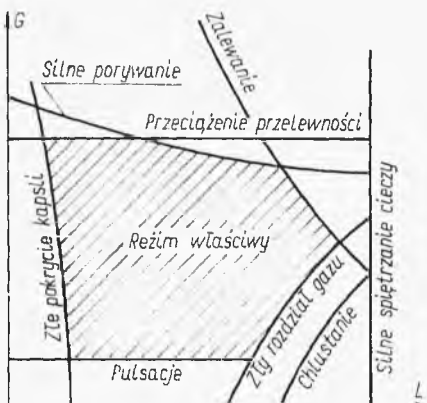
Wartość h_s oznacza różnicę poziomu średniego cieczy nad kapslem (uwzględniającego gradient hydrauliczny) i poziomu cieczy pod kapslem. Dyskusja hydrostatyczna motywuje prawą stronę ostatniego równania: gdzie h_p — różnica poziomów przelewu cieczy i górnej krawędzi szczelin kapsla, a h_k — wysokość spiętrzenia cieczy nad przelewem, określana równaniami empirycznymi.

Literatura (8, 9) podaje szereg czysto praktycznych wzorów umożliwiających obliczenie każdej z tych pozycji (równanie czysto robocze uwzględniające warunki konstrukcji półki).

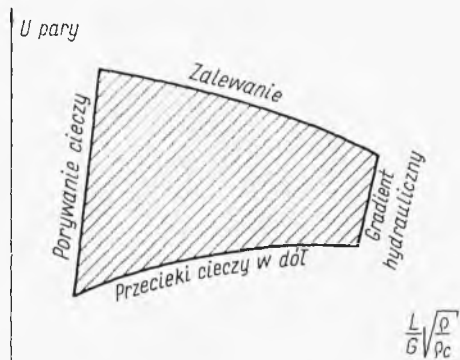
Z omówionych ograniczeń wynika charakterystyka półki kapslowej (rys. 1-39). Wskazuje ona (pole kreskowane), jakie warunki należy wybrać, aby uniknąć zalewania, zbyt dużego gradientu hydraulicznego (złęgo roz-

działu gazu) lub innych niepożądanych zjawisk, a więc np. pulsacji gazu występujących przy zbyt małym jego przepływie i chlustania cieczy.

Analogiczną charakterystykę dla półki sitowej przedstawiono na rys. 1-40. Zakres użyteczny (pole kreskowane) jest ograniczony również zalewaniem (spiętrzeniem cieczy na półce), porywaniem cieczy przez gaz,



Rys. 1-39. Charakterystyka półki kapslowej



Rys. 1-40. Charakterystyka półki sitowej

gradientem hydraulicznym i zjawiskiem przeciekania cieczy przez otworki półki sitowej (przy bardzo małych przepływach gazu).

Należy jednak zaznaczyć, że brak jest obecnie ilościowych uogólnień dla takich charakterystyk.

1.3.7. Atomizacja (rozpylanie) cieczy w gazie

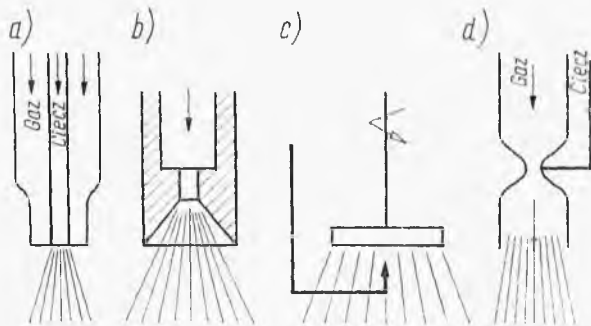
Metodę rozpylania cieczy w gazie stosuje się wtedy, gdy ze względów kinetyczno-dyfuzyjnych zależy nam na intensywnym mieszaniu fazy gazowej przez poruszające się w niej kropelki cieczy.

Rozpylanie lub atomizacja cieczy polega na wytworzeniu cienkich strumyków o bardzo małym przekroju, które działaniem sił napięcia powierzchniowego ulegają rozerwaniu na drobne kropelki. Wytworzenie dużej powierzchni tych kropeł połączone jest z wkładem pracy dla pokonania działania tej siły napięcia przewodniowego.

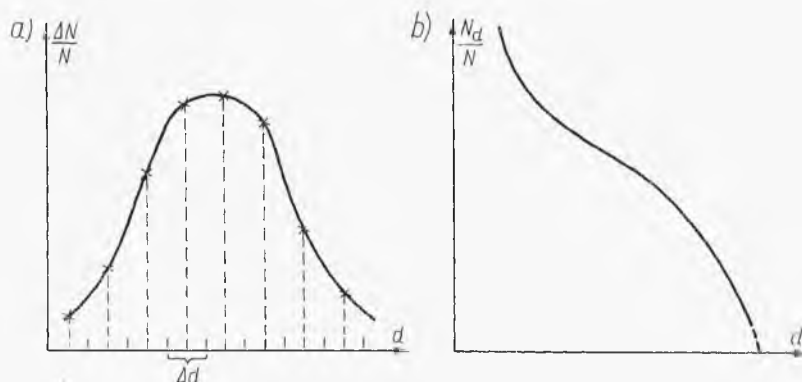
Stosuje się cztery metody atomizacji (rys. 1-41). Pierwsza z nich — dwupłynowa (a), polega na stosowaniu gazu (np. powietrza), który pomaga w wytworzeniu cienkich strumyków cieczy. Druga metoda (b) polega na stosowaniu dyszy ciśnieniowej, gdzie ciecz wypływa z otworka lub szczeliny przybierając postać wachlarza, złożonych z cienkich strumyczków. Trzecia metoda (c) polega na działaniu szybko wirującego talerza, z którego ciecz jest wyrzucana działaniem sił bezwładności, tworząc strumyki dzie-

łącze się następnie na krople. Czwarta metoda (d) polega na wykorzystaniu dyszy Venturiego (zweżenie na rurze). Jeżeli w to miejsce zwężenia na przewodzie, przez który przepływa gaz, doprowadzi się strumień cieczy, wówczas następuje jej rozpylenie, skutkiem dużej prędkości gazu w tym miejscu zwężenia.

Krople w strumieniu nie mają jednakowej wielkości, ale występuje charakterystyczna zależność liczby kropli od ich wielkości, zgodnie z pra-



Rys. 1-41. Metody rozpylania cieczy



Rys. 1-42. Rozkład wielkości kropli w strumieniu

wem statyki. Cały zakres średnic kropli można podzielić na równe odcinki Δd (rys. 1-42a). Ogólna liczba kropli w jednostce masy strumienia niech wynosi N . Dla każdego zaś z przedziałów przypada ich liczba ΔN (o przeciętnej średnicy $d \pm \Delta d/2$). Wyniki doświadczalnego pomiaru ΔN dają krzywą analogiczną do krzywej „różniczkowej” z analizy sitowej. Występuje maksimum liczebności kropli w pewnym zakresie wokół średnicy d_0 . Przebieg takiej krzywej można przedstawić równaniem statycznym tzw. normalnego rozdziału Gaussa

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-u^2}{2}\right) \quad [1-230]$$

gdzie u — oznacza stosunek $(d - d_0)/\sigma$.

Dobrą zgodność z tym równaniem osiąga się zwłaszcza, gdy za zmienną niezależną przyjąć: $\ln d$ (a nie d), a więc gdy na osi odkłada się regularnie zmiany $\ln d$. Wtedy „odchylenie standardowe” jest określone następująco:

$$\sigma^2 = \frac{\sum^n (\ln d_i - \ln d)^2}{n-1} \quad [1-231]$$

Rozdział kropli można też przedstawić w postaci „krzywej całkowej” (rys. 1-42b). Podaje ona liczbę kropli N_d (z ogólnej liczby N) mających średnicę większą od d . Jej przebieg można określić przez całkowanie równania [1-230]

$$\frac{N_d}{N} = 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = 1 - F(u) \quad [1-232]$$

Wartość funkcji $F(u)$ — można znaleźć w tablicach statystycznych.

Dla celów praktycznych dogodnie jest stosować pojęcie średniej zastępczej wielkości kropli d_z takiej, w której stosunek powierzchni do objętości jest taki sam jak w całym strumieniu kropli

$$d_z = \frac{\sum d^3 \Delta N}{\sum d^2 \Delta N} \quad [1-233]$$

Obliczenie d_z jest zatem oparte na znajomości krzywej rozdziału. Stąd powierzchnia właściwa strumienia cieczy (na jednostkę jej objętości) będzie taka jak dla kropli, czyli

$$a = \frac{6}{d_z} \quad [1-234]$$

Duże znaczenie praktyczne mają równania kryterialne określające średnicę zastępczą d_z z własności fizycznych cieczy i warunków rozpylania. Według analizy wymiarowej będzie

$$\frac{d_z}{D} = \Phi\left(\frac{\rho V}{\mu D}, \frac{\rho V^2}{\sigma D^3}, \frac{V}{n D^3}, \frac{V}{V_g} \dots\right) \quad [1-235]$$

gdzie D — średnica dyszy, tarczy wirującej (charakterystyczny wymiar liniowy), ρ , μ , σ — gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy, n — liczba obrotów (tarczy), V , V_g — natężenie objętościowe przepływu cieczy i gazu (przy dyszy dwustrumieniowej). Ułamek $\rho V / \mu D$ jest zmodyfikowaną liczbą Reynoldsa

$$Re = \frac{\rho V}{\mu D} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{D u \rho}{\mu} \right) \quad [1-236]$$

Drugi z ułamków jest liczbą Webera

$$We = \frac{\rho V^2}{\sigma D^3} \quad [1-237]$$

Stąd funkcje można zapisać w postaci

$$\frac{d_z}{D} = \Phi\left(\text{Re}, \text{We}, \frac{V}{nD^3}, \frac{V}{V_g}, \dots\right) \quad [1-238]$$

Z dyszy ciśnieniowej (ze spiralą wewnętrzną) funkcji tej odpowiada równanie typu

$$\frac{d_z}{D} = c \text{Re}^a \text{We}^b \quad [1-239]$$

przy czym wartości: c , a , b zależą od rodzaju dyszy. W literaturze (7) spotyka się zespoły wartości, np. $c = 2,1 \cdot 10^4$, $a = -0,4$, $b = -1,0$ lub też $a = -0,1$, $b = -0,38$, c — zależne od rodzaju dyszy.

Dla dyszy z tarczą wirującą równanie funkcyjne ma postać

$$\frac{d_z}{D} = c \text{Re}^a \text{We}^b \left(\frac{V}{nD^3}\right)^m \quad [1-240]$$

przy czym literatura zaleca wartości: $a = 0,2$, $b = -0,1$, $m = 0,6$, c — zależne od rodzaju dyszy.

Dla dysz rozpylających działaniem prądu powietrza funkcje zasadnicze można przekształcić do postaci

$$\frac{d_z}{D} = \Phi\left(\frac{\sigma}{\rho u^2 D}, \frac{\mu^2}{\sigma \rho D}, \frac{V}{V_g}\right) \quad [1-241]$$

Drugi z ułamków jest stosunkiem liczb (We/Re^2) , w pierwszym zaś u oznacza względną prędkość liniową (pozorną) między gazem i cieczą, a D — wymiar geometryczny charakterystyczny dla dyszy.

Dla określonej dyszy ($D = \text{const}$) funkcje te można przedstawić według literatury (7)

$$d_z = a \left(\frac{\sigma}{u^2 \rho}\right)^{1/2} + b \left(\frac{\mu^2}{\sigma \rho}\right)^{0,45} \left(\frac{V}{V_g}\right)^{3/2} \quad [1-242]$$

przy czym współczynniki a , b zależą od rodzaju dyszy. Jeżeli ustalimy własności cieczy, a jedynie wyznaczać będziemy prędkości przepływu, wówczas aktualne będzie wyrażenie

$$d_z = \frac{A}{u} + B \left(\frac{V}{V_g}\right)^{3/2} \quad [1-243]$$

gdzie A , B — stałe dla danego dyszy i danych: gazu i cieczy. Wyrażenia te są aktualne również dla rozpylaczy z dyszą Venturiego.

Osobnym zagadnieniem jest problem strat ciśnienia w dyszach rozpylających (ciśnieniowych). Straty te można przedstawić równaniem kryterialnym typu

$$\frac{\Delta P D^4}{\rho V^2} = C \operatorname{Re}^m \quad [1-244]$$

gdzie stałe: c , m — zależą od rodzaju dyszy. Literatura (7) podaje przykładowo zespół wartości $c = 0,28$, $m = 0,4$. Znając spadek ciśnienia, można określić stąd zużycie energii w dyszach na jednostkę czasu jako iloczyn: $V \Delta P$.

1.3.8. Zetknięcie gazu ze spływającą warstwą cieczy

Zetknięcie strumienia gazu ze spływającą po pionowej ścianie (kolumny, rurek) cieczą stosuje się w tych przypadkach, gdy zależy nam na jednoczesnym chłodzeniu tej cieczy (odprowadzanie przez tę ścianę np. ciepła absorpcji) lub gdy niedopuszczalne są większe straty ciśnienia fazy gazowej.

Zasadnicze znaczenie (dla rozważania cieplnego lub dyfuzyjnego) ma znajomość grubości warstwy spływającej cieczy. Zależać ona będzie oczywiście od rodzaju ruchu tej cieczy. Stan tego ruchu określa liczba Reynoldsa, operująca zastępczą średnicą strumienia na jednostkę szerokości ściany. Jeżeli grubość warstwy cieczy jest δ , wówczas według zasad hydromechaniki promień hydrauliczny równy przekrojowi strumienia ($\delta \cdot 1$) do zwilżonej długości ściany (jednostka) jest równy δ . Średnica zastępcza zaś D_z jest równa czterem promieniom hydraulicznym 4δ . Stąd liczba Reynoldsa jest tu określona następująco:

$$\operatorname{Re} = \frac{D_z G}{\mu} = \frac{4\delta G}{\mu} = \frac{4I'}{\mu} \quad [1-245]$$

gdzie I' — masowe natężenie przepływu cieczy na jednostkę szerokości ściany (równe δG , gdzie G — prędkość masowa przepływu). Najczęściej występuje ruch laminarny, którego kryterium jest $\operatorname{Re} < 1500$, jednakże przy $\operatorname{Re} > 25$ występuje falowanie powierzchni cieczy spowodowane prędkością względną gazu w stosunku do przesuwanej się cieczy.

Przy ruchu laminarnym elementarna warstewka o grubości: dx podlega naprężeniu stycznemu $d\sigma$, które według równania lepkości w postaci różniczkowej wynosi

$$d\sigma = -\mu d\left(\frac{du}{dx}\right) \quad [1-246]$$

gdzie u — prędkość liniowa spływu tej warstewki. Naprężenie to jest równe stosunkowi ciężaru warstewki ($L dx 1$) γ — do powierzchni tej warstewki ($L 1$), gdzie L — wysokość ścian, a γ — ciężar właściwy cieczy.

A więc równe będzie wartości γdx . Prowadzi to do równania różniczkowego

$$\frac{\gamma}{\mu} = - \frac{d^2 u}{dx^2} \quad [1-247]$$

Całkujemy dwukrotnie to równanie z warunkami $x = 0, u = 0$ dla ścianki oraz $x = \delta, du/dx = 0$ dla — powierzchni cieczy, gdzie wskutek braku naprężeń stycznych stosownie do równania lepkości gradient prędkości musi być zerowy. Otrzymujemy stąd równanie

$$u = \frac{\gamma}{\mu} \left(\delta x - \frac{x^2}{2} \right) \quad [1-248]$$

Daje to rozkład prędkości lokalnej w spływającej warstwie. Całkując to względem x , znajdziemy natężenie objętościowe przepływu V

$$V = \int_0^{\delta} u dx = \frac{\gamma}{\mu} \frac{\delta^3}{3} \quad [1-249]$$

Wynika stąd masowe natężenie przepływu Γ na jednostkę szerokości ściany ($V\rho$) lub ($V\gamma/g$):

$$\Gamma = V\rho = \frac{\gamma}{\mu} \frac{\delta^3}{3} \rho = \frac{\rho^2 \delta^3}{3\mu} \quad [1-250]$$

Stąd otrzymamy wyrażenie na grubość warstewki

$$\delta = \left(\frac{3\mu\Gamma}{\rho^2 g} \right)^{1/3} \quad [1-251]$$

Oznaczając przez d_z — zastępczy wymiar liniowy $(\mu^2/\rho^2 g)^{1/3}$, możemy przekształcić ostatnie równanie

$$\frac{\delta}{d_z} = 0,9085 \cdot \text{Re}^{1/3} \quad [1-252]$$

Jeżeli ściana nie jest pionowa lecz pochyła o kącie φ względem poziomu, wówczas w kierunku spływu działa składowa ($g \sin \varphi$) i stąd wynika wtedy równanie

$$\frac{\delta}{d_z} = 0,9085 \cdot \text{Re}^{1/3} (\sin \varphi)^{1/3} \quad [1-253]$$

Zależności te są aktualne dla przepływu laminarnego, łącznie z falowaniem, a wtedy δ oznacza średnią grubość warstwy cieczy.

W przypadku ruchu burzliwego, a więc powyżej: $Re_k = 1500$, według literatury (7) aktualne jest równanie

$$\frac{\delta}{d_z} = 0,9085 Re^{1/3} \left(\frac{Re}{Re_k} \right)^{1/5} \quad [1-254]$$

Wreszcie istotny jest też problem minimalnego natężenia przepływu I'_m , przy którym ciecz przestaje zraszać ściankę. Brak jest obecnie uogólnień, poza daną z literatury (7)

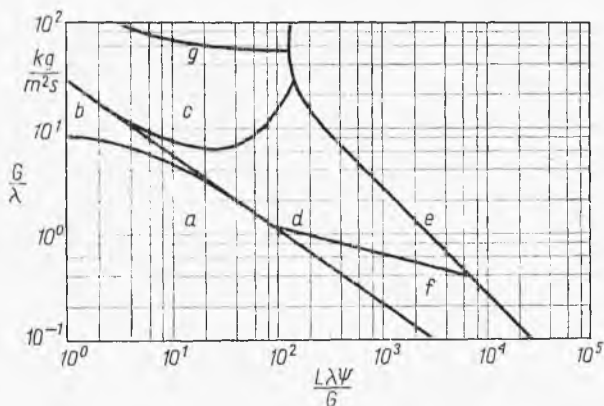
$$\frac{4I'_m}{\mu} = 0,08 \quad [1-255]$$

Wydaje się jednak, że wynikają stąd wartości zbyt niskie.

1.3.9. Współprądowy przepływ cieczy i gazu w rurze

Jeżeli zależy nam na kontrolowanym czasie zetknięcia się cieczy i gazu (np. przy absorpcji, reakcji chemicznej, destylacji) można stosować współprądowy przepływ tych faz w poziomym przewodzie.

Przepływ taki przedstawia dużą różnorodność sytuacji fizycznych. Zależnie od stosunku zawartości gazu i cieczy w strumieniu i od prędkości masowych przyływu gazu G i cieczy L mogą występować różne typy przepływu (rys. 1-43). Może to być ruch uwarstwiony (a), charakteryzu-



Rys. 1-43. Zakresy występowania różnych typów przepływu współprądowego: ciecz-gaz

jący się płaską powierzchnią strumienia cieczy w poziomej rurze. Ruch „falowy” (b) cechuje występowanie fal na tej powierzchni. Przy ruchu „pierścieniowym” (c) ciecz zwilża wewnętrzną ścianę rury, a gaz płynie jej częścią centralną. Ruch „rzutowy” (d) charakteryzuje chlustanie cieczy oddzielnymi porcjami. Przy ruchu „pęcherzykowym” (e) gaz rozdziela się

w części w formie pęcherzyków. Ruch „korkowy” (f) cechuje regularnie płynące odrębne porcje gazu i cieczy tworzące charakterystyczne korki. Wreszcie ruch „pianowy” (g) — polega na wytworzeniu się płynącej w rurze piany.

Zakresy występowania każdego z tych rodzajów ruchu podaje uogólnienie Bakera w postaci zależności funkcjonalnej, przedstawionej na rys. 1-43

$$\frac{G}{\lambda} = f\left(\frac{L\lambda\psi}{G}\right) \quad [1-256]$$

gdzie G i L — prędkości masowe gazu i cieczy, funkcje λ i ψ są definiowane następująco:

$$\lambda = \left(\frac{\varrho_G}{\varrho_P} \frac{\varrho_W}{\varrho_L}\right)^{1/2} \quad [1-257]$$

$$\psi = \frac{\sigma_W}{\sigma_L} \left[\frac{\mu_L}{\mu_W} \left(\frac{\varrho_W}{\varrho_L}\right)^2 \right]^{1/3} \quad [1-258]$$

gdzie ϱ_G , ϱ_L — lepkość gazu i cieczy, ϱ_P , ϱ_W — gęstości powietrza i wody (25°C i 1 ata), σ_W , σ_L — napięcie powierzchniowe wody (25°C) i cieczy, μ_W , μ_L — to lepkości wody (25°C) i danej cieczy.

Charakterystycznym zjawiskiem jest tu poślizg ΔU , czyli różnica prędkości liniowych gazu i cieczy w rurze. Jeżeli pozorna prędkość gazu jest U_g , a ułamek objętości w mieszaninie zajęty przez gaz w rurze jest ε , wówczas

$$\Delta U = \frac{U_g}{\varepsilon} - \frac{U_c}{1-\varepsilon} \quad [1-259]$$

Stwierdzono doświadczalnie zależność (16)

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = 0,60 (\varepsilon \Delta U)^{0,85} \quad [1-260]$$

Przy pomocy obu tych równań, można określać ułamek objętości w rurze ε zajęty przez gaz. Prędkości pozorne U_g i U_c są stosunkami prędkości objętościowych gazu i cieczy do przekroju całej rury.

Opory dla przepływu dwufazowego można określać z uzgodnienia Locchardta-Martinello, przedstawionego na rys. 1-44 dla rozmaitych kombinacji ruchu laminarnego (l) burzliwego (b) w każdej z faz. Podaje ono zależność w postaci

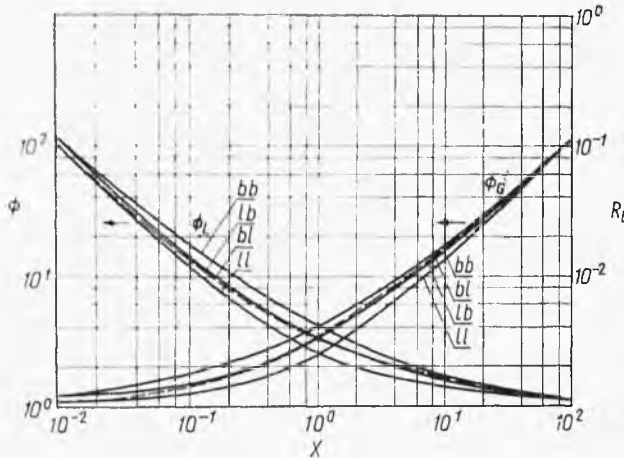
$$\Phi_L = f(X) \quad \Phi_G = (X) \quad [1-261]$$

$$[1-262]$$

gdzie wymienione parametry oznaczają

$$\phi_L = \sqrt{\frac{\Delta P_{L,G}}{\Delta P_L}} \quad \phi_G = \sqrt{\frac{\Delta P_{L,G}}{\Delta P_G}} \quad X = \sqrt{\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}} \quad \begin{array}{l} [1-263] \\ [1-264] \\ [1-265] \end{array}$$

przy czym ΔP_G — straty ciśnienia przy przepływie fazy gazowej, ΔP_L — straty ciśnienia przy przepływie fazy ciekłej przy zmiennych prędkościach



Rys. 1-44. Opory przepływu dwufazowego: bb — burzliwy w gazie i w cieczy, bl — burzliwy w gazie, laminarny w cieczy, lb — laminarny w gazie, burzliwy w cieczy, ll — laminarny w obu fazach

masowych G , L (określane z równania Darcy-Weisbacha dla przepływu jednofazowego w danej rurze poziomej), ΔP_{GL} — szukany spadek ciśnienia mieszaniny dwuskładnikowej.

1.4. Filtracja

1.4.1. Opór filtracyjny

Podczas filtracji przepływ przesączu przez warstwę osadu ma z reguły charakter laminarny. Jest więc aktualne równanie przepuszczalności [1-141]

$$u = K \frac{\Delta P}{\mu L} \quad [1-266]$$

gdzie K — przepuszczalność, L — grubość warstwy filtrującej, a μ — lepkość przesączu. Mnożąc tę wartość przez powierzchnię warstwy filtrującej F otrzymamy szybkości filtracji

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{KF}{\mu L} \Delta P \quad [1-267]$$

gdzie V oznacza objętość przesączu. Dany stosunek (μ/K) określamy mianem oporu właściwego r .

Stąd analogicznie do pojęć elektrotechnicznych opór filtracyjny można przedstawić następująco:

$$R = r \frac{L}{F} \quad [1-268]$$

Na tej zasadzie otrzymamy równanie szybkości filtracji analogicznej pod względem postaci do prawa Ohma

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R} \quad [1-269]$$

Szybkość filtracji jest więc proporcjonalna do spadku ciśnienia w warstwie filtrującej. Według definicji opór właściwy, a więc i całkowity [1-268] jest odwrotnie proporcjonalny do lepkości przesączu. Stąd podwyższenie temperatury procesu (redukcja lepkości) będzie powodować spadek tego oporu, a więc według zależności [1-269] przyspieszy przebieg filtracji.

Opór filtracyjny może być spowodowany warstwą materiału ziarnistego, a również tkaniną filtracyjną (podkładem) utrzymującą tę warstwę. Dla tkaniny tej grubość L jest stała, więc stosownie do równania [1-268] jej opór R da się przedstawić następująco:

$$R_t = t \frac{\mu}{F} \quad [1-270]$$

gdzie t — stała charakterystyczna dla danej tkaniny, określana doświadczalnie przez pomiar szybkości filtracji. Zwykle występują szeregowo 2 opory tkaniny R_t oraz warstwy ziarnistej (osadu) R_0 . Stosownie do równania [1-269] jest wówczas

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P_t}{R_t} = \frac{\Delta P_0}{R_0} \quad [1-271]$$

gdzie ΔP_t i ΔP_0 — spadki ciśnienia w tkaninie i w osadzie. Oznaczając przez ΔP całkowity spadek ciśnienia

$$\Delta P = \Delta P_t + \Delta P_0 \quad [1-272]$$

otrzymamy z poprzedniego równania

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R_0 + R_t} = \frac{\Delta P}{R} \quad [1-273]$$

gdzie R — całkowity opór filtracyjny układu, równy sumie ($R_0 + R_t$) — analogicznie jak dla elektrycznych oporów szeregowych.

1.4.2. Filtracja przy stałej grubości warstwy

Rozcieńczone zawiesiny filtruje się przez warstwę piasku lub porowate masy ceramiczne. Grubość warstwy filtrującej jest stąd stała. W początkowym etapie procesu, gdy porowatość warstwy jest jeszcze znaczna, opór filtracyjny R można przyjąć jako stały. Stąd przy zastosowaniu stałego ciśnienia P , z równania [1-268] wynika czas τ potrzebny do uzyskania objętości V przesączu

$$\tau = \frac{VR}{\Delta P} \quad [1-274]$$

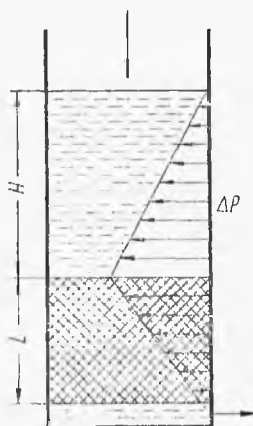
Jeżeli warstwa filtrująca L jest wysoka jak to wskazuje rys. 1-45, wówczas stosownie do równania [1-269] szybkość przepływu przesączu będzie równa

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{(\Delta P + L\gamma)}{R} \quad [1-275]$$

Spadek ciśnienia ΔP zachodzi w warstwie filtrującej, a jest równy ciśnieniu statycznemu słupa cieczy ($H\gamma$).

W przypadku filtru okresowego w czasie różniczkowym $d\tau$ poziom cieczy w filtrze obniża się o dH . Jeżeli powierzchnia zwierciadła cieczy lub

Rys. 1-45. Filtracja okresowa



warstwy filtrującej jest F , wtedy ubytek cieczy w filtrze, czyli objętość przesączu dV , jest $(-F dH)$. Daje to równanie różniczkowe

$$-\frac{FR}{\gamma} \frac{dH}{(H+L)} = d\tau \quad [1-276]$$

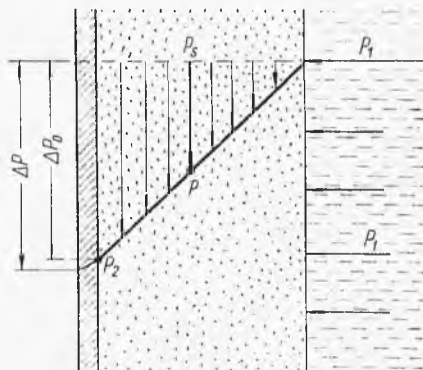
Po scałkowaniu tego równania otrzymamy

$$\tau = \frac{FR}{\gamma} \ln \left(\frac{H+L}{L} \right) \quad [1-277]$$

Zależność ta podaje czas opadania powierzchni cieczy od wartości H do poziomu warstwy filtrującej.

1.4.3. Własności osadu

Najczęściej mamy do czynienia z innym rodzajem procesu filtracji, gdy warstwą filtrującą jest własny osad, a tkanina filtracyjna odgrywa tylko rolę mechanicznego podkładu. W miarę postępu procesu grubość warstwy osadu, a więc i opór filtracyjny R rosną. Ciśnienie cieczy w miarę przepływu przez osad spada od wartości P_1 do P_2 (rys. 1-46). Jednakże



Rys. 1-46. Ciśnienie w osadzie

ostatecznie na tkaninę (lub ramę, na której jest nałożona tkanina) musi działać parcie odpowiadające ciśnieniu P_1 występującemu w cieczy nad powierzchnią osadu. Stąd wniosek, że w miarę spadku ciśnienia cieczy ubytek ten jest przyjęty przez strukturę zbudowaną z ziarn osadu. W przekroju, gdzie ciśnienie cieczy spada do P , na ziarna osadu działa ciśnienie lub „zgniot”

$$p = P_1 - P \quad [1-278]$$

Największy zgniot osadu ma miejsce tuż na powierzchni tkaniny filtrującej, a na powierzchni osadu od strony cieczy surowej spada on do zera, gdyż tam ma miejsce właściwie sedymentacja.

Pod wpływem „zgniotu” p osad przybiera określoną porowatość. Przy tkaninie będzie bardziej zbity, a na powierzchni bardziej luźny (więcej porowaty). Przepuszczalność osadu może być przedstawiona jako funkcja „zgniotu”

$$K = \frac{b}{p^s} \quad [1-279]$$

gdzie b i s — stałe dla danego materiału.

Wykładnik $s \geq 0$ jest współczynnikiem ściśliwości osadu. W przypadku granicznym $s = 0$, mamy osad nieściśliwy, który ma jednakową porowatość na całej swej grubości.

1.4.4. Opór osadu ściśliwego

Stosownie do definicji oporu właściwego (μ/K) oraz wyrażenia [1-279] opór właściwy osadu ściśliwego można przedstawić następująco:

$$r = \frac{\mu}{b} p^s \quad [1-280]$$

Stąd dla różniczkowej warstwy osadu o grubości dL i powierzchni F opór filtracyjny

$$dR = r \frac{dL}{F} = \frac{\mu p^s}{bF} dL \quad [1-281]$$

Szybkość filtracji przez tę warstwę różniczkową jest taka sama jak i przez całą grubość osadu

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dP}{dR} = \frac{\Delta P_0}{R_0} \quad [1-282]$$

gdzie ΔP_0 — spadek ciśnienia w osadzie, R_0 — opór całej warstwy osadu. Z zależności [1-278] wynika, że spadek ciśnienia cieczy w osadzie dP jest równy wartości zgniotu w osadzie — dp . Po uwzględnieniu tego w ostatnim równaniu i wyzyskaniu zależności [1-281] otrzymamy równanie różniczkowe

$$\frac{-Fb dp}{\mu p^s} = \frac{\Delta P_0}{R_0} dL \quad [1-283]$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach ($L = 0, p = \Delta P_0$) na powierzchni osadu od strony tkaniny oraz w granicach ($L, p = 0$) na powierzchni osadu od strony cieczy znajdziemy całkowity opór osadu

$$R_0 = \frac{(1-s)}{b} \mu \Delta P_0^s \frac{L}{F} \quad [1-284]$$

Opór R_0 wzrasta zatem ze zwiększeniem się grubości warstwy osadu.

1.4.5. Równanie szybkości filtracji przy zmiennej grubości osadu

Jeżeli powierzchnia filtrująca jest F , objętość osadu wynosi (FL), a przy jego średniej porowatości ε masa ciała stałego w osadzie

$$W = LF(1-\varepsilon)\rho_s \quad [1-285]$$

gdzie ρ_s — gęstość ciała stałego.

Masa tego ciała jest związana z objętością przesączu V

$$W = wV \quad [1-286]$$

W przypadku niezbyt stężonej zawiesiny surowej w jest równe jej stężeniu. Dla bardziej stężonych zawiesin zależność ta byłaby bardziej

skomplikowana, gdyż wówczas ilość cieczy, jaka zostaje w mokrym osadzie, byłaby stosunkowo pokaźna. Jednakże takich stężonych zawiesin zwykle się nie filtruje, lecz odwirowuje.

Uwzględniając wyrażenia [1-285] i [1-286] w równaniu [1-284], otrzymamy

$$R_0 = \left[\frac{(1-s)}{b(1-\varepsilon)\rho_s} \right] \mu \Delta P_0^s w \frac{V}{F^2} \quad [1-287]$$

Dla osadu o grubości znacznie większej od grubości tkaniny filtracyjnej, co (pomijając krótki moment początkowy) ma z reguły miejsce, w przybliżeniu można zastąpić ΔP_0 przez pełny spadek ciśnienia ΔP (w osadzie i tkaninie). Oznaczając stałe wyrażenie w nawiasie przez a , otrzymamy opór osadu jako funkcję objętości uzyskanego przesączu

$$R_0 = a \mu \Delta P^s w \frac{V}{F^2} \quad [1-288]$$

Opór tkaniny filtracyjnej R_t dawało wyrażenie [1-270]. Uwzględniając tak przedstawione wartości R_0 i R_t w równaniu szybkości filtracji [1-273], otrzymamy

$$\frac{dV}{F d\tau} = \frac{\Delta P}{\mu \left(a w \Delta P^s \frac{V}{F} + t \right)} \quad [1-289]$$

Jest to ogólne równanie różniczkowe szybkości filtracji z jednostki powierzchni filtracyjnej w zależności od stosowanego ciśnienia filtracyjnego ΔP i od objętości przesączu uzyskanej do danego momentu.

1.4.6. Filtracja pod stałym ciśnieniem

Stałe ciśnienie może być otrzymane za pomocą pompy o odpowiedniej charakterystyce lub przez zastosowanie zbiornika ciśnieniowego dla zawiesiny surowej (ustawionego na odpowiedniej wysokości). Dla tego przypadku wobec $\Delta P = \text{const}$ można łatwo zcałkować ostatnie równanie, otrzymując

$$\frac{\tau}{V/F} = \frac{a w \mu}{2 \Delta P^{1-s}} \left(\frac{V}{F} \right) + \frac{\mu t}{\Delta P} \quad [1-290]$$

Oznaczamy mianem „stałych filtracyjnych” następujące wyrażenia:

$$K = \frac{2 \Delta P^{1-s} F^2}{a w \mu} \quad [1-291]$$

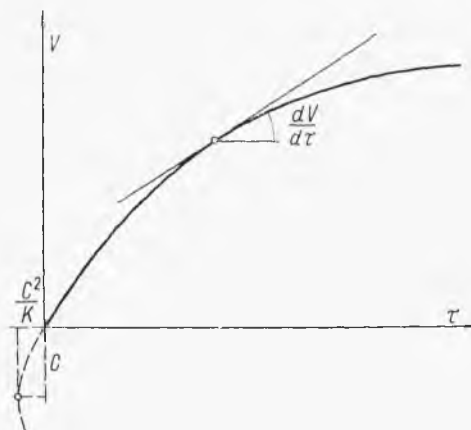
$$C = \frac{t F}{a \Delta P^s w} \quad [1-292]$$

Uwzględniając je w wyrażeniu [1-290], otrzymamy ogólne równanie filtracji pod stałym ciśnieniem

$$V^2 + 2VC = K\tau \quad [1-293]$$

Równanie to podaje zależność objętości uzyskanego przesączu V od czasu τ podczas filtracji pod stałym ciśnieniem. Odpowiada mu na wykresie (V, τ) parabola (rys. 1-47). Jej wierzchołek o współrzędnych $(-C^2/K, C)$

Rys. 1-47. Filtracja pod stałym ciśnieniem



leży poza początkami układu. Nachylenie stycznej do tej krzywej daje szybkość chwilową filtracji ($dV/d\tau$). Można ją łatwo obliczyć przez różniczkowanie równania [1-293] lub przez uwzględnienie stałych [1-291] i [1-292] w ogólnym równaniu szybkości filtracji [1-289]

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{2(V+C)} \quad [1-294]$$

Równanie to wskazuje, że w miarę wzrostu objętości przesączu V maleje prędkość filtracji. W momencie początkowym ($V = 0$) prędkość filtracji ma wartość maksymalną ($K/2C$) uwarunkowaną tylko oporem tkaniny filtracyjnej.

Wartości stałych K i C określa się na filtrze o określonej powierzchni filtracyjnej F . Przy zmianie powierzchni filtracyjnej na wielkość F_1 (i zachowaniu innych parametrów), wynikną inne wartości stałych stosownie do definicji [1-291] i [1-292]

$$K_1 = K \left(\frac{F_1}{F} \right)^2 \quad [1-295]$$

$$C_1 = C \left(\frac{F_1}{F} \right) \quad [1-296]$$

Jeżeli zmianie ulegnie ciśnienie do wartości ΔP_1 , wówczas nowe stałe filtracyjne wynoszą

$$K_1 = K \left(\frac{\Delta P_1}{\Delta P} \right)^{1-s} \quad [1-297]$$

$$C_1 = C \left(\frac{\Delta P_1}{\Delta P} \right)^s \quad [1-298]$$

Stąd też pomiar filtracji pod kilku ciśnieniami pozwala określić współczynniki ściśliwości s .

Wreszcie, jeżeli zmienia się temperatura procesu, wtedy lepkość przesączu wyniesie μ_1 , a stąd nowa stała filtracyjna

$$K_1 = K \left(\frac{\mu}{\mu_1} \right) \quad [1-299]$$

Druga „stała” filtracyjna jako niezależna od lepkości pozostanie stała mimo zmiany temperatury procesu.

1.4.7. Filtracja ze stałą szybkością

Stosując pompę o odpowiedniej charakterystyce, można utrzymać stałą szybkość filtracji (V/τ). W miarę narastania osadu, a więc wzrostu oporu filtracyjnego, stosownie do równania [1-269] ciśnienie ΔP musi rosnąć.

Zależność ciśnienia ΔP od czasu można otrzymać z równania szybkości [1-289], przy założeniu, że $dV/d\tau$ jest równe (V/τ)

$$\Delta P = \frac{w\mu a \Delta P^s}{F^2} \left(\frac{V}{\tau} \right)^2 \tau + \frac{t\mu}{F} \left(\frac{V}{\tau} \right) \quad [1-300]$$

W równaniu tym stosownie do założenia stosunek (V/τ) wyraża wielkość stałą. Równanie to wskazuje, jak zmieniać się musi ciśnienie w miarę upływu czasu, aby zachować stałą szybkość filtracji.

W szczególnym przypadku osadu nieściśliwego ($s = 0$), uzyskuje się wzrost ΔP proporcjonalny do czasu.

1.4.8. Filtracja dwustopniowa

Podczas filtracji pod stałym ciśnieniem szybkość jej na początku jest bardzo duża wskutek braku osadu na tkaninie. Może to spowodować utrudnienia tworzenia się osadu (mętny przesącz). W przypadku zaś osadu niejednorodnego małe ziarna mogą zatkać pory między ziarnami dużymi, tworząc osad bardzo nieprzepuszczalny, co szybko hamuje proces.

Aby uniknąć tych ujemnych skutków, stosuje się proces dwustopniowy, początkowo prowadzi się filtrację ze stałą umiarkowaną szybkością,

której, jak wiemy, towarzyszy wzrost ciśnienia. Gdy ciśnienie to osiągnie wartość pożądaną, proces jest prowadzony pod stałym ciśnieniem.

Przebieg takiego procesu przedstawiono na rys. 1-48. W ostatnim momencie pierwszego okresu szybkość (V/τ) jest równa szybkości początkowego momentu okresu drugiego. Stosownie do równania [1-294] otrzymamy

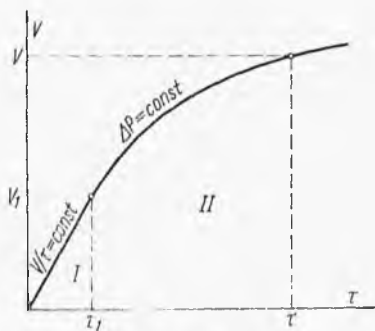
$$\left(\frac{V}{\tau}\right)_1 = \frac{K}{2(V_1 + C)} \quad [1-301]$$

Znając stałe KC dla wybranego ciśnienia procesowego ΔP oraz prędkości I okresu $(V/\tau)_1$, możemy znaleźć objętość przesączu V_1 , otrzymanego w pierwszym okresie. Na zasadzie zaś zależności

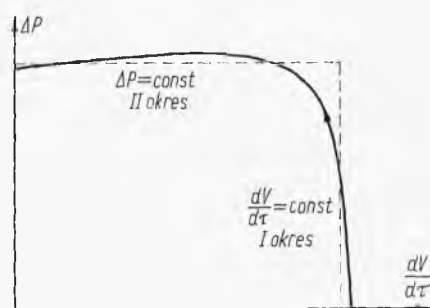
$$\left(\frac{V}{\tau}\right)_1 = \frac{V_1}{\tau_1} \quad [1-302]$$

znajdziemy czas trwania I okresu τ_1 .

Równanie [1-293] nie może być stosowane dla II okresu, gdyż było ono wyprowadzone przez scałkowanie równania [1-299] od stanu początkowego ($\tau = 0, V = 0$).



Rys. 1-48. Filtracja dwustopniowa



Rys. 1-49. Wykorzystanie charakterystyki pompy dla procesu filtracji dwustopniowej

Obecnie jednak stan początkowy jest charakteryzowany parametrami (τ_1, V_1) . Całkując od tej granicy równanie prędkości, otrzymamy

$$\int_{V_1}^V (V + C) dV = \frac{K}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau \quad [1-303]$$

Stąd otrzymamy równanie dla II okresu

$$(V^2 - V_1^2) + 2C(V - V_1) = K(\tau - \tau_1) \quad [1-304]$$

Zwykle dwustopniowość filtracji osiąga się przez zastosowanie pompy o odpowiedniej charakterystyce (rys. 1-49). W przybliżeniu krzywą cha-

rakterystyki można zastąpić dwiema prostymi $\Delta P = \text{const}$ i $dV/d\tau = \text{const}$. Początkowo pompa pracuje, dając niewielkie ciśnienie, ale stałą wydajność, a następnie ciśnienie wzrasta, ustala się, mimo spadku prędkości filtracji. Wykorzystując wartości numeryczne takiej charakterystyki w równaniu różniczkowym szybkości filtracji można uzyskać dokładne rozwiązanie tak „programowanego” procesu.

1.4.9. Przemycanie osadu

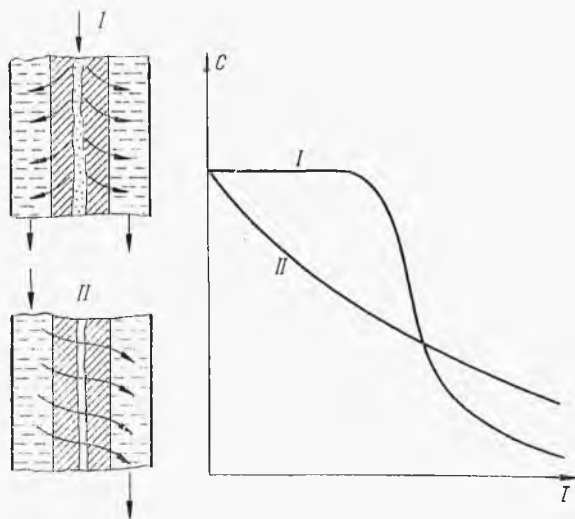
Po filtracji osad jest przemycany dla usunięcia z osadu resztek przesączu. Ponieważ grubość warstwy osadu jest tam stała, więc również stała jest szybkość przemycania. Gdyby ciecz myjąca miała taką samą lepkość jak przesącz, szybkość mycia byłaby równa szybkości ostatniego momentu filtracji, co określa równanie [1-294].

Wobec innej na ogół lepkości μ_m cieczy myjącej niż przesączu μ należy zmodyfikować stałą K . Stosownie do równania [1-299] i w oparciu o równanie [1-294] szybkość mycia wyniesie

$$\left(\frac{dV}{d\tau}\right)_m = \left(\frac{dV}{d\tau}\right)_f \frac{\mu}{\mu_m} \quad [1-305]$$

gdzie $(dV/d\tau)_f$ — prędkość ostatniego momentu filtracji.

Ostatnie wyrażenie oparte jest na założeniu, że bieg cieczy myjącej jest ten sam jak przesączu (krzywa I rys. 1-50).



Rys. 1-50. Różne sposoby mycia

W przypadku prasy ramowej ciecz wchodzi do danej „ramy pustej”, rozdziela się na 2 strumienie, tworząc osad na obu tkaninach filtracyjnych pokrywających tę ramę. Ten sam bieg nadaje się też cieczy myjącej.

Można jednak myć osad inaczej (krzywa II rys. 1-50) skierowując ciecz myjącą w poprzek obu warstw osadu w ramię (dopływ cieczy myjącej przez co drugą ramę „pełną”). Wówczas grubość osadu przy myciu jest dwa razy większa niż przy filtracji, a powierzchnia filtracji jest przy myciu dwa razy mniejsza. Stąd stosownie do wyrażenia [1-268] opór filtracyjny przy myciu będzie 4 razy większy niż w ostatnim momencie filtracji, a więc szybkość mycia będzie tu 4 razy mniejsza niż przy poprzednim sposobie

$$\left(\frac{dV}{d\tau}\right)_m = \frac{1}{4} \left(\frac{dV}{d\tau}\right)_f \frac{\mu}{\mu_m} \quad [1-306]$$

Podczas mycia sposobem pierwszym ciecz myjąca wytłacza z kanału resztki przesączu (bo płynie tą samą drogą). Dzięki temu początkowe stężenie przesączu w popłuczynach jest wysokie, co pozwala dołączyć część popłuczyn do przesączu otrzymanego podczas filtracji. Sposób ten będzie aktualny wówczas, gdy cennym produktem jest przesącz, a nie osad. Natomiast w drugim sposobie mycia (II) ciecz myjąca niszczy strukturę osadu. Osad zostaje przez to lepiej wymyty, ale stężenie w popłuczynach od razu maleje. Sposób ten będzie aktualny wówczas, gdy cennym produktem jest osad, który należy dobrze wymyć.

1.4.10. Wydajność cyklu filtracyjnego

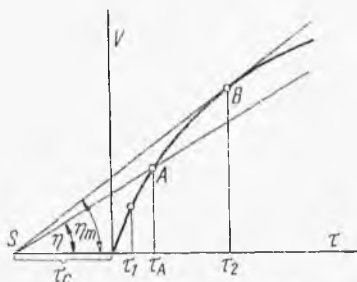
Aparaty filtracyjne pracują najczęściej okresowo. Po pewnym czasie filtracji ma miejsce okres przestoju τ_0 , niezbędny dla przemycia osadu, usunięcia go i przygotowania aparatu do nowego cyklu. W ciągu cyklu otrzymuje się objętość V przesączu. Stąd wydajność na przeciętną jednostkę czasu pracy aparatu wynosi

$$\eta = \frac{V}{\tau + \tau_0} \quad [1-307]$$

Czas przestoju jest zwykle stały, a więc wydajność aparatu na jednostkę czasu zależy od okresu czynnej pracy τ . Powstaje pytanie, jak dobrać optymalny czas czynny, aby otrzymać maksimum wydajności. Jest to problem ogólny dotyczący wszelkich aparatów pracujących okresowo, posiadających w cyklu okres pracy efektywnej i okres przestoju.

Problem taki najłatwiej można rozwiązać graficznie (rys. 1-51). Musimy dysponować krzywą zależności objętości przesączu V , od czasu τ (proces jedno- lub dwustopniowy). Odkładamy punkt S na osi τ w odległości τ_0 . Jeżeli punkt A oznacza stan końcowy procesu, wówczas nachylenie promienia SA oznacza średnią wydajność procesu. Rzut bowiem tego promienia na oś τ jest równy sumie $(\tau + \tau_0)$, a na drugą oś — objętości przesączu V . Stąd stosownie do definicji [1-307] nachylenie promienia SA jest równe η . Dla innych stanów końcowych otrzymamy inne wydajności. Im większe nachylenie promienia, tym większa jest ta wydajność. Największa wydaj-

ność odpowiada stycznej z punktu S do krzywej, czyli promieniowi SB . Punkt styczności daje optymalny czas trwania procesu. Dla czasu krótszego otrzymamy mniejszą wydajność wskutek wpływu względnie długiego wtedy przestoju τ_0 . Przy zbyt długim zaś czasie procesu wydajność ta bę-



Rys. 1-51. Optymalny czas filtracji

dzie niska wskutek małej szybkości ($dV/d\tau$) filtracji w końcu tego długo trwającego procesu.

Ławo też stwierdzić, że maksymalna wydajność η jest równa szybkości ostatniego momentu filtracji prowadzonej przez okres optymalny, a więc

$$\eta = \frac{V}{\tau_0 + \tau} = \frac{K}{2(V + C)} \quad [1-308]$$

Rozwiązując to równanie z równaniem filtracyjnym [1-304], można też analitycznie określić optymalny czas filtracji. W ten sposób można np. wykazać, że przy $C = 0$ (znikomy opór tkaniny filtracyjnej) optymalny czas trwania filtracji dwustopniowej jest równy sumie $(\tau_0 + \tau_1)$, czyli że czas trwania drugiego okresu τ_2 powinien być równy czasowi przestoju τ_0 .

1.4.11. Środki pomocnicze przy filtracji

W przypadku bardzo ściśliwych osadów następuje szybkie tworzenie się osadu o małej porowatości, a więc o niskiej przepuszczalności. Stąd prędkość filtracji w tym przypadku gwałtownie maleje, co redukuje wydajność cyklu. Aby temu przeciwdziałać, do zawiesiny surowej dodaje się tzw. „pomocy filtracyjnej”, np. ziemi okrzemkowej. Tworzy się wówczas w osadzie rodzaj twardego nieściśliwego szkieletu, co zapobiega zgniataniu osadu, przez co powoduje wzrost wydajności filtracji.

Podczas filtracji zawiesiny o wysokiej lepkości, np. oleju, można podwyższyć wydajność filtracji przez dodanie do tej zawiesiny pewnej ilości rozpuszczalnika obniżającego lepkość. Zakłada się, że obecność tego rozpuszczalnika w przesączu jest dopuszczalna. Objętość przesączu (roztworu) będzie większa od objętości cieczy surowej. Występuje optimum stężenia rozpuszczalnika gwarantujące największą wydajność filtracji liczoną na

właściwy przesącz, co jest wynikiem przeciwdziałania zmian lepkości i objętości roztworu.

Równanie [1-290] można przekształcić do postaci

$$\frac{V}{\tau} = \left[\frac{2\Delta PF}{2t + a\Delta P^s \frac{W}{F}} \right] \frac{1}{\mu} \quad [1-309]$$

Równanie to podaje wydajność średnią filtracji dla cyklu, w którym w czasie τ otrzymano objętość V przesączu. Ale jeżeli przesącz jest roztworem olejowym przesączu właściwego, w którym zawartość oleju wyraża ułamek objętościowy X , wówczas objętość przesączu właściwego uzyskanego w tym cyklu wynosi

$$V_c = V(1 - X) \quad [1-310]$$

Lepkość roztworu olejowego jest też zależna od zawartości X , przy czym zależność tę można przedstawić równaniem

$$\mu = \beta X^n \quad [1-311]$$

Wprowadzając dwie ostatnie zależności od wyrażenia wydajności cyklu, otrzymamy wydajność przesączu właściwego

$$\frac{V_c}{\tau} = \left[\frac{2\Delta PF}{\beta \left(2t + a\Delta P^s \frac{W}{F} \right)} \right] \frac{1 - X}{X^n} \quad [1-312]$$

Różniczkując to wyrażenie względem X i przyrównując znaną pochodną $d(V_c/\tau)/dX$ do zera, po rozwiązaniu znajdziemy optymalny skład roztworu olejowego X_0 gwarantujący maksymalną wydajność przesączu właściwego

$$X_0 = \frac{n}{n-1} \quad [1-313]$$

1.4.12. Filtracja ciągła

Ciągłość procesu można uzyskać przez połączenie szeregu elementów pracujących okresowo w baterie. Typowym przykładem jest filtr obrotowy złożony z elementów w postaci wycinków kołowych walca. Tkanina filtracyjna stanowi powierzchnię tworzącą tego walca. Dzięki obrotowi walca zanurzonego częściowo w zbiorniku z surówką każdy segment jest przez pewien czas zanurzony w cieczy. Przez zastosowanie ssania następuje filtracja, potem ma miejsce przemywanie osadu przez natrysk wodny, odessanie popłuczyn, a następnie suszenie osadu i jego spulchnienie przez działanie powietrza sprężonego od wewnątrz, a wreszcie mechaniczne zdrapanie osadu.

Znając kąt zanurzenia bębna w cieczy oraz liczbę obrotów w jednostce czasu, można określić czas τ_1 przebywania każdego segmentu w cieczy. Taki sam skutek jak jednego obrotu filtru byłby osiągnięty wówczas, gdyby wszystkie segmenty o łącznej powierzchni F jednocześnie filtrowały pod stałym ciśnieniem przez czas τ_1 . Opór tkaniny filtracyjnej można zwykle pominąć. Natomiast trzeba uwzględnić fakt, że osad nie zostaje całkowicie zdrapany, ale pozostającej na filtrze cienkiej warstwie tego osadu odpowiadałaby objętość przesączu V_0 . Stąd równanie tej filtracji pod stałym ciśnieniem będzie miało następującą postać:

$$V_1^2 - V_0^2 = K\tau_1 \quad [1-314]$$

gdzie V_1 — objętość fikcyjna, a $(V_1 - V_0)$ — rzeczywista objętość przesączu na jeden obrót bębna.

Wartości stałych (V_0 i K) mogą być określone doświadczalnie przez pomiar objętości $(V_1 - V_0)$ przesączu otrzymanego na jeden obrót bębna przy różnych prędkościach obrotów.

Czas τ_1 jest związany liczbą obrotów bębna na jednostkę czasu n oraz kątem zanurzenia bębna w cieczy α

$$\tau_1 = \frac{1}{n} \left(\frac{\alpha}{360} \right) \quad [1-315]$$

Stosownie do definicji stałej filtracyjnej K (równanie [1-291]) można ją przedstawić następująco:

$$K = A\Delta P^{1-s} \quad [1-316]$$

Stałe A i s mogą być określone doświadczalnie przez pomiar objętości przesączu z jednego obrotu bębna przy stosowaniu różnych ciśnień ΔP .

Ponieważ różnica $(V_1 - V_0)$ oznacza objętość przesączu na jeden obrót bębna, więc iloczyn $(V_1 - V_0)n$ będzie równy wydajności q przesączu na jednostkę czasu. Uwzględniając trzy ostatnie równania, możemy ją wyrazić następująco:

$$q = (V_1 - V_0)n = n \left[\sqrt{\frac{A\Delta P^{1-s}}{n} \left(\frac{\alpha}{360} \right) + V_0^2} - V_0 \right] \quad [1-317]$$

Stąd określa się zależność wydajności filtra obrotowego od liczby obrotów n , ciśnienia ΔP i kąta zanurzenia α .

1.4.13. Filtracja gazowa

Filtracja gazowa ma na celu odpylenie gazu metodą przepływu przez tkaninę (warstwa włóknista). Pylinki osiadają na włóknach tkaniny pod działaniem sił bezwładności oraz sił dyfuzji spowodowanej ruchami Browna.

Jeżeli strumień gazu napotyka włókno (z tkaniny) o średnicy d , ustawione prostopadle, zostają wylapane pyłinki na szerokości strumienia $b < d$, przy czym

$$b = \eta d \quad [1-318]$$

gdzie η — sprawność wylapywania przez jedno włókno. Określenie tej wielkości stanowi osobny problem z zakresu mechaniki aerozoli.

W warstwie materiału o grubości różniczkowej dh , kształtu kwadratu o krawędziach jednostkowych i porowatości ε , objętość zajęta przez włókno wynosi $(1-\varepsilon) dh$ — objętość jednego włókna równoległego do krawędzi wynosi $\pi d^2/4$, skąd wynika liczba włókien w rozpatrywanej warstwie różniczkowej

$$dN = \frac{4(1-\varepsilon) dh}{\pi d^2} \quad [1-319]$$

Oznaczając przez W natężenie przepływu pyłu, można przyjąć, że ubytek względny pyłu ($-dW/W$) będzie równy iloczynowi liczby włókien i ich sprawności ($dN\eta$)

$$-\frac{dW}{W} = \eta dN = \frac{4\eta(1-\varepsilon)}{\pi d^2} dh \quad [1-320]$$

Całkując to wyrażenie w granicach natężenia pyłu na wlocie W_1 i na wylocie W_2 , otrzymamy

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{4\eta(1-\varepsilon)}{\pi d^2} h \quad [1-321]$$

Stąd można obliczyć sprawność filtru, czyli ułamek pyłu w nim zatrzymany

$$E = \frac{W_1 - W_2}{W_1} = 1 - \exp \left[- \frac{4\eta(1-\varepsilon)h}{\pi d^2} \right] \quad [1-322]$$

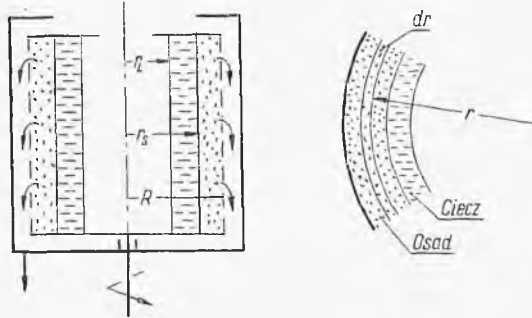
Równanie to jest aktualne tylko dla ruchu laminarnego, gdy każde włókno ma ten sam profil aerodynamiczny. Przedstawia ono zależność sprawności od ważniejszych parametrów (h , t , d , η). Ma jednak charakter przybliżony, ponieważ sprawność włókna η zależy też od porowatości tkaniny, a więc zmienia się w miarę zapełniania tych porów.

1.4.14. Filtracja w wirówce

Duża siła bezwładności wytworzona w wirówce może być przydatna do odfiltrowania cieczy ze stężonych zawiesin. W tych bowiem przypadkach zwykła filtracja jest na ogół nieopłacalna, bowiem skutek zbyt szybkiego zapełniania aparatu osadem zbyt częste byłyby przestoje i za wielką część cieczy pozostałaby w osadzie.

Ciśnienie wytworzone w płynie działaniem siły bezwładności można obliczyć, rozpatrując różniczkową masę cieczy dm w postaci pierścienia o grubości dr , promieniu r i prędkości obwodowej u (rys. 1-52). Na tę różniczkową masę działa siła bezwładności dS

$$dS = \frac{dm u^2}{r} \quad [1-323]$$



Rys. 1-52. Filtracja w wirówce

Masa tego pierścienia różniczkowego wynosi

$$dm = \rho F dr \quad [1-324]$$

gdzie F — powierzchnia tworząca tego walca pierścieniowego.

Uwzględniając wartość $(2\pi r n)$ dla prędkości obwodowej, możemy obliczyć stosunek (dS/F) , czyli różniczkę ciśnienia cieczy

$$\frac{dS}{F} = dP = \rho (2\pi n)^2 r dr \quad [1-325]$$

Całkując to wyrażenie w granicach zasięgu cieczy w wirówce od r_L do R (rys. 1-52), otrzymamy stąd całkowite ciśnienie ΔP , pod którym przebiega proces filtracji

$$\Delta P = 2(\pi n)^2 \cdot \rho (R^2 - r_L^2) \quad [1-326]$$

Przesącz przepływa przez różniczkowy pierścień osadu o grubości dr (rys. 1-52) z prędkością pozorną U_r (w kierunku promienia). Stosownie do wyrażenia znanego poprzednio dla przepuszczalności

$$U_r = \frac{K}{\mu} \frac{dP}{dr} \quad [1-327]$$

Powierzchnię tworzącą F rozpatrywanej warstwy osadu wyraża się iloczynem

$$F = 2\pi r h \quad [1-328]$$

gdzie h — wysokość wewnętrzna bębna wirówki.

Stąd natężenie objętościowe przepływu V przesącza przez osad

$$V = u_r F = u_r 2\pi r h \quad [1-329]$$

Uwzględniając wyrażenie [1-327], otrzymamy stąd równanie różniczkowe

$$dP = \frac{V\mu}{2\pi h K} \frac{dr}{r} \quad [1-330]$$

Całkując je w granicach grubości osadu od r_s do R , znajdziemy spadek ciśnienia cieczy w tym osadzie

$$\Delta P = \frac{V\mu}{2\pi h K} \ln\left(\frac{R}{r_s}\right) \quad [1-331]$$

Ale wartość ciśnienia filtracyjnego ΔP wyrażało równanie [1-326], po uwzględnieniu czego otrzymamy natężenie objętościowe V filtracji

$$V = \left(\frac{4\pi^3 h}{\mu}\right) K n^2 \frac{R^2 - r_L^2}{\ln(R/r_s)} \quad [1-332]$$

Natężenie to jest zatem zależne od stopnia zapełnienia wirówki mierzonej stosunkiem (r_L/R). Równanie to jest aktualne, gdy $r_L < r_s$, czyli gdy osad jest pokryty cieczą. Jeżeli natomiast jest $r_L \geq r_s$, wtedy w równaniu [1-332] zamiast r_s — należy dać r_L , bo tylko zalana przez ciecz warstwa osadu bierze udział w tym procesie. Należy też mieć na uwadze, że szybkość filtracji V nie jest ściśle proporcjonalna do n^2 , jakby mogło się wydawać na podstawie ostatniego równania, gdyż wskutek ściśliwości osadu jego przepuszczalność K też zależy od liczby obrotów.

1.5. Proces mieszania

1.5.1. Mieszanie cieczy

Celem mieszania cieczy jest wyrównanie temperatury lub stężenia. W przypadku cieczy niejednorodnych (zawiesin, emulsji), mających tendencję do grawitacyjnego rozwarstwienia, mieszanie stwarza stan równowagi dynamicznej. Stężenie jest więc wyrównane, ale tylko tak długo, jak ciecz jest mieszana.

Ważna dla techniki mieszania cieczy jest ich lepkość. Maleje ona ze wzrostem temperatury, skąd wynika, że w wyższych temperaturach mieszanie cieczy będzie bardziej sprawne.

Dla większości cieczy aktualne jest znane równanie lepkości (ciecze niutonowskie)

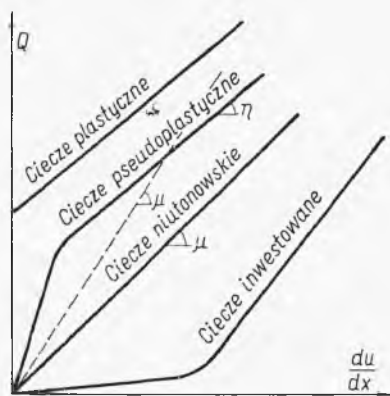
$$\sigma = -\mu(du/dx) \quad [1-333]$$

gdzie σ — naprężenie styczne, du/dx — gradient prędkości u — z odległością x , a μ — lepkość. Wynika stąd, że lepkość nie będzie zależała od szybkości mieszania.

W przypadku natomiast cieczy plastycznych aktualne jest równanie [1-171]

$$\sigma - \sigma_0 = -\eta(du/dx) \quad [1-334]$$

gdzie σ_0 — graniczne naprężenie styczne, którego przekroczenie jest warunkiem płynności, a η — współczynnik plastyczności. Obydwie te cieczy charakteryzują linie 1, 2 na rys. 1-53. Stosownie do definicji lepkości [1-333] lepkość oznacza nachylenie odpowiedniego promienia z początku układu



Rys. 1-53. Charakterystyki reologiczne cieczy

przechodzącego przez właściwy punkt na linii charakterystycznej danej cieczy. Stąd wynika, że lepkość cieczy plastycznej będzie zależna od gradientu prędkości, a więc i od szybkości mieszania. Jak wynika z przebiegu linii 2, lepkość ta będzie wysoka przy wolnym mieszaniu takiej cieczy, a przy wyższych szybkościach mieszania będzie maleć. Wskazuje to na konieczność wyboru pewnego optimum szybkości mieszania, dla uniknięcia zbyt dużego zużycia mocy. W przypadku tzw. cieczy pseudoplastycznej (linia 3) przy małych szybkościach mieszania lepkość będzie wysoka, ale stała. Wreszcie w przypadku tzw. cieczy inwertowanych (linia 4) lepkość jest niska przy małych gradientach prędkości, natomiast przy ich zwiększeniu gwałtownie wzrasta. W tym więc przypadku tempo mieszania nie może być zbyt wielkie.

Ruch cieczy względem elementu ruchomego (łapy wirnika) może mieć charakter laminarny, z łagodnym opływem względem tego elementu lub też z tworzeniem się wirów za tym elementem (ruch burzliwy).

Miarą rodzaju ruchu może być liczba Reynoldsa definiowana następująco:

$$Re = \frac{uLq}{\mu} \quad [1-335]$$

gdzie ϱ , μ — gęstość i lepkość cieczy mieszanej, a L — wymiar liniowy (długość łapy mieszadła, średnica wirnika).

Prędkość obwodowa u jest związana z liczbą obrotów mieszadła na jednostkę czasu (n)

$$u = \pi L n \quad [1-336]$$

Uwzględniając to w poprzednim wyrażeniu i opuszczając jako wielkość stałą, otrzymamy zmodyfikowaną liczbę Reynoldsa

$$\text{Re}_z = \frac{nL^2\varrho}{\mu} \quad [1-337]$$

Stwierdzono, że przy $\text{Re}_z < 50$ ruch ma charakter laminarny.

1.5.2. Zużycie mocy na mieszanie

Weźmy pod uwagę zwykle mieszadło łapowe. Element mieszający ma kształt płaskownika o długości L i wysokości h . Dla różniczkowego odcinka tej łapy o długości dx (i wysokości h) siła oporu stwarzanego przez ciecz może być wyrażona równaniem [1-81]

$$dR = \lambda \frac{u^2}{2} \varrho dF \quad [1-338]$$

Powierzchnie elementu dF wyraża się iloczynem ($h dx$). Prędkość obwodowa analogicznie do wyrażenia [1-336] wyrazi się następująco:

$$u = 2\pi x n \quad [1-339]$$

gdzie x — odległość rozpatrywanego elementu od osi obrotów.

Iloczyn siły dR i drogi wykonanej przez element w jednostce czasu (czyli prędkości obwodowej u), to zużycie mocy

$$dN = u dR \quad [1-340]$$

Uwzględniając wyrażenia [1-339] i [1-338] w równaniu [1-340], otrzymamy następujące wyrażenie dla różniczkowej mocy mieszania:

$$dN = \frac{\lambda(2\pi)^3 n^3 h \varrho x^3 dx}{2} \quad [1-341]$$

Zależność tę można scałkować w granicach x od $-L/2$ do $+L/2$. Ze względu na symetrię ten sam wynik da podwójna wartość całki w granicach od 0 do $L/2$. Oznaczając stosunek (h/L), charakteryzujący kształt łapy, przez a , otrzymamy

$$N = \lambda(2\pi)^3 n^3 a L \varrho \int_0^{L/2} x^3 dx = C \varrho \lambda n^3 L^5 \quad [1-342]$$

gdzie C — obejmuje wszystkie stałe. Zależność tę można przedstawić w postaci

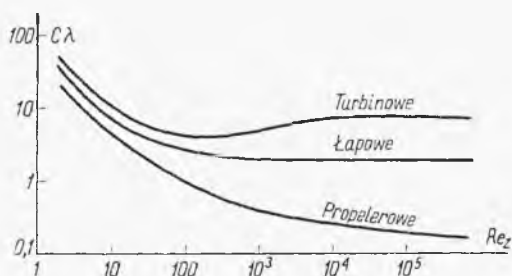
$$\frac{N}{L^5 n^3 \rho} = C \lambda \quad [1-343]$$

Współczynnik oporów λ jest funkcją liczby Reynoldsa i może być przedstawiony równaniem

$$\lambda = \frac{b}{Re^m} \quad [1-344]$$

Wartość stałych b i m zależy od typu mieszadła. W przypadku ruchu laminarnego $m = 1$, natomiast przy silnej burzliwości $m \rightarrow 0$, a więc λ dąży do wartości stałej.

Najdogodniej posługiwać się wykresami typu przedstawionego orientacyjnie na rys. 1-54, podanymi w literaturze. Dla każdego typu mieszadła



Rys. 1-54. Współczynniki oporu dla mieszadeł

o określonych wymiarach linia krzywa dotyczy „liczby mocy” ($C\lambda$) jako funkcja Re , co pozwala na łatwe obliczenie mocy według równania [1-343].

Uwzględniając wyrażenia [1-344] wartość $m = 0$, dla ruchu laminarnego oraz znaczenie Re_z [1-347] w wyrażeniu [1-343], otrzymamy moc mieszania laminarnego

$$N = KL^3 n^2 \mu \quad [1-345]$$

gdzie K — wartość stała dla danego mieszadła.

Natomiast przy ruchu burzliwym ($\lambda = \text{const}$) mamy analogicznie

$$N = KL^5 n^3 \rho \quad [1-346]$$

Przy ruchu laminarnym odgrywa zatem rolę lepkość, a przy burzliwym — gęstość cieczy. Inny też jest wpływ długości mieszadła L i obrotów n .

Współczynnik C występujący w ogólnym równaniu [1-343], jest funkcją proporcji geometrycznych i może być przedstawiony w postaci funkcji

$$C = A \left(\frac{h}{L} \right)^p \cdot \left(\frac{H}{L} \right)^r \cdot \left(\frac{D}{L} \right)^q \quad [1-347]$$

gdzie H — głębokość zanurzenia mieszadła w zbiorniku o średnicy D , A — stała.

Wykładniki p , r , q mogą być oznaczone doświadczalnie; np. dla mieszadła łapowego ($p = 0,3$, $r = 0,6$, $q = 1,1$), a dla propelerowego ($p = 0$, $r = 0$, $q = 0,93$). Szereg danych dla różnych typów mieszadeł podaje literatura (12).

1.5.3. Efektywność mieszania

W przypadku mieszania układu niejednorodnego (emulsja, zawiesina, mieszanina ciał sypkich bez cieczy itp.) można określić efektywność wymieszania. Pobiera się szereg próbek z różnych miejsc wymieszanego ośrodka i oznacza w nich skład x_i (np. zawartość fazy stałej w zawieszynie). Stosownie do zasad statystyki „średnia z próbek” jest równa średniej arytmetycznej

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad [1-348]$$

gdzie n — liczba pobranych próbek.

Średnie zaś „odchylenie standardowe” jest określone za pomocą odchyłeń kolejnych wartości x_i od tej średniej ($x_i - \bar{x}$) w sposób następujący:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad [1-349]$$

Stosowanie kwadratu $(x_i - \bar{x})^2$ wprowadza bezwzględne wartości odchyłeń. Dzielenie zaś przez $(n-1)$, a nie przez n — według zasad statystyki — daje lepszy obraz w stosunku do wyniku uzyskanego przy bardzo dużej liczbie prób ($n \rightarrow \infty$).

To średnie odchylenie σ^2 jest sumą dwóch udziałów

$$\sigma^2 = \sigma_r^2 + \sigma_m^2 \quad [1-350]$$

gdzie σ_r — odchylenie spowodowane małym wymiarem próbki pobieranej do oznaczeń x_i (prawdopodobieństwo przypadkowych anomalii), a σ_m — odchylenie spowodowane niedoskonałością mieszania.

W przypadku gdy mieszanie jest bardzo dobre, np. trwało bardzo długo, $\sigma_m = 0$, a więc $\sigma^2 = \sigma_r^2$. Jeżeli natomiast mieszanie nie miało jeszcze miejsca, wówczas wartość $\sigma^2 = \sigma_0^2$ jest zależna od sposobu ułożenia składników na początku procesu.

Miarą stopnia mieszania może być indeks M definiowany następująco:

$$M = 1 - \frac{\sigma^2 - \sigma_r^2}{\sigma_0^2 - \sigma_r^2} = \frac{\sigma_0^2 - \sigma^2}{\sigma_0^2 - \sigma_r^2} \quad [1-351]$$

Indeks ten zmienia się od $M = 0$, gdy nie ma mieszania ($\sigma^2 = \sigma_0^2$), do $M = 1$ przy idealnym wymieszaniu ($\sigma^2 = \sigma_r^2$). W miarę postępu mieszania

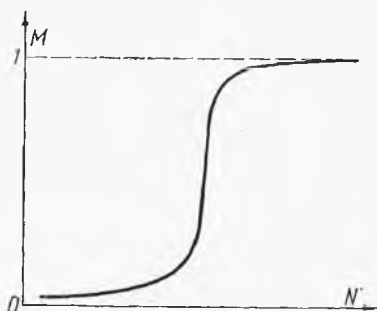
(upływu czasu τ) indeks mieszania zmienia się od 0 do 1 w sposób wykładniczy

$$M = 1 - e^{-k\tau} \quad [1-351a]$$

Tak więc wartość indeksu M jest miarą stopnia wymieszania.

Jeżeli występują wyraźne różnice gęstości między mieszanymi fazami, wtedy skutkiem grawitacji następczej będzie segregacja, w wyniku której nastąpi odchylenie od ostatniego równania, a mianowicie indeks nie będzie dążył do jedności, lecz do wartości niższej (równowaga mieszania i segregacji).

Okazuje się, że między tym granicznym indeksem a zużyciem mocy przez mieszadło występuje charakterystyczna zależność (rys. 1-55). Indeks jest mały (a więc wymieszanie słabe) przy zbyt małym zużyciu mocy. Na-



Rys. 1-55. Indeks mieszania

stępnie wykazuje szybki wzrost, aby przy dalszym dużym zwiększeniu mocy wzrastać już nieznacznie. Dysponując tego typu wykresem dla określonego układu można wyznaczyć optymalne zużycie mocy. Jego przekroczenie jest nieopłacalne ze względu na nieznaczne już tylko zwiększenie indeksu mieszania.

1.5.4. Mieszanie podczas przepływu w rurze

Płyn rzeczywisty nie płynie ruchem „tłokowym”, ale wykazuje gradient prędkości w przekroju poprzecznym. Stąd jeżeli nagle odetniemy dopływ płynu A do rurociągów, a dopuścimy inny płyn B , wówczas w miarę postępu czasu wytworzą się warunki takie, jak przedstawiono na rys. 1-56. Z chwilą pojawienia się cieczy B u wylotu z rurociągu będzie ona znacznie zanieczyszczona cieczą A . Zawartość cieczy A będzie następnie stale malała w miarę postępu czasu.

W przypadku przepływu laminarnego możliwe jest rozwiązanie matematyczne.

W pewnym momencie zasięg strumienia ze wskaźnikiem B wyraża się promieniem r . Stąd przekrój różniczkowego pierścienia płynu B wynosi $(2\pi r dr)$. Jeżeli prędkość liniowa płynu w odległości r od osi jest u , wtedy

różniczka natężenia objętościowego płynu B przypadająca na rozważony pierścień jest

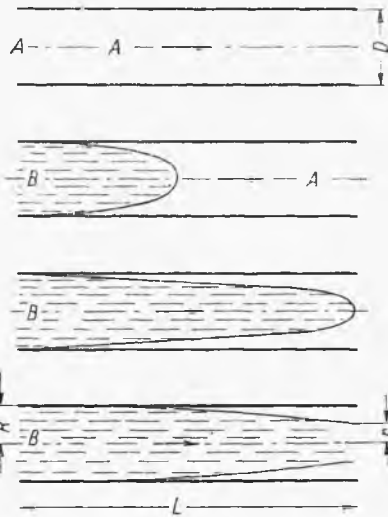
$$dV = u 2\pi r dr \quad [1-352]$$

Uwzględniając charakterystyczny dla ruchu laminarnego rozkład prędkości wyprowadzany w mechanice płynów

$$u = u_m \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad [1-353]$$

gdzie u_m — prędkość maksymalna, dwukrotnie większa od średniej \bar{u} , otrzymamy natężenie objętościowe płynu B (ze wskaźnikiem) w danej chwili

$$V_B = \int_0^R u_m \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] 2\pi r dr = 4\pi \bar{u} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2} \right) \quad [1-354]$$



Rys. 1-56. Mieszanie cieczy w rurze

Pełne natężenie objętościowe przepływu mieszaniny obu płynów wynosi

$$V = \pi R^2 u \quad [1-354a]$$

Stąd zawartość składnika A w strumieniu mierzona stosunkiem objętościowym (V_A/V) po uwzględnieniu [1-352] wyraża się następująco:

$$x = \frac{V_A}{V} = \frac{V - V_B}{V} = \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]^2 = \left(\frac{u}{u_m} \right)^2 = \left(\frac{u}{2\bar{u}} \right)^2 \quad [1-355]$$

gdzie u — prędkość w miejscu styku płynów A i B u wylotu w danej chwili. Od momentu wprowadzenia cieczy B do rurociągu do momentu gdy stan

u wylotu określa zawartość x (lub prędkość u — w miejscu styku cieczy) musi upływać stosownie do [1-355] czas

$$\tau = \frac{L}{u} = \frac{L}{2\bar{u}} \frac{1}{x} \quad [1-356]$$

gdzie L — długość rurociągu.

Stąd przyjmując $x = 1$, znajdziemy czas τ_0 , jaki musi upłynąć od momentu wprowadzenia cieczy B do chwili jej pojawienia się na wylocie: $(L/2\bar{u})$. Natomiast okres czasu, jaki musi upłynąć od tego momentu (pojawienia się B na wylocie) do chwili, gdy zawartość składnika A spadnie do normowanej wartości x (odpływ porcji mieszanej cieczy), wyniesie stąd

$$\Delta\tau = \frac{L}{2\bar{u}} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad [1-357]$$

Objętość porcji mieszanej (zanieczyszczonej) wynosi zatem

$$V' = \pi R^2 L \bar{u} \Delta\tau = \frac{\pi R^2 L}{2} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad [1-358]$$

Objętość całego rurociągu V'_L wyraża się iloczynem $(\pi R^2 L)$. Stąd ostatecznie objętość porcji mieszanej wyrazimy następująco:

$$V' = \frac{V'_L}{2} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad [1-359]$$

Stąd wynika też, że objętość porcji mieszanej odpowiadająca granicom (x_0, x) zawartości składnika A wyniesie

$$V' = \frac{V'_L}{2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right) \quad [1-360]$$

Możemy też określić średnią zawartość \bar{x} składnika A w tej porcji mieszanej. Natężenie objętościowe całego strumienia przedstawiono wyrażeniem [1-354], analogiczne zaś natężenia objętościowe składnika A w danej chwili określa wyrażenie $(\pi R^2 \bar{u} x)$, stąd wynika różniczka objętości przepływu A $\pi R^2 \bar{u} x d\tau$. Stąd średnia zawartość składnika A wyraża się następująco

$$\bar{x} = \frac{V'_A}{V'} = \frac{\pi R^2 \bar{u}}{V'} \int_{\tau_0}^{\tau} x d\tau \quad [1-361]$$

Uwzględniając wyrażenie [1-356], można to równanie scałkować w granicach od τ_0 (pojawienia się składnika B u wylotu rury) m do τ odpowiadającej zawartości x składnika A . Uwzględniając przy tym [1-358], gdzie $\Delta\tau$ oznacza różnicę $(\tau - \tau_0)$, otrzymamy

$$\bar{x} = \frac{L^2}{(2\bar{u})^2} = \frac{1}{\tau - \tau_0} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau}{\tau^2} = \frac{L^2}{(2\bar{u})^2} \frac{1}{\tau_0 \tau} \quad [1-362]$$

Uwzględniając stąd wyrażenie [1-356] oraz wyjaśnioną poprzednio wartość τ_0 równą $(L/2\bar{u})$, otrzymamy

$$\bar{x} = \sqrt{x} \quad [1-363]$$

Analogiczne wyrażenie dla granic (x_0, x) , łatwo wyprowadzono jako $|x_0 x|$.

Jest to średnia zawartość składnika A w porcji mieszanej odbieranej od momentu τ_0 pojawienia się składnika B u wylotu z rury do momentu, gdy chwilowa zawartość składnika A u wylotu wynosić będzie x .

W przypadku przepływu burzliwego aktualne jest tylko równanie empiryczne (17)

$$\lg \frac{V'}{V_L} = C - 0,4 \lg \left(\frac{L}{D} \right) \quad [1-364]$$

gdzie D — średnica rury, a C — współczynnik zależnej od liczby Reynoldsa dla przepływu oraz od granic (x_0, x) zawartości składnika A we frakcji mieszanej (poprzednio przyjmowaliśmy $x_0 = 1$). Wartości C przedstawiono

Tablica 1-5
Wartości współczynnika C dla mieszania w rurze

$\begin{matrix} x_0 \\ x \end{matrix}$	0,80	0,90	0,95	0,98
Re	0,20	0,10	0,05	0,02
2300	0,55	0,77	0,94	1,07
2500	0,44	0,66	0,83	0,96
3000	0,32	0,54	0,71	0,84
5000	0,13	0,35	0,52	0,65
10^4	-0,04	0,18	0,35	0,48
$2 \cdot 10^4$	-0,17	0,05	0,22	0,35
$5 \cdot 10^4$	-0,30	-0,08	0,09	0,22
10^5	-0,36	-0,14	0,03	0,16
$5 \cdot 10^5$	-0,44	-0,22	-0,05	0,08
10^6	-0,45	-0,23	-0,06	0,07

w tabl. 1-5. Jeżeli lepkości kinetyczne V_A i V_B cieczy różnią się, liczbę Reynoldsa należy obliczać przy pomocy średniej arytmetycznej z tych wartości.

1.5.5. Rozkład czasu przebywania w zbiorniku

Jeżeli przez zbiornik (z mieszadłem) o objętości V przepływa strumień z prędkością objętościową q , wówczas średni czas przebywania można zdefiniować następująco:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{q} \quad [1-365]$$

Zależnie od warunków mieszania płynu w zbiorniku różne elementy strumienia mogą przebywać w tym zbiorniku krócej lub dłużej od $\bar{\tau}$. Tylko

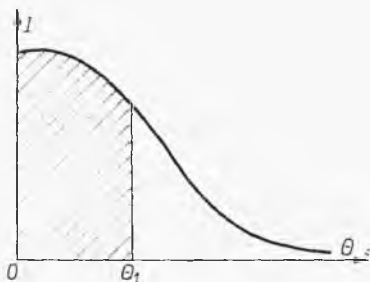
bowiem przy tzw. przepływie „łokowym” (np. przez rurę), a więc bez poprzecznych gradientów prędkości, czas przebywania każdego elementu będzie równy $\bar{\tau}$.

W rozważaniach tych dogodnie jest operować pojęciem czasu względnego

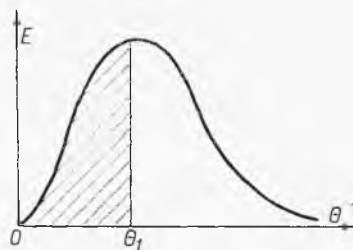
$$\Theta = \tau/\bar{\tau} \quad [1-366]$$

W wielu problemach (np. reaktorów chemicznych) interesuje nas rozkład czasu przebywania w zbiorniku. Można tak zdefiniować tzw. funkcję „wewnętrzną — I ”, by iloczyn $I d\Theta$ podawał ułamek płynu zawartego w zbiorniku, który przebywał w nim okres czasu od Θ do $\Theta + d\Theta$. Stąd całka $\int_0^{\Theta_1} I d\Theta$ podaje ułamek płynu zawartego w danej chwili w zbiorniku, który przebywał w nim okres czasu od 0 do Θ_1 . Całce tej odpowiada pole zakreskowane na rys. 1-57.

Analogicznie można tak zdefiniować funkcję „zewnątrzną — E ”, że iloczyn $E d\Theta$ podaje ułamek płynu w strumieniu wylotowym ze zbiornika, który przebywał poprzednio w tym zbiorniku okres czasu od Θ do $\Theta + d\Theta$.



Rys. 1-57. Funkcja „wewnętrzna” rozdziału czasu



Rys. 1-58. Funkcja „zewnątrzną” rozdziału czasu

Stąd całka $\int_0^{\Theta_1} E d\Theta$ podaje ułamek płynu w strumieniu wylotowym, który poprzednio przebywał w zbiorniku okres czasu od 0 do Θ_1 . Ten sam ułamek oznacza pole zakreskowane na rys. 1-58.

Pełne pole pod każdą z tych krzywych I i E w zakresie Θ od 0 do ∞ jest według definicji równe jedności.

W czasie od 0 do Θ (lub τ) dopływa do zbiornika objętość płynu: $q\tau$. Z porcji tej posiadającej „wiek” od 0 do Θ w zbiorniku według definicji powstaje: $V \int_0^{\Theta} I d\Theta$. W strumieniu wylotowym, w danej chwili, ułamek strumienia w tym „wieku” wynosi: $\int_0^{\Theta} E d\Theta$. W czasie różniczkowym $d\tau$ dla objętości strumienia wylotowego $q d\tau$, udział objętościowy płynu o oma-

wianym wieku będzie równy $q \left(\int_0^{\Theta} E d\Theta \right) d\tau$, pełny zaś rozchód objętościowy w strumieniu wylotowym dla interesującego nas czasu od 0 do τ wyniesie: $\int_0^{\tau} q \int E d\Theta d\tau$. Stąd otrzymujemy równanie bilansu materiałowego

$$q\tau = V \int_0^{\Theta} I d\Theta + q \int_0^{\tau} \int_0^{\Theta} E d\Theta d\tau \quad [1-367]$$

Różniczkując obie strony względem τ , przy uwzględnieniu definicji czasu względnego Θ i czasu średniego $\bar{\tau}$, otrzymamy

$$1 - I = \int E d\Theta \quad [1-368]$$

lub po dalszym zróżniczkowaniu

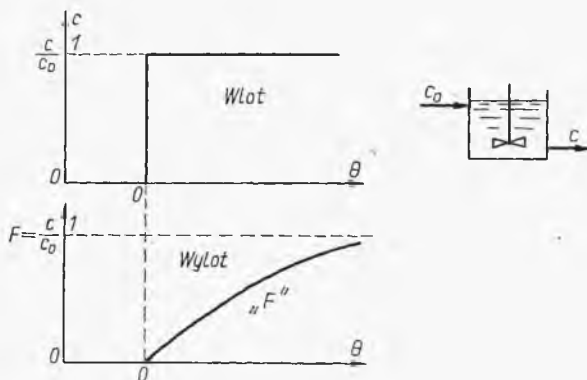
$$\frac{-dI}{d\Theta} = E \quad [1-369]$$

A więc istnieje związek między obu funkcjami rozdziału czasu (analogicznie jak między krzywą różniczkową i całkową analizy sitowej).

1.5.6. Modelowanie funkcji rozdziału czasu

Funkcje rozdziału czasu można określić na zasadzie badań dynamiki procesu. Badania te polegają na zastosowaniu impulsu skokowego w strumieniu wlotowym (np. dodatek indykatora o stężeniu C_0). Na wylocie ze zbiornika stężenie tego indykatora c będzie wtedy wzrastać nie skokowo,

Rys. 1-59. Charakterystyka dynamiczna „F” z impulsu skokowego



ale stopniowo (rys. 1-59). W czasie różniczkowym $d\tau$ dopływa indykatora $qc_0 d\tau$, a odpływa $qc d\tau$. W zbiorniku zaś z ogólnej ilości Vc_0 ułamek $(I d\Theta)$ odpowiada tej porcji doprowadzonej w czasie $d\tau$. Stąd otrzymujemy równanie różniczkowe

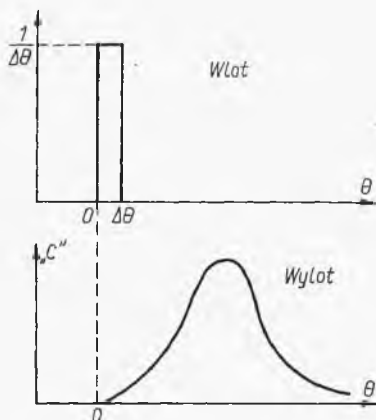
$$c_0 q d\tau = qc d\tau + Vc_0 I d\Theta \quad [1-370]$$

Uwzględniając definicję Θ , czasu średniego $\bar{\tau}$ oraz oznaczając definicję wartości krzywej dynamicznej wylotowej c/c_0 przez F , otrzymamy stąd równanie

$$I = 1 - F \quad [1-371]$$

A więc mierząc krzywe dynamiczne F łatwo określimy funkcje rozdziału czasu, stąd duże znaczenie badań dynamiki procesowej (niezależnie od zastosowań w automatyce).

Istnieje też druga metoda impulsu krótkotrwałego na wlocie (rys. 1-60), czyli tzw. impuls „delta” trwający $\Delta\theta$ i mający natężenie $1/\Delta\theta$. Odpowiedź



Rys. 1-60. Charakterystyka dynamiczna z impulsu „delta”

układu na wylocie, czyli krzywa dynamiczna „C”, jak wykazuje analogiczny bilans, jest identyczna z funkcją rozdziału czasu E

$$C = E \quad [1-372]$$

Stąd szczególna dogodność stosowania metody impulsu „delta”. Z podanych poprzednio związków między funkcjami I oraz E wynika też związek między funkcjami dynamicznymi

$$C = \frac{dF}{d\theta} \quad [1-373]$$

lub też

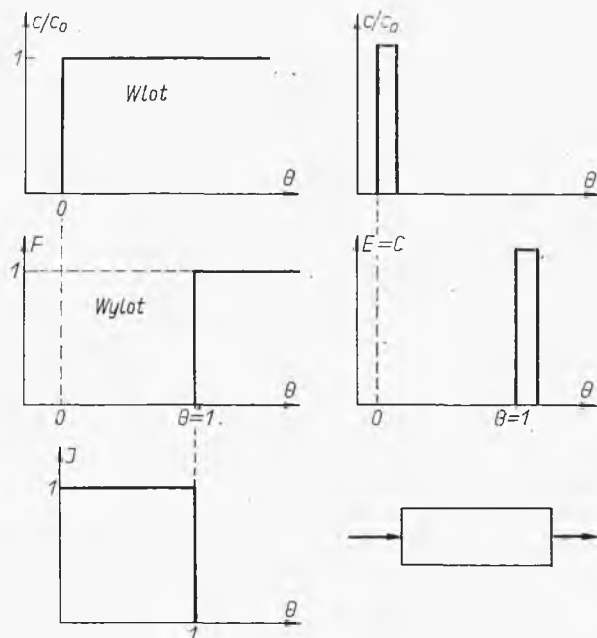
$$F = \int_0^{\theta} C d\theta \quad [1-374]$$

1.5.7. Obliczanie charakterystyk dynamicznych

W kilku przypadkach granicznych można określić charakterystyki dynamiczne bez doświadczeń. Takim jednym skrajnym przypadkiem jest przepływ tłokowy, gdzie wskutek braku mieszania impuls zadany na wlo-

cie ukaże się w niezmienionej postaci na wylocie po czasie względnym $\Theta = 1$, czyli odpowiadającym średniemu czasowi przebywania w układzie (rys. 1-61).

Drugim skrajnym przypadkiem jest zbiornik z mieszaniem doskonałym, gdzie stężenie jest jednakowe w każdym miejscu i stąd stężenie w strumieniu wylotowym jest takie same jak w zbiorniku. W czasie róż-



Rys. 1-61. Charakterystyki przepływu tłokowego

niczkowym $d\tau$ przy trwającym impulsie wlotowym o stężeniu c_0 doprowadzona ilość indykatora wynosi $(qc_0 d\tau)$, odprowadzona zaś $(qc d\tau)$, gdzie c — zmienna w czasie stężenia w strumieniu wylotowym. W tym samym czasie stężenie indykatora w zbiorniku wzrasta o dc , a więc przyrost jego zawartości w zbiorniku jest: $V dc$. Stąd wynika równanie bilansowe

$$qc_0 d\tau = V dc + qc d\tau, \quad [1-375]$$

Uwzględniając definicję czasu średniego $\bar{\tau}$ [1-365] czasu względnego Θ [1-366] oraz wartości F jako stosunku c/c_0 , otrzymamy stąd

$$d\Theta = dF + F d\Theta \quad [1-376]$$

Stąd po zcałkowaniu i przekształceniu wynika charakterystyka dynamiczna

$$F = 1 - e^{-\Theta}. \quad [1-377]$$

Na zasadzie zaś wyrażenia [1-371] wynika funkcja rozdziału czasu

$$I = e^{-\Theta} \quad [1-378]$$

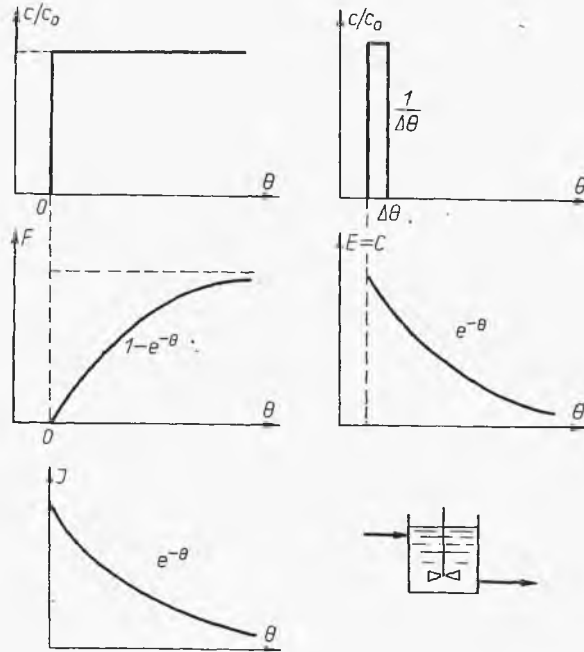
Dzięki przekształceniu [1-373] otrzymamy stąd charakterystykę dynamiczną C i funkcję rozdziału czasu E

$$C = E = e^{-\theta} \quad [1-379]$$

Ten szczególny przypadek, gdzie dzięki własności funkcji wykładniczej funkcje rozdziału czasu I i E są jednakowe, przedstawiono na rys. 1-62.

Możliwe jest również obliczenie charakterystyki dynamicznej dla baterii mieszadeł. Dla n -tego mieszadła aktualne jest równanie bilansowe, analogiczne do [1-375]

$$qc_{n-1}d\tau = Vdc_n + qc_n d\tau \quad [1-380]$$



Rys. 1-62. Charakterystyki przepływu z idealnym mieszaniem

Na zasadzie definicji czasu średniego $\bar{\tau}$ przebywania w całej baterii złożonej z N zbiorników

$$\bar{\tau} = \frac{VN}{q} \quad [1-381]$$

oraz definicji czasu względnego θ , otrzymamy równanie

$$\frac{dc_n}{d\theta} + Nc_n = Nc_{n-1} \quad [1-382]$$

Jest to tzw. równanie różniczkowo-różnicowe, które można scałkować przy pomocy specjalnej metody matematycznej.

Równanie to można przekształcić do równania różnicowego. Oznaczając przez \bar{x}_n transformatę Laplace'a funkcji c_n — stosownie do zasad tej transformacji dla pochodnej $dc_n/d\theta$, można dać: $s\bar{x}_n$.

Otrzymamy stąd równanie różnicowe (bez pochodnej)

$$s\bar{x}_n + N\bar{x}_n = N\bar{x}_{n-1} \quad [1-383]$$

Równanie to możemy przekształcić do postaci

$$\bar{x}_n - \left(\frac{N}{N+s}\right)\bar{x}_{n-1} = 0 \quad [1-384]$$

gdzie s — zmienna funkcji Laplace'a.

Oznaczmy przez E operator wiążący wartości \bar{x} , tak że \bar{x}_n jest równe $E\bar{x}_{n-1}$. Stąd możemy napisać pierwsze równanie w postaci operatorowej

$$\left(E - \frac{N}{N+s}\right)\bar{x}_{n-1} = 0 \quad [1-385]$$

Stosownie do zasad równań różnicowych dla tego typu zależności rozwiązanie ma postać następującą:

$$\bar{x}_n = A \left(\frac{N}{N+s}\right)^n \quad [1-386]$$

Dając $n = 0$ (wlot do baterii) mamy $\bar{x}_n = A$ (stała równania). Według tablic funkcji Laplace'a funkcji stałej C_0 odpowiada transformata \bar{x}_0 równa C_0/s . Stąd otrzymamy

$$\bar{x}_n = \frac{C_0}{s} \left(\frac{N}{N+s}\right)^n \quad [1-387]$$

Ale według tablic transformat można stwierdzić, że odwrócenie

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s(s+a)^n} \right] = \int_0^\theta \frac{\theta^{n-1} e^{-a\theta}}{(n-1)!} d\theta \quad [1-388]$$

gdzie θ odpowiada funkcji $c = f(\theta)$, a \mathcal{L}^{-1} — symbol znajdowania funkcji odpowiadającej transformacie w nawiasie kwadratowym. Stąd dla naszego przypadku mamy

$$c_n = c_0 N^n \int_0^\theta \frac{\theta^{n-1} e^{-N\theta}}{(n-1)!} d\theta \quad [1-389]$$

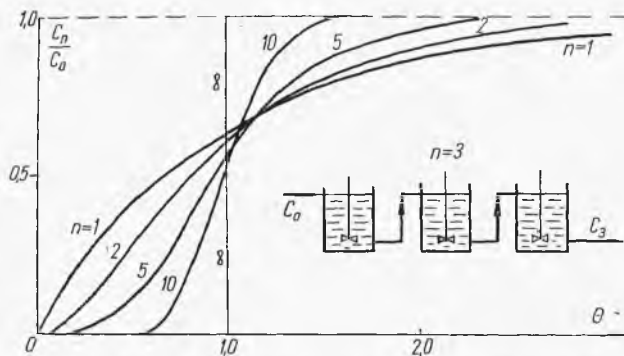
Całkując kolejno przez części $(N-1)$ razy, dojdziemy stąd w końcu do wartości c_N — na końcu baterii lub też stosunku c_N/c_0 , czyli funkcji F

$$F = 1 - e^{-N\theta} \left[1 + N\theta + \frac{1}{2!} (N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} N\theta^{N-1} \right] \quad [1-390]$$

lub też w postaci skróconej

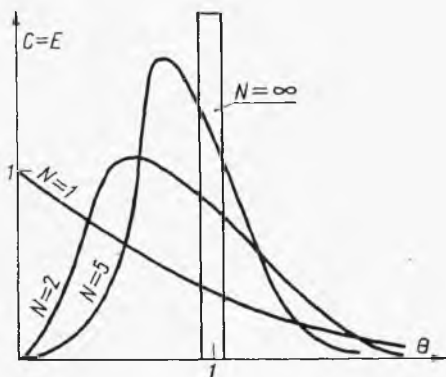
$$F = 1 - e^{-N\Theta} \sum_{i=1}^{1=N} \frac{1}{(i-1)!} N\Theta^{i-1} \quad [1-391]$$

Uwzględniamy przy tym, że $0! = 1$. Dokładniejszy wywód można znaleźć w literaturze (6). Stosując to równanie uwzględnia się liczbę początko-



Rys. 1-63. Dynamika mieszania w baterii zbiorników

wych wyrazów w nawiasie kwadratowym równą liczbie zbiorników N . Funkcjom tym dla różnych wartości (N , Θ) odpowiada pęk krzywych na rys. 1-63. Widoczne jest tam, że gdy $N \rightarrow \infty$, to dynamika baterii staje się taka jak dla przepływu tłokowego.



Rys. 1-64. Charakterystyki dynamiczne „C” i funkcji rozdziału czasu „E” dla baterii mieszadeł

Dzięki zależności [1-373] przez różniczkowanie ostatniego wyrażenia można znaleźć funkcje dynamiczną C i rozdziału mas w strumieniu wylotowym E

$$C = E = Ne^{-N\Theta} \frac{(N\Theta)^{N-1}}{(N-1)!} \quad [1-392]$$

Charakter tej funkcji dla kilku wartości N przedstawiono na rys. 1-64.

W układach rzeczywistych, np. typu aparatów z wypełnieniem nieruchomym, z ładunkiem fluidyzacyjnym zachodzi mieszanie pośrednie: między mieszaniem tłokowym i doskonałym. Charakterystyka dynamiczna F może być tu przedstawiona równaniem (8)

$$F = 1 - \exp \left[-S \left(\Theta - \frac{S-1}{S} \right) \right] \quad [1-393]$$

gdzie S — stała dla danego układu. Przy $S = 1$ zachodzi mieszanie doskonałe i równanie sprowadza się do postaci [1-377], przy $S \rightarrow \infty$ ma miejsce przepływ tłokowy. Dla ładunku sypanego nieruchomego według doświadczeń S jest na ogół wysokie (ok. 8—10), co wskazuje na dość bliskie warunki z przepływem tłokowym. Natomiast dla ładunku fluidalnego S jest niskie (ok. 1—2), co oznacza mieszanie zbliżone do doskonałego. Jest to niekorzystne w przypadku reakcji chemicznej przebiegającej w tym ładunku, gdyż przez to mieszanie obniża się stężenie substratów w reaktorze, co powoduje obniżenie szybkości reakcji.

1.5.8. Wykrywanie i oznaczanie przestrzeni martwej

Część zbiornika o objętości V może zawierać przestrzeń martwą V_m gdzie płyn jest nieruchomy, i część czynną V_a z przepływem. Znajomość tej martwej przestrzeni jest szczególnie ważna w przypadku suszarni, pieców i reaktorów. Jej występowanie może być wykryte z analizy charakterystyki dynamicznej. Charakterystyka ta odnosi się tylko do części czynnej. Jeżeli ułamek strumienia wylotowego dx przebywał czas od Θ do $\Theta + d\Theta$, wówczas średnia całkowita z części czynnej:

$$\bar{\Theta}_a = \int_0^1 \Theta dx \quad [1-394]$$

Ale dx — może być określone jako iloczyn $E d\Theta$ w myśl definicji funkcji E . Stąd będzie

$$\bar{\Theta}_a = \int_0^{\infty} \Theta E d\Theta \quad [1-395]$$

Ale średnia $\bar{\Theta}_a$ w myśl definicji czasu względnego to $\tau_a/\bar{\tau}$, przy czym τ_a jest określone za pomocą objętości czynnej V_a

$$\tau_a = V_a/q \quad [1-396]$$

Jeżeli występuje przestrzeń martwa, $V_a < V$, a stąd na zasadzie definicji $\bar{\tau}$ będzie: $\tau_a < \bar{\tau}$. Stąd wynika, że wtedy będzie: $\bar{\Theta}_a < 1$. A więc znając charakterystykę dynamiczną E , można określić funkcję $E\Theta$ i scałkować ją od 0 do ∞ . Jeżeli wynik tego całkowania $\bar{\Theta}_a$ da wartość mniej-

szą od jedności, wówczas występuje przestrzeń martwa. Jej wielkość można określić biorąc pod uwagę, że według określeń poprzednich będzie

$$\bar{\Theta}_a = \frac{\tau_a}{\tau} = \frac{V_a/q}{V/q} = \frac{V_a}{V} \quad [1-397]$$

Ogólnie zaś objętość zbiornika

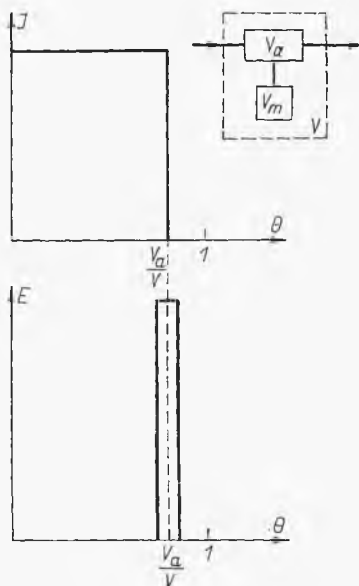
$$V = V_a + V_m \quad [1-398]$$

Stąd ułamek przestrzeni martwej

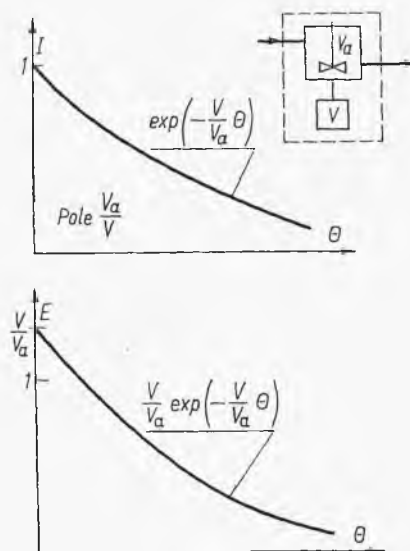
$$\frac{V_m}{V} = 1 - \bar{\Theta}_a \quad [1-399]$$

A więc odchylenie wartości $\bar{\Theta}_a$ od jedności jest miarą przestrzeni martwej.

W szczególnym przypadku zbiornika z przepływem tłokowym i przy występowaniu przestrzeni martwej charakterystyki I i E (lub F i C) będą



Rys. 1-65. Charakterystyka dla zbiornika przepływowego z martwą przestrzenią



Rys. 1-66. Charakterystyka dla zbiornika z mieszaniem doskonałym i przestrzenią martwą

miały szczególne punkty przy wartości Θ równej (V_a/V) , jak wskazuje rys. 1-65, gdyż tylko objętość V_a wpływa na charakterystykę.

Analogicznie łatwo wykazać, że dla zbiornika z mieszaniem doskonałym i dołączoną przestrzenią martwą, funkcja I będzie miała postać:

$$I = \exp\left(-\frac{V}{V_a} \Theta\right) \quad [1-400]$$

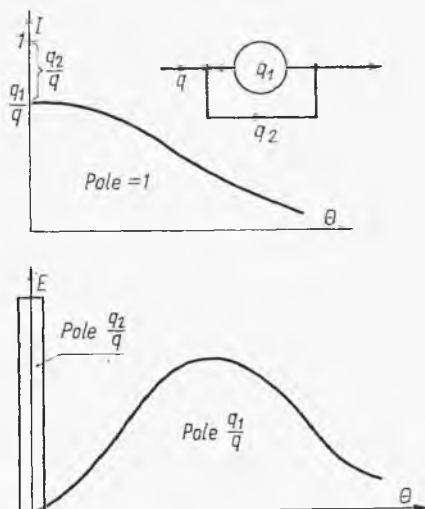
Pole pod krzywą tej charakterystyki wyniesie (V_a/V) . Równanie charakterystyki E dla tego przypadku otrzymamy przez różniczkowanie wyrażenia poprzedniego

$$E = \frac{V}{V_a} \exp\left(-\frac{V}{V_a} \theta\right) \quad [1-401]$$

Przy $\theta = 0$ współrzędna krzywej E wynosi $(V - V_a)$, a więc daje możliwość obliczenia ułamka objętości martwej. Przebieg obu charakterystyk dla tego przypadku przedstawiono na rys. 1-66.

1.5.9. Wykrywanie i określanie bocznikowania

W przypadku niewłaściwej konstrukcji zbiornika część płynu, pomijając sferę mieszania, może bezpośrednio od wlotu dostać się do wylotu (bocznikowanie). Analiza charakterystyk dynamicznych lub charakterysty-



Rys. 1-67. Charakterystyka zbiornika z bocznikowaniem

ki rozkładu czasu pozwala wykryć występowanie bocznikowania i określić jego intensywność.

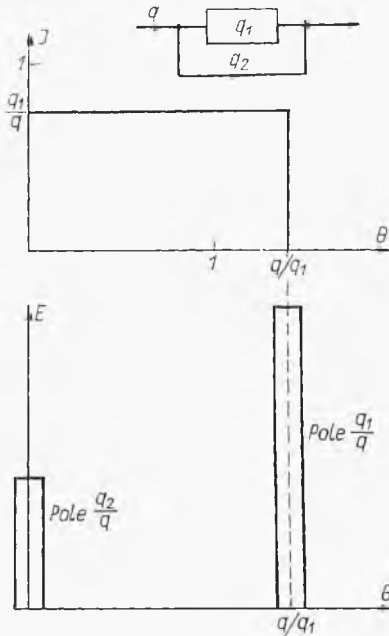
Z ogólnego strumienia i natężenia objętościowego przepływu q część q_1 przepływa przez sferę mieszania, a część q_2 bocznikuje (rys. 1-67)

$$q = q_1 + q_2 \quad [1-402]$$

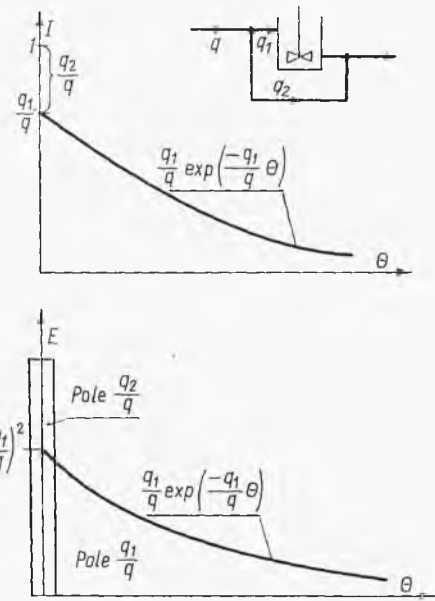
Stąd impuls wylotowy I zostaje „rozcieńczony” do wartości (q_1/q) , przy $\theta = 0$ (zamiast jedności), część zaś impulsu wylotowego E ukazuje się od razu na wylocie (dzięki bocznikowaniu) w postaci niezmienionej „delta” — tylko o zmniejszonym polu: (q_2/q) — zamiast jedności. Nato-

miast potem pojawia się drugi impuls odpowiadający części strumienia mieszanej uprzednio, określony odpowiednią krzywą, której odpowiada pole (q_1/q) . Widzimy więc, że analizując otrzymaną charakterystykę omawianego typu nie tylko można stwierdzić fakt bocznikowania, ale również jego udział ilościowy.

W przypadku przepływu tłokowego z bocznikowaniem łatwo wyprowadzić charakterystykę przedstawioną na rys. 1-68. Charakterystyczne jest występowanie dwóch kolejnych impulsów „delta” — na wylocie.



Rys. 1-68. Charakterystyki dla przepływu tłokowego z bocznikowaniem



Rys. 1-69. Charakterystyka dla mieszania doskonałego z bocznikowaniem

W przypadku przepływu przez mieszadło wraz z bocznikowaniem, uwzględniając rozdział strumieni, można łatwo wyprowadzić charakterystykę I

$$I = \frac{q_1}{q} \exp\left(-\frac{q_1}{q} \theta\right) \quad [1-403]$$

Stąd zaś przez różniczkowanie otrzymamy charakterystykę E dla części strumienia mieszanego

$$E = \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 \exp\left(-\frac{q_1}{q} \theta\right) \quad [1-404]$$

Funkcje te ilustruje rys. 1-69.

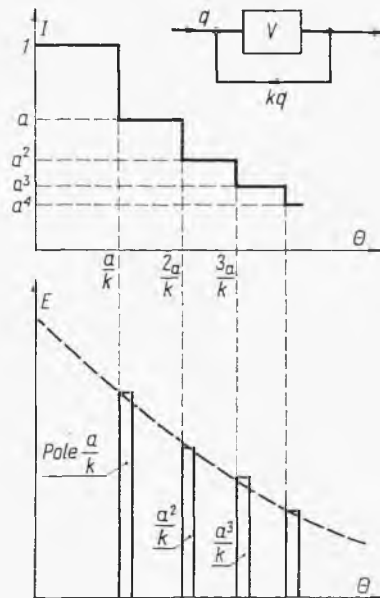
W bardziej ogólnym przypadku w zbiorniku może mieć miejsce zarówno i bocznikowanie, jak i przestrzeń martwa obok idealnego mieszania w części pozostałej. W tym przypadku można wyprowadzić znaczenie funkcji charakterystycznych:

$$I = \frac{q_1}{q} \exp\left(-\frac{q_1}{q} \frac{V}{V_a} \Theta\right) \quad [1-405]$$

$$E = \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 \frac{V}{V_a} \exp\left(-\frac{q_1}{q} \frac{V}{V_a} \Theta\right) \quad [1-406]$$

Wykres będzie miał charakter podobny jak w przypadku poprzednim (rys. 1-69) z tym, że pole pod krzywą I będzie równe V_a/V .

Wreszcie może też mieć miejsce bocznikowanie zwrotne (rys. 1-70), gdzie część strumienia wylotowego przeciekami dostaje się do wlotu (np.



Rys. 1-70. Charakterystyki dla przepływu tłokowego z bocznikowaniem zwrotnym

działaniem inżektorującym na wlocie, przy przepływie tłokowym przez zbiornik). Jeżeli natężenie objętościowe strumienia na wlocie do układu jest q , a bocznikującego kq — można oznaczyć przez a — wartość

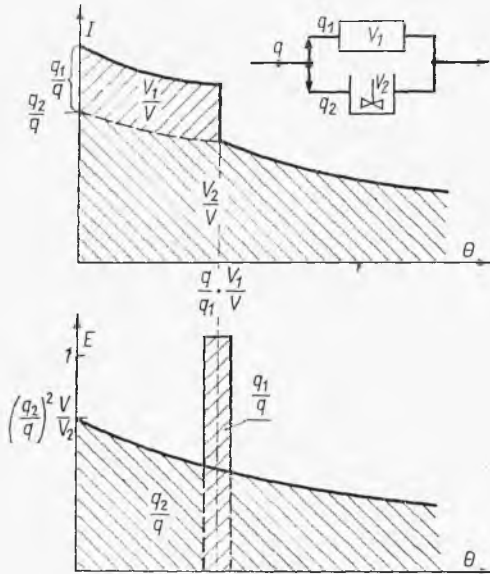
$$a = \frac{k}{k+1} \quad [1-407]$$

Obserwuje się wówczas charakterystyczne schodkowe charakterystyki wskutek zawracania impulsu coraz bardziej osłabionego, które według odpowiedniego wykresu są funkcjami stosunków a/k .

1.5.10. Układy złożone

W niektórych przypadkach dany układ można rozpatrywać jako kombinację zbiornika o objętości V_1 z przepływem tłokowym V_1 i zbiornika o objętości V_2 z idealnym mieszaniem. Łączna objętość układu jest wtedy sumą:

$$V = V_1 + V_2 \quad [1-408]$$



Rys. 1-71. Charakterystyki układu dwóch równoległych zbiorników

Może to być ustawienie typu równoległego zilustrowane na rys. 1-71, gdzie q_1 i q_2 oznaczają natężenia objętościowe przepływu przez zbiornik tłokowy i zbiornik z mieszaniem doskonałym

$$q = q_1 + q_2 \quad [1-409]$$

Występuje tam charakterystyczny skok krzywej I przy wartości

$$\theta = \frac{q}{q_1} \frac{V_1}{V} \quad [1-410]$$

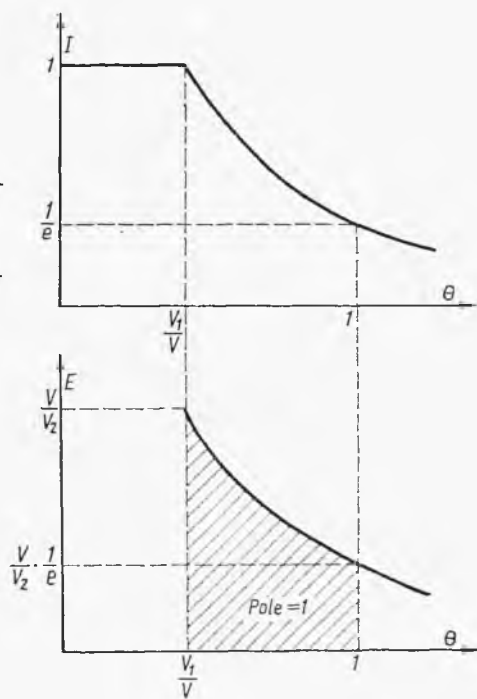
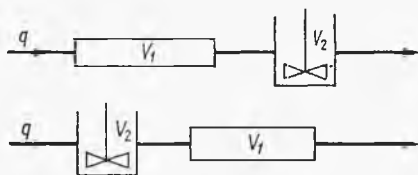
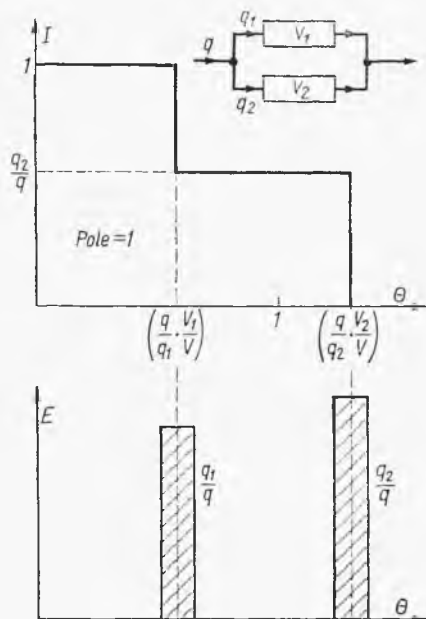
Równanie krzywej I dla krzywej (dolnej)

$$I = \frac{q_1}{q_2} \exp\left(-\frac{q_2}{q} \frac{V}{V_2} \theta\right) \quad [1-411]$$

Stąd przez różniczkowanie można otrzymać równanie krzywej E . Wartości pól pod odpowiednimi częściami krzywych mają znaczenie podane na rysunku. Analogiczne ustawienie równoległe dwóch przepływów tłokowych ma znacznie prostszą charakterystykę, przedstawioną na rys. 1-72, wraz ze znaczeniem punktów charakterystycznych.

Przy szeregowym układzie przepływu tłokowego i z idealnym mieszaniem, jak wskazuje rys. 1-73, kolejność ustawienia tych przepływów

Rys. 1-72. Charakterystyki układu dwóch przepływów tłokowych



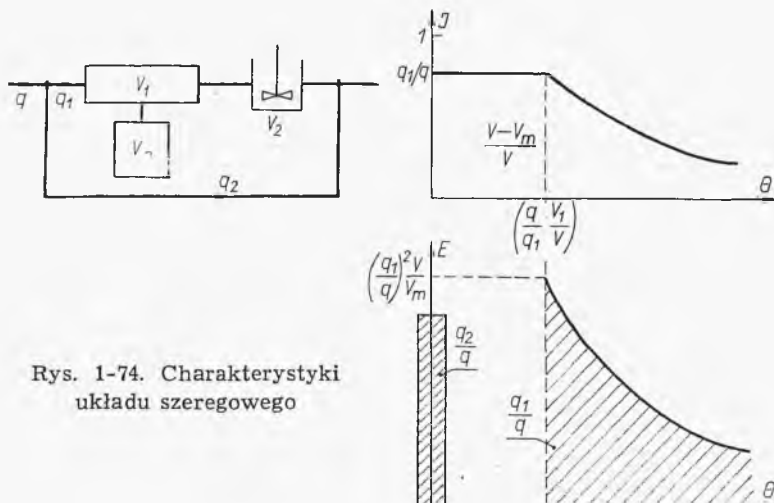
Rys. 1-73. Charakterystyki dla układu szeregowego: przepływu tłokowego i mieszania doskonałego

nie odgrywa roli. Równanie krzywoliniowej części charakterystyki I przedstawia się następująco:

$$I = \exp \left[-\frac{V}{V_2} \left(\theta - \frac{V_1}{V} \right) \right] \quad [1-412]$$

Stąd można przez różniczkowanie znaleźć równanie krzywej E . I tu na wymienionym rysunku podane są punkty charakterystyczne.

Wreszcie można rozpatryć układ bardziej złożony, a mianowicie szeregowy poprzedniego typu z przestrzenią martwą V_m i bocznikowaniem



Rys. 1-74. Charakterystyki układu szeregowego

o natężeniu objętościowym q_2 (q_1 — przez układ zbiorników). W tym przypadku (rys. 1-74) objętość ogólną oznacza się sumą

$$V = V_1 + V_2 + V_m \quad [1-413]$$

Równanie funkcji I dla części prostoliniowej jest

$$I = \frac{q_1}{q} \quad [1-414]$$

a dla części krzywoliniowej

$$I = \frac{q_1}{q} \exp \left[-\frac{q_1}{q} \frac{V}{V_m} \left(\theta - \frac{V_1}{V} \frac{q}{q_1} \right) \right] \quad [1-415]$$

Pole pod tą linią jest równe $(V - V_m)/V$.

Równanie dla krzywej E można otrzymać przez różniczkowanie.

Wreszcie można też określić charakterystyki dynamiczne i funkcje rozdziału czasu dla przepływu laminarnego w rurze o znanej długości. Wracając do omówionego w rozdz. 1.5.4 mieszania cieczy, ciecz B można traktować jako indyktor. Stąd stosunek V_B/V będzie równoznaczny z wartością F i według równania [1-355] otrzymamy

$$F = 1 - \left(\frac{u}{2\bar{u}} \right)^2 \quad [1-416]$$

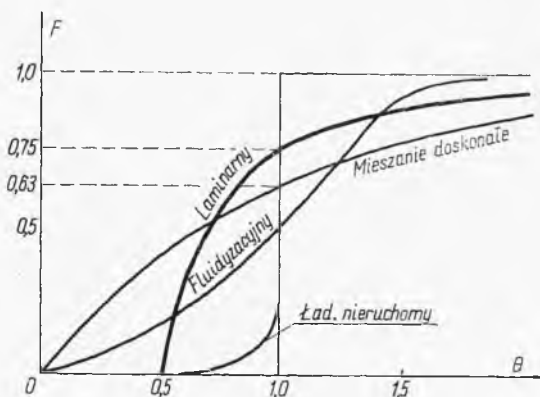
Ale stosunek prędkości lokalnych jest równy odwrotności czasów przepływu (przebywania) odpowiednich warstw w rurze o określonej długości

$$\frac{u}{\bar{u}} = \frac{\bar{\tau}}{\tau} \quad [1-417]$$

Uwzględniając definicję Θ , otrzymamy stąd charakterystykę dynamiczną dla przepływu laminarnego

$$F = 1 - \frac{1}{4\Theta^2} \quad [1-418]$$

Rys. 1-75. Dynamika mieszania w różnych układach



Przebieg odpowiedniej krzywej na wykresie na tle innych charakterystyk przedstawiono na rys. 1-75. Przy pomocy zaś zależności [1-371] i [1-373] można z ostatnio podanego równania określić funkcje rozdziału czasu I oraz E .

LITERATURA DO ROZDZ. 1

1. Bird R.P.: Transport Phenomena. J. Wiley N.Y. 1960.
2. Аравин В. И.: Натурные исследования фильтрации. Энергия. Ленинград 1969.
3. Dickey G.: Filtration. Reinhold N.Y. 1961.
4. Leszczyński S.: Filtracja w przemyśle chemicznym. WNT. Warszawa 1958.
5. Thomas E.: Advances on vacuum science. Pergamon Press. Oxford. 1960.
6. Traczyk T., Mączyński M.: Matematyka stosowana w inżynierii chemicznej. WNT Warszawa 1970.

7. *Hobler T.*: Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. WNT Warszawa 1962.
8. *Ciborowski J.*: Fluidyzacja. WNT. Warszawa 1954.
9. *Ziołkowski Z.*: Destylacja i rektyfikacja. WNT. Warszawa 1966.
10. *Davisson J.F.*: Fluidized Particles. Cambridge Univ. 1963.
11. *Brown G.G.*: Operacje jednostkowe. PWT. Warszawa 1960.
12. *Perry J.H.*: Chemical Engineers Handbook. Mc Graw Hill. N.Y. 1963.
13. *Steinour R.H.*: Ind. Eng. Chem. **36**, 901, 1944.
14. *Leva M.*: Fluidization. Mc Graw Hill N.Y. 1959.
15. *Lewis W.K.*: Ind. Eng. Chem. **41**, 1104, 1949.
16. *Hoogendorn C.J.*: Chem. Eng. Sci. **9**, 205, 1959.
17. *Fowler F.C.*: Trans. Am. I. Ch. Eng. **39**, 491, 1943.

Rozdział 2
PROCESY CIEPLNE

SYMBOLE DO ROZDZ. 2

- a* — współczynnik (ogólny), powierzchnia właściwa wypełnienia
b — współczynnik (ogólny), stała
c — ciepło właściwe, prędkość głosu, stała
d — średnica
g — przyspieszenie grawitacyjne
h — wysokość
i — entalpia
k — współczynnik przenikania ciepła, stosunek ciepł właściwych (c_p/c_v)
n — liczba, wielokrotność
p — ciśnienie
q — natężenie strumienia cieplnego
r — ciepło parowania, promień
s — ciepło krzepnięcia
t — temperatura
u — prędkość liniowa
v — objętość
w — natężenie masowe przepływu
x — odległość, ułamek pary w jej mieszaninie cieczy, parametr dla czynnika geometrycznego
y — parametr dla czynnika geometrycznego, szerokość prześwitu
z — poziom, głębokość, parametr dla czynnika geometrycznego, stopień skraplania
- A* — skrót oznaczeniowy
B — skrót oznaczeniowy
C — ciepło właściwe, liczba kondensacji, cena
D — ilość destylatu, skrót oznaczeniowy
E — natężenie energii promieniowania, energia przy przepływie
F — powierzchnia grzejna (chłodząca)
G — prędkość masowa
K — ilość kondensatu, współczynnik ogólny koszt
L — długość, praca techniczna
M — masa, masa cząsteczkowa
P — ciśnienie
Q — ciepło
R — opór cieplny, promień, połowa grubości płyty, stała gazowa
S — siła, entropia, ilość surówki
T — temperatura (bezwzględna, strumienia gorącego)

U — energia wewnętrzna, napięcie
 V — objętość
 W — praca zewnętrzna, natężenie masowe przepływu
 X — parametr dla wymienników wielobiegowych
 Y — parametr dla wymienników wielobiegowych, liczba godzin pracy w roku, parametr dla wypełnień
 Z — opór przepływu, parametr dla wymienników wielobiegowych, parametr dla wypełnień

α — współczynnik wnikania ciepła, współczynnik absorpcji promieniowania
 β — sprawność chłodnicza
 γ — ciężar właściwy
 δ — grubość warstwy przewodzącej ciepło
 η — sprawność
 ε — współczynnik emisji promieniowania, współczynnik dla żeber, ułamek przestrzeni szkodliwej
 φ — czynnik emisyjny
 μ — lepkość dynamiczna
 λ — przewodnictwo cieplne właściwe, współczynnik zassania
 ρ — gęstość
 σ — współczynnik uniwersalny dla promieniowania, napięcie powierzchniowe
 ψ — czynnik geometryczny
 τ — czas
 Δ — różnica, iloraz różnicy temperatur
 Γ — natężenie masowe spływu cieczy na jednostkę szerokości ściany

Fo — liczba Fouriera
 Nu — liczba Nusselta
 Pr — liczba Prandtla
 Re — liczba Reynoldsa
 St — liczba Stanton

2. PROCESY CIEPLNE

2.1. Wybrane problemy techniki cieplnej

2.1.1. Szczególne przypadki przewodzenia ciepła

Stosownie do podstawowych wniosków z techniki cieplnej ciepło przewodzone w ciągu jednostki czasu określa podstawowe równanie

$$q = \frac{\lambda_m}{\delta} (t_1 - t_2) F_m \quad [2-1]$$

gdzie t_1, t_2 — temperatury na obu powierzchniach przewodzącej ściany, λ_m — przewodnictwo średnie materiału ściany (średnia arytmetyczna z przewodnictw w tych temperaturach: λ_1 i λ_2), δ — grubość tej ściany, a F_m — jej powierzchnia zastępcza. W przypadku dużej ściany płaskiej F_m jest wielkością stałą. Dla ściany cylindrycznej (rura grubościenna) wartość F_m jest średnią geometryczną powierzchni ściany wewnętrznej i zewnętrznej

$$F_m = \frac{F_2 - F_1}{\ln(F_2/F_1)} \quad [2-2]$$

W przypadku ściany sferycznej (czasza) wartość F_m jest średnią geometryczną $\sqrt{F_1 F_2}$.

Jeżeli ani przekrój warstwy F , ani jego grubość δ nie są możliwe osobno do określeń, opieramy się na zmodyfikowanym równaniu przewodnictwa

$$q = \frac{t_1 - t_2}{R} \quad [2-3]$$

gdzie R — opór cieplny układu ($\delta/\lambda_m F_m$).

Sytuacja taka ma miejsce w przypadku poziomej rury (pręta) o średnicy d i długości L ($L \gg d$) zakopanej na głębokości z w ziemi ($z \ll L$). Temperatura ściany tej rury jest t_1 , temperatura zaś ziemi w dużej odległości od rury — t_2 . Ciepło jest przewodzone od rury przez ziemię, płynąc (teoretycznie biorąc) nieskończenie daleko. Zakładamy, że z powierzchni gruntu strat nie ma. Układ taki nosi też nazwę półnieskończonego. Dla takiego układu matematycznie ustalono wartość oporu cieplnego

$$R = \frac{1}{2\pi L\lambda} \ln \frac{2L}{d} \left[1 + \frac{\ln(L/2z)}{\ln(L/2d)} \right] \quad [2-4]$$

gdzie λ — przewodnictwo układu półnieskończonego. Stąd można określić np. straty ciepła od rur zakopanych w ziemi.

W przypadku rury pionowej zakopanej w ziemi na swej długości L ($L \gg d$) teoretycznie obliczany opór cieplny wynosi

$$R = \frac{1}{2\pi L\lambda} \ln \frac{4L}{d} \quad [2-5]$$

Wreszcie dla kuli o średnicy d , zakopanej na głębokości z jest

$$R = \frac{1}{2\pi d\lambda} \left(1 + \frac{d}{4z} \right) \quad [2-6]$$

Niekiedy zachodzi jednocześnie wytwarzanie i przewodzenie ciepła (jak np. w przewodach elektrycznych). W przewodzie o objętości V_0 powstaje na jednostkę czasu ciepło q_0 . Stąd w części tej bryły odgraniczonej powierzchnią F od reszty tej bryły i mającej objętość V — powstaje ciepło (qV/V_0). Ciepło to jest przewodzone przez powierzchnię F , stąd wynika równanie

$$\frac{q_0}{V_0} V = -\lambda \left(\frac{dt}{dx} \right) F \quad [2-7]$$

gdzie prawa strona oznacza ciepło przewodzone według znanego równania Fouriera.

W przypadku pręta o długości L powierzchnia F ma kształt walcowy o promieniu x i równa się ($2\pi xL$). Objętość przez nią opisana v — wynosi (πx^2L), a objętość V_0 pręta (πR^2L). Podstawiając te wartości do poprzedniego równania, po jego scałkowaniu w granicach (t_1 , $x = 0$), (t_2 , $x = R$), otrzymamy następujący wynik

$$q_0 = \lambda_m (t_1 - t_0) 4\pi L \quad [2-8]$$

Stąd można znaleźć różnicę między temperaturą na osi walca i na jego powierzchni ($t_1 - t_0$).

W przypadkach przewodzenia ciepła przez ścianę wielowarstwową natężenia strumienia ciepłego q przenikającego przez każdą warstwę można przedstawić równaniem typu [2-3]

$$q = \frac{\Delta t_1}{R_1} = \frac{\Delta t_2}{R_2} = \frac{\Delta t_3}{R_3} \quad [2-9]$$

gdzie $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3$ — spadki temperatur w każdej z warstw, a R_1, R_2, R_3 — opory cieplne tych warstw.

Ogólny spadek temperatury Δt w ścianie wielowarstwowej jest sumą spadków w kolejnych warstwach

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 \quad [2-10]$$

Eliminując w tym równaniu spadki temperatur, przy pomocy poprzedniego równania otrzymamy

$$q = \frac{\Delta t}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta t}{R} \quad [2-11]$$

A więc ogólny opór cieplny R jest sumą oporów kolejnych warstw (opory szeregowo).

W równaniach tych przydatna jest koncepcja współczynnika wnikania ciepła

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta} \quad [2-12]$$

Stąd z definicji oporu wynika związek

$$R = \frac{1}{\alpha F_m} \quad [2-13]$$

Uwzględniając to wyrażenie oraz definicję współczynnika wnikania, otrzymamy stąd dla ściany wielowarstwowej

$$q = \frac{\Delta t}{\frac{1}{\alpha_1 F_1} + \frac{1}{\alpha_2 F_2} + \frac{1}{\alpha_3 F_3}} \quad [2-14]$$

gdzie F_1, F_2, F_3 — średnie wielkości powierzchni każdej z warstw. Dla ściany płaskiej jest ($F_1 = F_2 = F_3 = \dots = F$), co prowadzi do wzoru

$$q = \frac{\Delta t \cdot F}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3}} \quad [2-15]$$

W następujący sposób określamy współczynnik „sumaryczny” przenikania ciepła

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} \quad [2-16]$$

Prowadzi to do ogólnej postaci równania przewodzenia przez ścianę wielowarstwową

$$q = k \Delta t F \quad [2-17]$$

Z definicji współczynnika k wynika, że jest on mniejszy od najmniejszego ze współczynników wnikania ciepła α . Ponadto, jeżeli który z tych współczynników jest niewspółmiernie duży (np. $\alpha_3 \gg \alpha_1, \alpha_2$), wówczas można go opuścić, gdyż odwrotność jego jest znikomo mała. Oznacza to duże ułatwienie w obliczeniach.

W przypadku rur grubościennych wielowarstwowch w równaniu [2-14] przez F_1, F_2, F_3 należy rozumieć średnie logarytmiczne wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni każdej warstwy. Mnożąc licznik i mianownik tego równania przez powierzchnię wewnętrzną F_w lub zewnętrzną F_z całego układu (skrajnych warstw), możemy przedstawić natężenie przepływu dwoma wyrażeniami

$$q = k_w \Delta t F_w = k_z \Delta t F_z \quad [2-18]$$

gdzie współczynniki przenikania ciepła k_z i k_w są określone następująco

$$\frac{1}{k_z} = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{F_z}{F_1} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{F_z}{F_2} \right) + \frac{1}{\alpha_3} \left(\frac{F_z}{F_3} \right) \quad [2-19]$$

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{F_w}{F_1} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{F_w}{F_2} \right) + \frac{1}{\alpha_3} \left(\frac{F_w}{F_3} \right) \quad [2-20]$$

Obydwa współczynniki k_z i k_w są związane z sobą stosownie do równania [2-18]

$$k_w F_m = k_z F_z \quad [2-21]$$

Znając współczynnik k i współczynniki α , natężenie przepływu można przedstawić następująco:

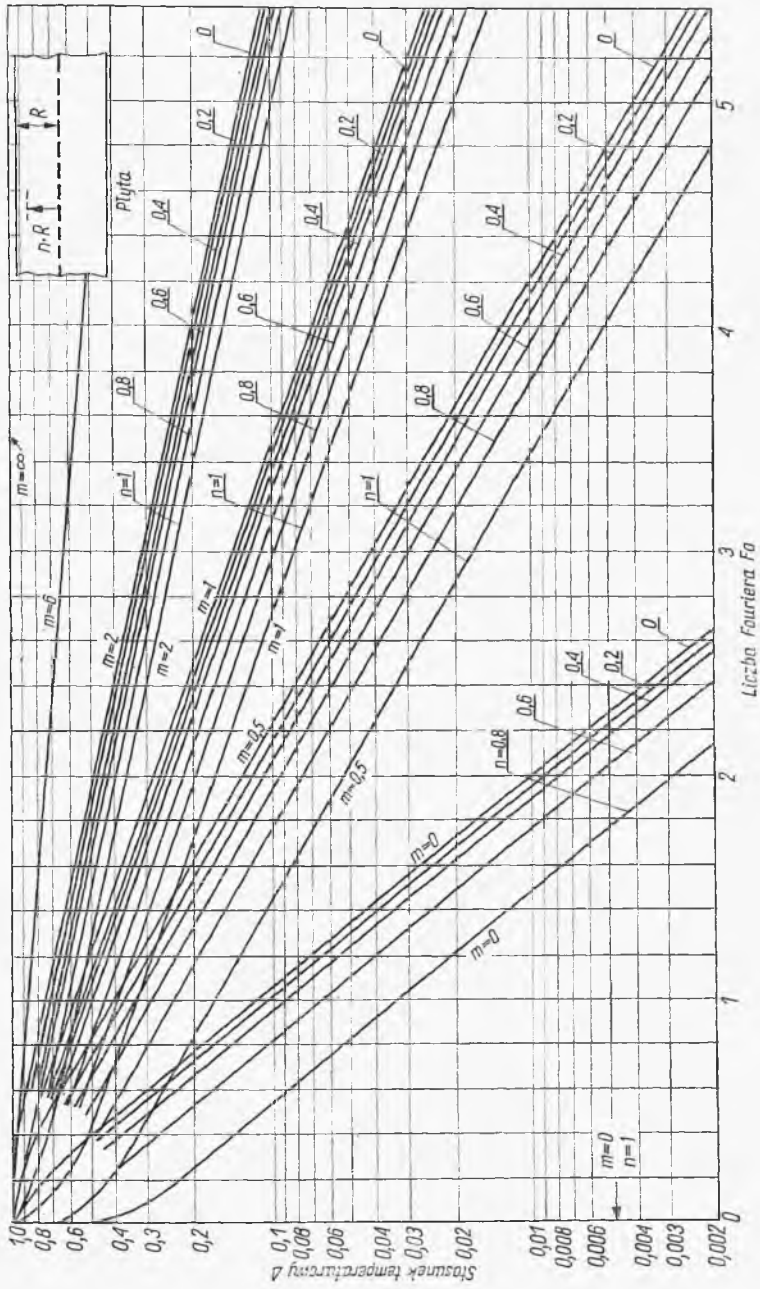
$$q = k \Delta t F = \alpha_1 (t_1 - t) F_1 = \alpha_2 (t_2 - t) F_2 = \alpha_3 (t_3 - t) F_3 \quad [2-22]$$

Równanie to daje też możliwość obliczenia temperatur na granicach warstw (t_1, t_2), gdy znane są temperatury skrajne (t_0 i t_3).

2.1.2. Ogrzewanie i chłodzenie brył

Na zasadzie rozwiązania równań różniczkowych przewodzenia ciepła dla szczególnego przypadku nieskończonej płyty płaskiej, nieskończonego walca, układu półnieskończonego (ograniczonego tylko płaszczyzną) i kuli, i to w przypadku utrzymywania powierzchni tego typu brył w stałej temperaturze (w czasie chłodzenia lub ogrzewania nieustalonego), możliwe jest uzyskanie zależności matematycznych przedstawionych w następującej postaci

$$\Delta = f(F_0, n) \quad [2-23]$$



Rys. 2-1. Wykres przewodzenia niestabilnego w płycie

gdzie Δ oznacza iloraz różnicowy temperatur

$$\Delta = \frac{t - t_0}{t_1 - t_0} \quad [2-24]$$

przy czym t_0 — temperatura powierzchni, t_1 — jednolita temperatura bryły na początku procesu, a t — zmienna temperatura w danym miejscu.

Liczba Fouriera Fo jest definiowana następująco:

$$Fo = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\tau}{R^2} \quad [2-25]$$

przy czym C — ciepło właściwe, a ρ — gęstość materiału bryły, R — promień walca, kuli lub połowa grubości płyty płaskiej lub odległości od płaszczyzny ograniczającej dla układu półnieskończonego.

Wreszcie przez n oznaczono funkcję miejsca:

$$n = \frac{R - x}{R} \quad [2-26]$$

gdzie x — odległość od osi, środka lub płaszczyzny symetrii.

Literatura podaje równania omawianej funkcji (3, 4), najdogodniej jednak posługiwać się wykresami. Na tej zasadzie np. dla dowolnego czasu (a więc wartości Fo) można znajdować też rozkład temperatur w danej bryle, jak to przedstawiono poglądowo na rys. 2-1 dla płaskiej płyty (pek linii dla $m = 0$). Całkowanie uzyskanych stąd krzywych temperaturowych daje możliwość obliczenia zawartości ciepła w bryle (rys. 2-2).

Zagadnienie może być rozszerzone, obejmując udział konwekcji w płycie czynnika chłodzącego lub ogrzewającego powierzchnię płyty. Opór cieplny konwekcji w płycie jest określony odpowiednim współczynnikiem wnikania ciepła α_k . Można dobrać dodatkową grubość zastępczej warstwy z tego samego materiału co płyta δ_z , wykazującą taki sam współczynnik wnikania. Grubość δ_z wynika stąd z zależności [2-12], a więc

$$\delta_z = \frac{\lambda}{\alpha_k} \quad [2-27]$$

Rozkład temperatur w płycie o grubości: $2(R + \delta_z)$ ma charakter zgodny z funkcją [2-23]. Obecnie jednak t_0 oznacza temperaturę płynu chłodzącego lub grzejącego. Stąd można też ograniczyć przebieg takich krzywych do grubości płyty rzeczywistej (rys. 2-3). Jak widać, temperatura powierzchni płyty ulega tu zmianom w czasie.

Zamiast operować grubościami fikcyjnymi ($R + \delta_z$) dogodniej przedstawić wprost stosunek temperaturowy w płycie Δ jako funkcję

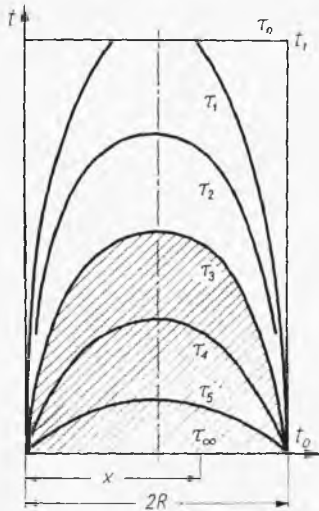
$$\Delta = \Psi(Fo, n, m) \quad [2-28]$$

gdzie m odpowiada określonym warunkom konwekcji i jest równe

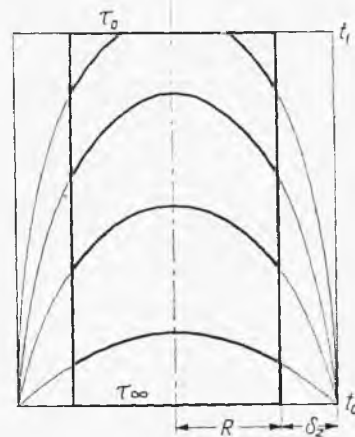
$$m = \frac{\delta_z}{R} = \frac{\lambda}{\alpha_k R} \quad [2-29]$$

Wykresy takich funkcji zostały sporządzone (rys. 2-1). Każdy z pęków linii odnosi się do innej wartości m (konwekcji). Dla konwekcji doskonałej $m = 0$, co daje stałość temperatury na powierzchniach płyty. W każdym z pęków pojedyncze linie odnoszą się do innej wartości n — względnego położenia.

Stąd już dla dowolnego czasu (a więc liczby Fo), danego miejsca w płycie (n) i określonych warunków konwekcji (m) łatwo odczytamy z takiego wykresu wartości Δ . Znając temperaturę początkową płyty t_1



Rys. 2-2. Rozkład temperatur w płycie



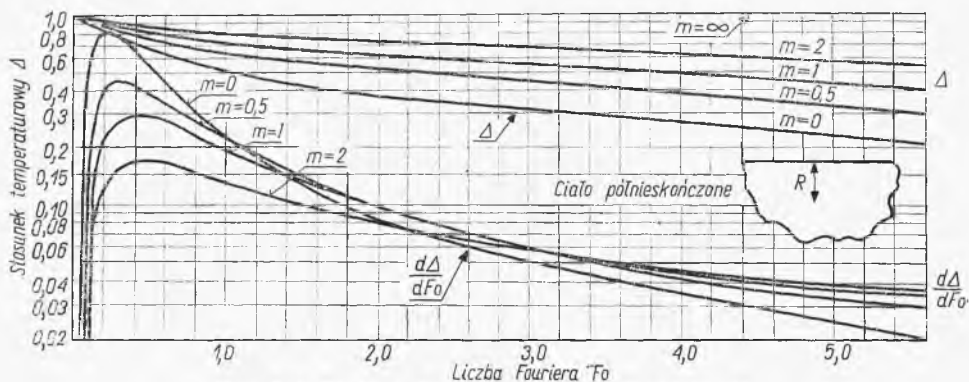
Rys. 2-3. Uwzględnienie konwekcji

oraz temperaturę płynu t_0 , określamy stąd temperaturę t panującą w rozpatrywanym miejscu w danym czasie od początku trwania procesu τ .

Krzywe rozkładu temperatury w płycie płaskiej (rys. 2-2) wykazują maksima na płaszczyźnie symetrii. Oznacza to, że gradient $(\partial t / \partial x)$ jest tam równy zero. Nie ma zatem przepływu ciepła przez tę płaszczyznę. Gdyby więc odrzucić połowę płyty (po jednej stronie płaszczyzny symetrii), a część odrzuconą zastąpić doskonałą izolacją, wtedy rozkład krzywych temperaturowych w pozostałej części płyty nie uległby zmianie. Stąd wynika wniosek, że wykres przedstawiony na rys. 2-1, aktualny dla płyty obustronnie chłodzonej lub ogrzewanej, może być też użytkowany w przypadku płyty jednostronnie zaizolowanej, z warunkiem jednak, że obecnie R (występujące w liczbach Fo i n) oznacza całą grubość płyty.

Analogiczne obliczenia jak dla płyty były przeprowadzone dla walca nieskończonego, dając w wyniku wykres podobnego charakteru jak dla płyt. To samo dotyczy też ogrzewania lub chłodzenia kul.

Również opracowany został ośrodek „półnieskończony”, czyli układ ograniczony tylko płaszczyzną (nagrzewaną lub chłodzoną) i rozciągający się do nieskończoności po drugiej stronie tej płaszczyzny. Dla tego



Rys. 2-4. Wykres dla ośrodka półnieskończonego

przypadku liczba Fo jest definiowana odległością R danego miejsca od tej płaszczyzny. Stąd stosunek temperatury Δ jest funkcją tylko dwóch zmiennych Fo i m (tylko jeden pęk krzywych na wykresie (rys. 2-4).

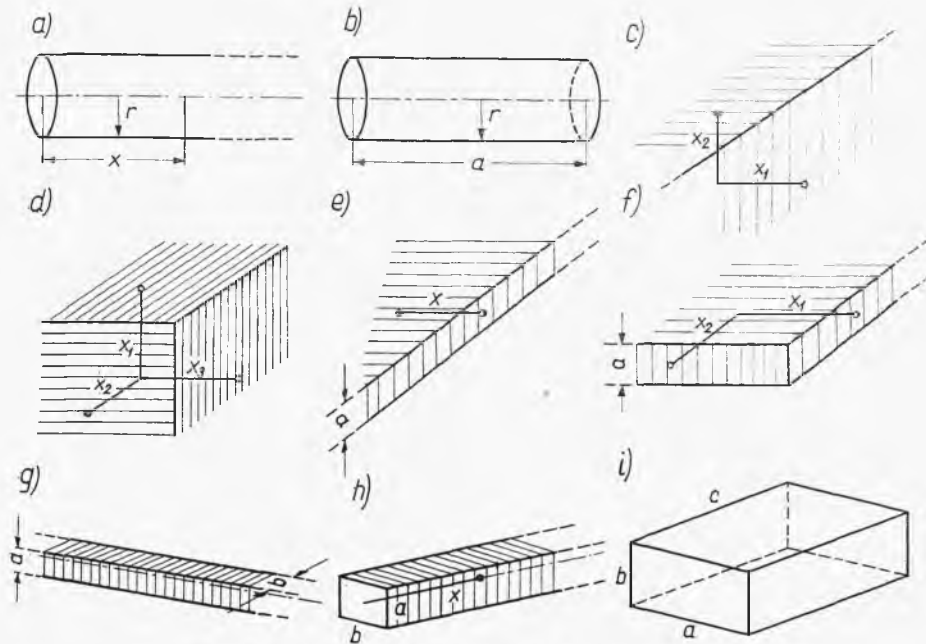
Dla brył będących kombinacjami geometrycznymi (przenikanie) tych kształtów podstawowych (płyty nieskończonej P , walca nieskończonego W i ośrodka półnieskończonego C) można określać zmienność temperatur w czasie, ale tylko dla określonych miejsc lub osi symetrii. Dotyczy to przypadku, gdy temperatura na powierzchni bryły jest stała (doskonała konwekcja w płynie otaczającym).

Układ takich brył utworzonych z kształtów podstawowych (P , W , C) jest przedstawiony na rys. 2-5. Tak więc np. walec skończony jest wynikiem przenikania płyty nieskończonej i walca nieskończonego (P , W), prostopadłościan zaś powstaje przez przenikanie się 3 płyt nieskończonych (P , P , P). Na rys. 2-6 przedstawiono wartości Δ w zależności od Fo (doskonała konwekcja $m = 0$) dla osi symetrii walca W , płyty P i dla ciała półnieskończonego C . Okazuje się, że dla brył „pochodnych” wartości Δ w miejscach o wymienionych cechach symetrii można obliczyć jako iloczyn wartości Δ dla kształtów podstawowych. Tak więc np. dla walca skończonego (P , W) będzie

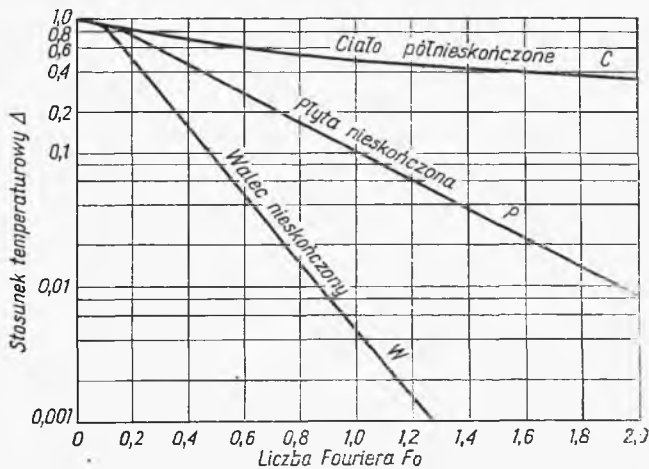
$$\Delta = \Delta_W \cdot \Delta_P \quad [2-30]$$

przy czym Δ jest aktualne dla miejsca przecięcia się płaszczyzny symetrii płyty z osią walca, a więc dla środka symetrii walca skończonego. Stąd też

dla danego czasu τ przy pomocy promienia walca R_W oblicza się liczbę Fouriera Fo_W i z przebiegu linii W na wykresie (rys. 2-6) znajduje się Δ_W . Następnie przy pomocy połowy wysokości walca skończonego R_P określa się Fo_P i z wykresu (linia P) odczytuje się wartość Δ_P . Iloczyn tych wartości stosownie do 2-30 daje Δ . Znając temperaturę początkową całej bryły t_1 , temperaturę czynnika grzejącego lub chłodzącego t_0 , stosownie do



Rys. 2-5. Bryły utworzone w wyniku przenikania



Rys. 2-6. Wykres dla układów podstawowych

znaczenia Δ znajdziemy temperaturę t w środku symetrii walca skończonego po czasie τ .

Analogicznie można określać zmiany temperatury w czasie dla dowolnych punktów walca półnieskończonego (C, W) — rys. 2-5a, w każdym punkcie ośrodka „1/4 — nieskończonego” (C, C) — rys. 2-5c, w każdym punkcie ośrodka „1/8 — nieskończonego” (C, C, C) — rys. 2-5d, w każdym punkcie płaszczyzny symetrii płyty półnieskończonej (P, C) — rys. 2-5e. Jeżeli dana bryła powstała z trzech kształtów przedstawionych, wówczas Δ jest iloczynem trzech wyrazów np. dla prostopadłościanu ($\Delta_p, \Delta'_p, \Delta''_p$) — rys. 2-5i.

2.1.3. Wybrane problemy promieniowania cieplnego

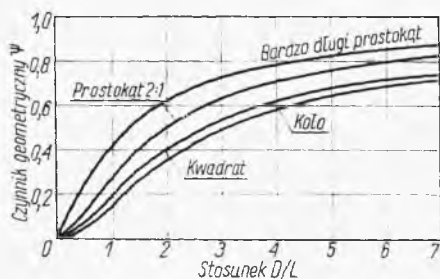
Wymianę ciepła przez promieniowanie między dwiema doskonale czarnymi powierzchniami ciał stałych o temperaturach T_1 i T_2 określa przedstawione równanie oparte na prawie Stefana i prawie Lamberta

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)F_1 \cdot \psi_{1,2} \quad [2-31]$$

gdzie σ — stała uniwersalna ($4,9 \cdot 10^{-8}$ kcal/m² · K⁴ h), F_1 — wielkość jednej z powierzchni, a $\psi_{1,2}$ — czynnik geometryczny będący funkcją wielkości powierzchni F_1 i F_2 , ich odległości i ustawień.

Obliczenie czynnika stanowi osobny problem matematyczny dla każdej sytuacji przestrzennej. Okazuje się jednak, że wystarcza znajomość tylko kilku zasadniczych sytuacji.

Dla równolegle ustawionych prostokątów wartości czynnika geometrycznego uzyskane na zasadzie analogicznych obliczeń przedstawiono na



Rys. 2-7. Czynnik geometryczny figur równoległych

rys. 2-7. Natomiast rys. 2-8 dotyczy dwóch prostokątów wzajemnie prostopadłych i posiadających wspólną krawędź x . Wartości $\psi_{1,2}$ są funkcją stosunku (y/x) i (z/x) gdzie y — druga z krawędzi powierzchni F_1 , a z — dotyczy powierzchni F_2 .

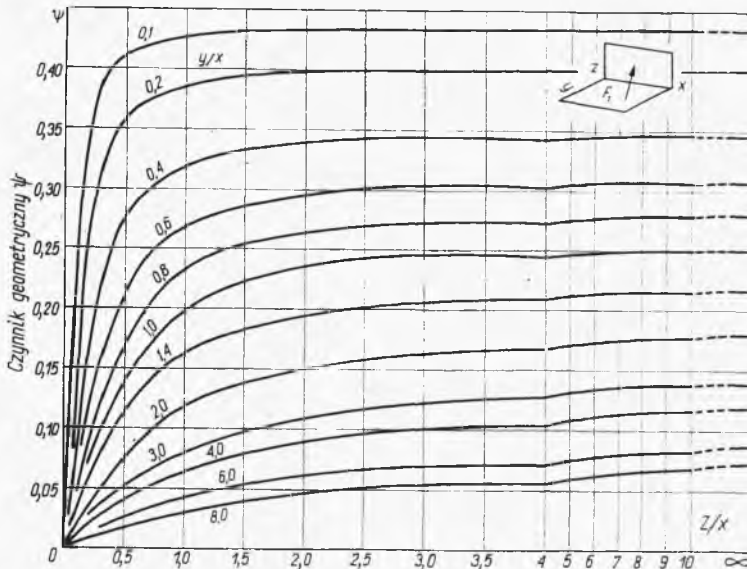
Jeżeli w mianowniku równania [2-31] F_1 zastąpić przez F_2 , wówczas otrzymamy czynnik $\psi_{2,1}$ (od powierzchni F_2 do F_1). Równanie przenikania ciepła będzie miało wtedy postać

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)F_2 \cdot \psi_{2,1}$$

Porównując wyrażenia [2-31] i [2-32], znajdujemy związek między obu czynnikami

$$F_1 \psi_{1,2} = F_2 \psi_{2,1} \quad [2-33]$$

Druga ważna zależność wynika stąd, że jeżeli powierzchnia F_1 styka się z układem czarnych powierzchni $F_2, F_3 \dots$, tworząc układ zamknięty, wówczas całe promieniowanie z powierzchni F_1 zostaje pochłonięte przez



Rys. 2-8. Czynnik geometryczny dla prostokątów prostokątnych

sąsiadujące powierzchnie. Ponieważ czynnik $\psi_{1,2}$ wskazuje, jaka część promieniowania z powierzchni F_1 jest pochłonięta przez powierzchnię F_2 , stąd dla takiego zamkniętego układu będzie

$$\psi_{1,2} + \psi_{1,3} + \psi_{1,4} + \dots = 1 \quad [2-34]$$

Zależności [2-33] i [2-34] ułatwiają obliczenie czynników geometrycznych. Tak więc z zależności [2-33] wynika, że dla układu dwóch rur koncentrycznych czynnik od rury wewnętrznej do zewnętrznej jest równy stosunkowi powierzchni lub średnicy rury mniejszej do większej.

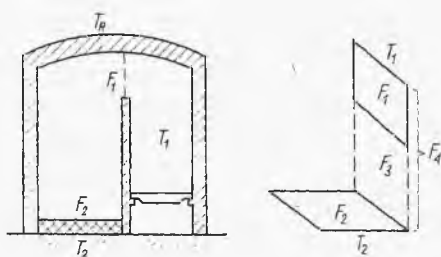
Można też określić, ile ciepła otrzymuje w piecu (rys. 2-9) ładunek o temperaturze T_2 bezpośrednio przez promieniowanie z paleniska o temperaturze T_1 . Palenisko można traktować jako wgłębienie o stałej temperaturze. A więc jego działanie jest równoważne promieniowaniu powierzchni czarnej o wielkości F_1 (rys. 2-9) u wylotu z tego paleniska. Zauważmy, że dla konfiguracji prostokątów F_1, F_2 (bez wspólnej krawędzi) brak jest wykresów ψ . Ale, jak wskazano na rys. 2-9, powierzchnia F_4 jest sumą F_1 i F_3 skąd wniosek

$$\psi_{2,4} = \psi_{2,1} + \psi_{2,3} \quad [2-35]$$

Uwzględniając równanie [2-33], otrzymamy stąd

$$\psi_{1,2} = (\psi_{2,4} - \psi_{2,3}) \frac{F_2}{F_1} \quad [2-36]$$

Czynniki $\psi_{2,4}$ i $\psi_{2,3}$ dla prostopadłych prostokątów o wspólnej krawędzi można określić przy pomocy wykresu (rys. 2-8). Dalej wg ostatniego rów-



Rys. 2-9. Promieniowanie w piecu

niania znajduje się czynnik $\psi_{1,2}$, a następnie przy pomocy wyrażenia [2-31] — przenikające ciepło.

W literaturze traktującej o zagadnieniach cieplnych (4) można znaleźć rozwiązania czynników geometrycznych dla innych bardziej skomplikowanych układów (np. pęku rur).

Weźmy pod uwagę układ, w którym oprócz czynnych powierzchni F_1 i F_2 (doprowadzającej i odprowadzającej ciepło) występują też powierzchnie adiabatyczne zamykające układ (np. dobrze zaizolowane ściany pieca).

W takim przypadku powierzchnia F_2 otrzymuje nie tylko energię z bezpośredniego promieniowania powierzchni F_1 , ale też część energii odbitej przez ściany adiabatyczne. Równanie ciepłne mieć będzie wówczas postać

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) F_1 \bar{\psi}_{1,2} \quad [2-37]$$

gdzie $\bar{\psi}_{1,2}$ jest to tzw. czynnik refrakcyjny, którego znaczenie można wprowadzić w postaci następującej

$$\bar{\psi}_{1,2} = \frac{F_2 - F_1 \cdot \psi_{1,2}^2}{F_1 + F_2 - 2F_1 \cdot \psi_{1,2}} \quad [2-38]$$

Widoczne jest, że czynnik refrakcyjny nie zależy od wielkości, kształtu i ustawień powierzchni odbijających, jeżeli tylko zamykają one układ. Nie odgrywają też roli współczynniki emisji z tych ścian. Obojętne jest, czy promieniowanie jest całkowicie odbite, czy też w części odbite, a w części pochłonięte i następnie wyemitowane, byle powierzchnie te były rzeczywiście adiabatyczne od zewnątrz.

Aktualna jest również zależność typu [2-33], wiążąca czynniki refrakcyjne $\bar{\psi}_{1,2}$ oraz $\psi_{1,2}$.

Jeżeli powierzchnie czynne F_1 i F_2 nie są czarne, ale szare o współczynnikach emisji ε_1 i ε_2 , wówczas przepływ ciepła zmienia się i może być przedstawiony równaniem analogicznym do wyrażen [2-31] i [2-37]

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)F_1 \cdot \varphi_{1,2} \quad [2-39]$$

gdzie $\varphi_{1,2}$ — tzw. czynnik emisyjny, którego znaczenie można wyprowadzić

$$\frac{1}{\varphi_{1,2}} = \frac{1}{\psi_{1,2}} + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1\right) + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right) \quad [2-40]$$

Czynniki $\varphi_{1,2}$ i $\psi_{1,2}$ też są związane ze sobą zależnością typu [2-33].

2.1.4. Ogrzewanie promiennikowe

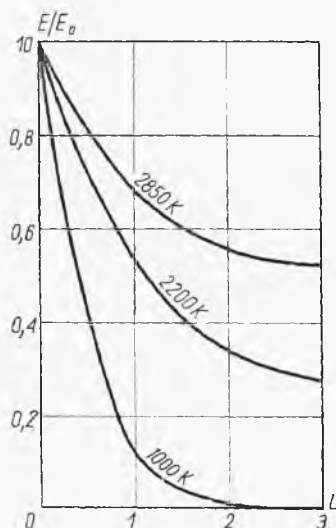
Przenoszenie ciepła przez promieniowanie może mieć miejsce nie tylko wewnątrz pieców lub aparatów, w których ściany są nagrzane do bardzo wysokiej temperatury, ale może zachodzić również w aparatach, w których panuje dużo niższa temperatura. Stosuje się bowiem sztuczne źródła promieniowania cieplnego (radiatory), zasilane energią z zewnątrz. Rolę takiego radiatora spełnia lampa gazowa albo częściej lampa elektryczna o stosunkowo niskiej temperaturze żarzenia ($T < 2500$ K). Lampy zwykle są wyposażone w reflektor kształtu parabolicznego, kulistego, eliptycznego lub kombinowanego w celu skierowania promieniowania w określone miejsce. Taki radiator może więc emitować duże ilości energii promienistej, choć temperatura jego otoczenia pozostaje niska.

Jeżeli promieniowanie z tych lamp padnie na powierzchnię materiału, nad którą przelatywa gaz o niewysokiej temperaturze (materiał jest więc zimny), to — jak wiemy — tuż przy powierzchni występuje absorpcja promieniowania. W przypadku niezbyt wysokiego przewodnictwa cieplnego tych materiałów cienka warstwa przy powierzchni ulega szybkiemu ogrzewaniu, natomiast wewnątrz, jeżeli czas naświetlania nie będzie zbyt długi, pozostanie zimne. Metoda ta ma specjalne znaczenie przy suszeniu powierzchni malowanych i lakierowanych, stosowana jest również dla innych powłok ochronnych.

Istotną rzeczą jest dobór właściwej temperatury źródła promieniowania. Jest to uwarunkowane przenikliwością promieniowania. Im mniejsza jest odległość fali promieniowania, tym większa jest przenikliwość. Stosunek E/E_0 jako funkcję temperatury promieniowania i grubości warstwy (wody) L mm przedstawiono na wykresie (rys. 2-10), gdzie E_0 — natężenie promieniowania na powierzchni E w głębi płyty. Temperatura żarzenia lampy musi być tak dobrana, aby niemal cała absorpcja promieniowania zachodziła na grubości ogrzewanej powłoki (farby, lakieru). Gdyby temperatura była za wysoka, wówczas bardziej przenikliwe promieniowanie ogrzewałoby nieużytecznie (lub szkodliwie) przedmiot pod warstwą farby.

Gdyby temperatura była za niska, wówczas następowałoby tylko powierzchniowe schnięcie farby, a pod nią pozostałyby warstwa ciekła.

Weźmy pod uwagę jednostkę powierzchni naświetlanej, płytę o niewielkiej grubości. Na powierzchnię tę pada promieniowanie o natężeniu E , które można odczytać z charakterystyki stosowanych lamp. W czasie $d\tau$ zostanie zaabsorbowane ciepło dQ , które wynosi $(\alpha E d\tau)$, gdzie α — oznacza współczynnik absorpcji powierzchni. Część tego zaabsorbowanego ciepła jest zużyta na podgrzanie płyty. Jeżeli grubość płyty wynosi ρ , a ciepło właściwe c , wtedy ciepło potrzebne do podgrzania płyty o dt i przypadają-



Rys. 2-10. Przenikalność promieniowania

ce na jednostkę powierzchni wynosi $(c \cdot \rho L dt)$. Pozostała część ciepła zaabsorbowanego będzie oddana przez konwekcję do gazu przepływającego wzdłuż powierzchni płyty. Oznaczając przez α_k współczynnik przenikania ciepła przez konwekcję od płyty do gazu, wyrażamy tę część ciepła jako

$$n\alpha_k(t-t_g)d\tau \quad [2-40a]$$

gdzie t — temperatura płyty, t_g — temperatura gazu.

Wyraz n jest stosunkiem powierzchni oddającej ciepło przez konwekcję do powierzchni naświetlanej. Płyta bowiem może być naświetlana jednostronnie, a chłodzona przez gaz dwustronnie (wtedy $n = 2$). Ponieważ tyle samo ciepła dopływa do płyty przez promieniowanie, ile się w niej gromadzi i odpływa przez konwekcję, więc

$$\alpha E d\tau = c\rho L dt + n\alpha_k(t-t_g)d\tau \quad [2-41]$$

Z zależności tej otrzymamy równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{\alpha E}{c\rho L} - \frac{n\alpha_k(t-t_g)}{c\rho L} \quad [2-42]$$

Traktując temperaturę gazu t_g i współczynnik konwekcji α_k jako stałe, można stąd obliczyć maksymalną temperaturę nagrzewania się płyty ($dt/d\tau = 0$)

$$t_m = t_g + \frac{\alpha E}{n\alpha_k} \quad [2-43]$$

Uwzględniając to wyrażenie w równaniu poprzednim, po przekształceniu możemy je scałkować

$$\int_{t_0}^t \frac{dt}{t_m + t} = \frac{n\alpha_k}{c\varrho L} \tau \quad [2-44]$$

Po obliczeniu całki znajdziemy temperaturę płyty t jako funkcję czasu naświetlania τ

$$t = t_m - (t_m - t_0) \exp\left(-\frac{n\alpha_k}{c\varrho L} \tau\right) \quad [2-45]$$

Można też określić sprawność nagrzewania, czyli stosunek ciepła pobranego przez płytkę $c\varrho L(t - t_0)$ do energii promieniowania ($\alpha E\tau$). Uwzględniając wyrażenia [2-43] i [2-45], otrzymamy

$$\eta = \left(\frac{t_m - t_0}{t_m - t_g}\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{n\alpha_k}{c\varrho L} \tau\right)}{\frac{n\alpha_k}{c\varrho L} \tau} \quad [2-46]$$

Wynika stąd, że im wyższa temperatura gazu t_g , tym wyższa sprawność η . Przy $t_g > t_0$ może nawet $\eta > 1$, gdyż wówczas gaz nie chłodzi, ale ogrzewa płytę.

2.1.5. Promieniowanie gazowe

Jeżeli w aparacie (w rurze, piecu) o czarnych ścianach jest zawarty gaz promieniujący ciepło, wówczas jeżeli znany byłby współczynnik emisji ε_g , temperatura ścian aparatu T_s , jej powierzchnia F wówczas można przedstawić promieniowanie powierzchni „bryły” gazowej stosownie do prawa Stefana

$$q_1 = \varepsilon_g \sigma T_s^4 F \quad [2-47]$$

Energia emitowana przez czarną ścianę naczynia według prawa Stefana wynosi ($\sigma T_s^4 F$). Z tego gaz absorbuje część α_g , czyli

$$q_2 = \alpha_g \sigma T_s^4 F \quad [2-48]$$

gdzie α_g — współczynnik absorpcji warstwy gazowej.

Całkowita ilość ciepła, jaką pobierają ścianki naczyń od bardziej gorącego gazu (lub odwrotnie), będzie różnicą tych pozycji

$$q = \sigma(\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_s^4) F \quad [2-49]$$

Jeżeli ściana naczyń jest szara, o współczynniku emisji ε_s , wówczas ścianka otrzyma nieco więcej niż ($\varepsilon_s q$) energii, gdyż niezaabsorbowane przez ściankę promieniowanie zostaje odbite i po przejściu przez warstwę gazu (gdzie jest absorbowane tylko nieznacznie) pada znów na przeciwną ściankę naczyń. Ponieważ ε_s jest dość bliskie jedności, więc w przybliżeniu równanie [2-49] można pomnożyć przez średnią ε_s i jedności

$$q = \left(\frac{\varepsilon_s + 1}{2} \right) \cdot \sigma(\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_s^4) F \quad [2-50]$$

W przypadku płomienia pyłu węglowego (świecącego), a więc zawierającego duże ilości ciała stałego o wysokim współczynniku absorpcji, można przyjąć współczynnik emisji równy jedności.

Zagadnienie sprowadza się zatem do określenia współczynnika emisji i absorpcji warstwy gazowej. Jak wykazuje prawo Beera, istotny jest iloczyn (pL), tj. ciśnienie cząstkowego gazu optycznie czynnego oraz grubości warstwy gazowej. Optycznie czynne w podczerwieni, gdzie leży maksimum energii widma promieniowania cieplnego, są tylko gazy o budowie asymetrycznej, tj. H_2O , CO_2 , SO_2 .

Ogólnie biorąc, współczynnik absorpcji gazu jest funkcją temperatury gazu T_g , źródła promieniowania T_s i iloczynu (pL)

$$\alpha = f(T_g, T_s, pL) \quad [2-51]$$

Współczynnik emisji będzie zaś funkcją tylko T_g i (pL)

$$\varepsilon = \varphi(T, pL) \quad [2-52]$$

Jeżeli warstwa gazowa ma kształt bardziej złożony, powstaje problem określenia zastępczej jej grubości L_z . Drogi promieni w takiej warstwie będą bowiem różne dla różnych kierunków. Wartości L_z obliczone teoretycznie (24) przedstawiono w tabl. 2-1.

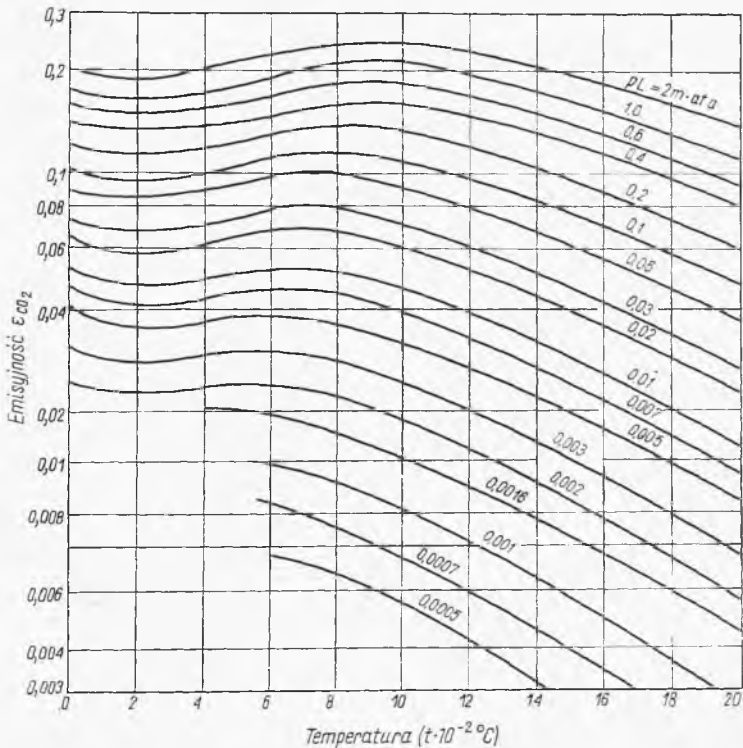
Wartości emisyjności obliczono na zasadzie znajomości widma podczerwonego. Dane dla CO_2 w postaci funkcji [2-52] przedstawiono na rys. 2-11. Iloczyn (pL_z) obliczony jest za pomocą ciśnienia cząsteczkowego danego gazu. Ten sam wykres może być użytkowany do określania współczynników absorpcji gazu. Jeżeli temperatura gazu jest wyższa niż ścianki promieniującej ($T_g > T_s$), wówczas wartości ε odczytuje się wprost z tego wykresu. Natomiast gdy $T_g < T_s$, wtedy określa się α według metody wyrażonej wzorem roboczym

$$\alpha_c = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^{0,65} \varphi \left(T_s \frac{pL T_s}{T_g} \right) \quad [2-53]$$

a więc odczytuje się z wykresu wartości dla temperatury T_s i z krzywej o nominalnej wartości pL równej $(pL T_s / T_g)$. Wynik odczytany mnoży się przez $(T_g / T_s)^{0,65}$.

Zastępcza grubość warstwy L_z

Lp.	Kształt	Wymiar charakterystyczny D	L_z/D
1	Kula	średnica	0,60
2	Cylinder nieskończony	średnica	0,90
3	Cylinder o średnicy równej wysokości, promieniający do środka podstawy	średnica	0,77
4	Cylinder o średnicy $D=H$ (wysokości), promieniający do całej powierzchni	średnica	0,60
5	Cylinder nieskończony o przekroju półkolistym, promieniający do środka płaskiej ściany	średnica	0,63
6	Dwie równoległe płaszczyzny nieskończone	odstęp	1,8
7	Sześcian	krawędź	0,60
8	Prostopadłościan o krawędziach: $1 \times 2 \times 6$	najkrótsza krawędź	1,06
9	Przestrzeń międzyrurkowa, rozstawienie trójkątne, prześwit równy średnicy	prześwit	2,8
10	Przestrzeń międzyrurkowa, rozstawienie kwadratowe, prześwit równy średnicy	prześwit	3,5



Rys. 2-11. Emisyjność dwutlenku węgla

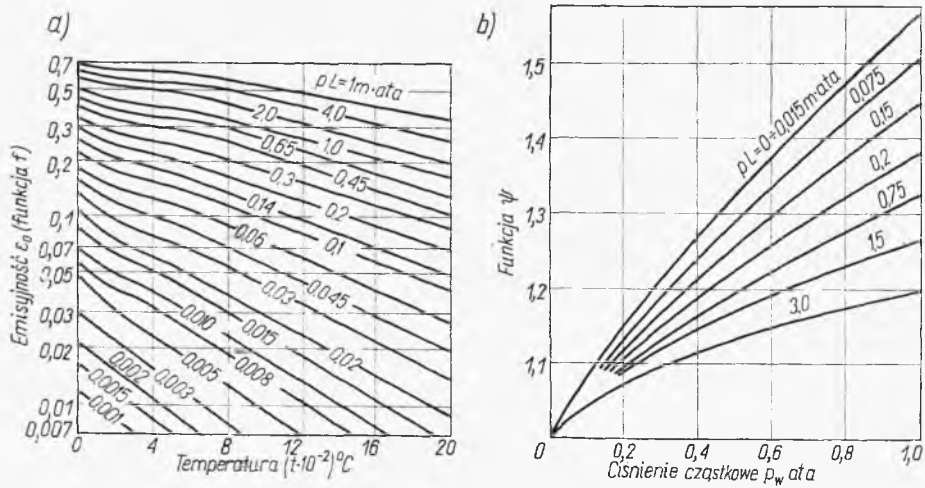
Podobny wykres został też sporządzony dla pary wodnej (rys. 2-12). Współczynnik emisji jest tu iloczynem dwóch funkcji

$$\varepsilon_w = f(T_g, pL) \psi(p, pL) \quad [2-54]$$

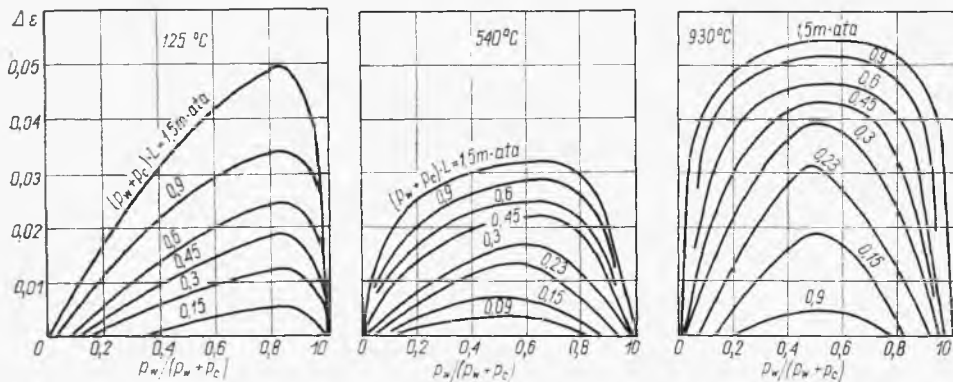
gdzie p — ciśnienie cząstkowe pary wodnej. Wartości każdej z tych funkcji podaje osobny wykres. Jeżeli na osi temperatur odczytamy temperaturę ścianek T_s naczynia zawierającego gaz, otrzymamy wówczas współczynnik absorpcji α_w .

W przypadku wystąpienia mieszaniny pary wodnej i dwutlenku węgla współczynnik emisji mieszaniny ε wyraża się następująco:

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_w - \Delta\varepsilon \quad [2-55]$$



Rys. 2-12. Emisyjność pary wodnej



Rys. 2-13. Poprawki na emisyjność mieszania

gdzie ε_c i ε_w odnoszą się do CO_2 i H_2O , a poprawka $\Delta\varepsilon$ jest funkcją następującą

$$\Delta\varepsilon = f \left[T_g \frac{p_w}{p_w + p_c} (p_w + p_c) L \right] \quad [2-56]$$

gdzie p_w i p_c — ciśnienia cząstkowe H_2O i CO_2 .

Wartości tej funkcji przedstawiono na rys. 2-13. Z wykresów tych można też określać poprawkę $\Delta\alpha$, którą odejmuje się od sumy $(\alpha_w + \alpha_c)$. Należy tylko odczytywać wartość $\Delta\varepsilon$ z wykresu (rys. 2-13), biorąc pod uwagę temperaturę ścianki T_s , a nie temperaturę gazu.

2.1.6. Promieniowanie i konwekcja

Promieniowanie i konwekcja zachodzi jednocześnie podczas przepływu gorących gazów (w piecach i paleniskach). Ciepło przenikające do ogrzewanej powierzchni od gazu jest sumą ciepła konwekcji q_k i promieniowania q_r

$$q_k = \alpha_k (t_2 - t_1) F \quad [2-58]$$

gdzie t_2 — temperatura gazu, t_1 — temperatura powierzchni F , α_k — współczynnik konwekcji.

Analogicznie można wyrazić natężenie ciepła przez promieniowanie

$$q_r = \alpha_r (t_2 - t_1) F \quad [2-59]$$

Znaczenie współczynnika promieniowania α_r — można wyprowadzić, porównując ostatnie wyrażenie z równania [2-39]

$$\alpha_r = \sigma \varphi_{1,2} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2 - T_1} \quad [2-60]$$

Jeżeli teraz przyjmiemy, że średnia arytmetyczna T_m temperatury T_1 i T_2 jest w przybliżeniu równa ich średniej geometrycznej, wówczas możemy przekształcić iloraz różnicowy

$$\begin{aligned} \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2 - T_1} &= (T_2^2 + T_1^2) (T_2 + T_1) = [(T_2 + T_1)^2 - 2T_m] 2T_m = \\ &= [(2T_m)^2 - 2T_m^2] 2T_m = 4T_m^3 \end{aligned} \quad [2-61]$$

co pozwala wyrazić współczynnik promieniowania w postaci

$$\alpha_r = 4\sigma \varphi_{1,2} T_m^3 \quad [2-62]$$

W przypadku gdy promieniuje gaz i jedna powierzchnia (np. gaz przepływający rurą), wtedy stosownie do równania [2-50], przy założeniu ($\varepsilon_g \simeq \alpha_g$), otrzymamy analogicznie wyniki

$$\alpha_r = 4\sigma\varepsilon_g \left(\frac{\varepsilon_g + 1}{2} \right) T_m^3 \quad [2-63]$$

Obliczając tak α_r , pełne natężenie ciepła wyrażamy następująco:

$$q = (\alpha_r + \alpha_k)(t_2 - t_1)F_1 \quad [2-64]$$

Niekiedy ciało stałe może pobierać ciepło przez konwekcję, a oddawać przez promieniowanie (lub odwrotnie), jak to ma miejsce przy pomiarze temperatury gazu t_g płynącego rurą o temperaturze t_s różniącej się znacznie od temperatury tego gazu. Termometr wskazuje wtedy temperaturę t , różniącą się znacznie od szukanej temperatury gazu.

W tym przypadku ilość ciepła pobierana przez termometr, np. od bardziej gorącego gazu, musi być równa ciepłu wypromieniowanemu przez termometr do zimniejszej ścianki rury, co można wyrazić następująco:

$$\frac{q}{F} = \alpha_k(t_g - t) = \alpha_r(t - t_s) \quad [2-65]$$

Znając współczynniki α_k i α_r oraz temperatury t_s i t , można stąd określić błąd termometryczny ($t - t_g$), a więc i prawdziwą temperaturę gazu t_g . Błąd ten może być poważny przy znacznej różnicy temperatur gazu i ścienny. Aby go obniżyć, jak wskazuje ostatnie równanie, należy zwiększyć współczynnik konwekcji lub zmniejszyć współczynnik promieniowania α_r . Według rozważań o konwekcji ciepła przy przepływie gazu normalnie do rur i prętów (termometr, termopara) współczynnik α_k rośnie przy zwiększeniu prędkości przepływu gazu oraz przy zmniejszeniu średnicy pręta. Daje to wytyczne do zmniejszenia błędu temperaturowego (zwięźlenie strumienia przed przyrządem). Inny sposób redukcji tego błędu polega na pokryciu przyrządu osłoną o niskim współczynniku emisji ε_1 (np. posrebrzenie). Wtedy stosownie do równania [2-40] będzie maleć czynnik emisyjny $\varphi_{1,2}$ ($F_1/F_2 \approx 0$), a według zależności [2-62] wywołuje to redukcję współczynnika promieniowania α_r .

2.1.7. Określanie ciepła procesu przepływowego

Weźmy pod uwagę przepływ między przekrojami 1, 2, którym odpowiadają zmiany poziomów: z_1 i z_2 , średnich prędkości: u_1 i u_2 oraz ciśnienia p_1 i p_2 . Między przekrojami jest doprowadzone ciepło Q do zagrzewacza oraz praca mechaniczna L do pompy.

Bilans energetyczny takiego układu, licząc na 1 kg płynu, musi uwzględniać doprowadzenie i odprowadzenie energii potencjalnej E_p , ki-

netycznej E_k , objętościowej E_0 oraz wewnętrznej U . Również należy uwzględnić ciepło Q i pracę L

$$E_{p1} + E_{K1} + E_{01} + Q + L + U_1 = E_{p2} + E_{L2} + E_{02} + U_2 \quad [2-66]$$

Energia potencjalna E_p jest równa iloczynowi wysokości z oraz siły ciężkości działającej na masę 1 kg płynu. Siła ta jest iloczynem tej masy i przyspieszenia g (9,81 m/s²)

$$E_p = zg \quad [2-67]$$

Energia objętościowa jest równa pracy potrzebnej do wytworzenia objętości v zajętej przez 1 kg płynu pod ciśnieniem p . W celu jej określenia wyobraźmy sobie, że do cylindra dopływa płyn pod ciśnieniem p w przybliżeniu równoważąc swym parciem siłę S działającą z zewnątrz na tłok. Przy przesunięciu tłoka o x wykonana została przez płyn praca (Sx). Ale siła S jest w granicznym przybliżeniu równa iloczynowi pF

$$Sx = (pF)x = p(Fx) = pv \quad [2-68]$$

Iloczyn (Fx) oznacza objętość płynu (w naszym przypadku objętość 1 kg, czyli objętość właściwą). Ostatecznie energia objętościowa wyraża się następująco:

$$E_0 = pv \quad [2-69]$$

Energia kinetyczna wyraża się wzorem ($mu^2/2$). Dla rozpatrywanej masy 1 kg: $u^2/2$. Ale w naszym przypadku przepływu przewodem prędkość jest zmienna w przekroju poprzecznym strumienia. Gdybyśmy wzięli pod uwagę średnią prędkość liniową, wtedy wyrażenie ($u^2/2$) nie dałoby poprawnej wartości średniej energii kinetycznej 1 kg płynu płynącego całym przekrojem. Trudność tę można ominąć, wprowadzając współczynnik poprawkowy α — Corolisa.

$$E_k = \frac{u^2}{2\alpha} \quad [2-70]$$

Wartości te wahają się w granicach od 0,5 do ruchu laminarnego do 1,0 (ruch burzliwy).

Bezwzględne wartości energii wewnętrznej U nie są znane. Można określać tylko jej zmiany ($U_2 - U_1$) metodami termochemicznymi. Udział tego wyrażenia jest istotny, jeżeli zmienia się temperatura płynu lub gdy zachodzi reakcja chemiczna między rozpatrywanymi przekrojami strumienia.

Uwzględniając ciepło doprowadzone na 1 kg płynu Q , (w dżulach/kg) oraz przypadający też na 1 kg płynu wkład pracy L (też w dżulach/kg), otrzymamy ogólne równanie bilansu energii dla przepływu

$$z_1 g + \frac{u_1^2}{2\alpha_1} + p_1 v_1 + Q + L = z_2 g + \frac{u_2^2}{2\alpha_2} + p_2 v_2 + (U_2 - U_1) \quad [2-71]$$

W wielu przypadkach dogodniej jest posługiwać się pojęciem entalpii

$$i = U + pv \quad [2-72]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu, otrzymamy

$$z_1 g + \frac{u_1^2}{2\alpha_1} + Q + L = \frac{u_2^2}{2\alpha_2} + z_2 g + (i_2 - i_1) \quad [2-73]$$

Równanie to w szczególnym przypadku, gdy nie ma wkładu pracy ($L = 0$), zmiany poziomu ($z_1 = z_2$) i prędkości ($u_1 = u_2$, a więc $\alpha_1 = \alpha_2$), sprowadzi się do postaci

$$Q = i_2 - i_1 \quad [2-74]$$

Tak więc w procesie przepływowym, termodynamicznie nieodwracalnym wskutek tarcia wewnętrznego, przy wskazanych zastrzeżeniach wkład ciepła jest równy zmianie entalpii. Stwierdzenie to stanowi bazę do układania bilansów entalpowych procesów przepływowych.

W przypadku procesu izobarycznego (a więc odpowiadającego warunkom panującym w większości procesów technicznych) możliwe jest też obliczenie ciepła za pomocą entalpii, a więc znajomości stanów przed i po procesie z zastrzeżeniem, że dany proces można w przybliżeniu traktować jako termodynamicznie odwracalny.

Pierwsza zasada termodynamiki jest wyrażana następującym równaniem różniczkowym:

$$dQ = dU + dW \quad [2-75]$$

gdzie dQ — ciepło doprowadzane do układu, a dW — praca pokonania sił zewnętrznych. Jak poprzednio umotywowano [2-68], praca ta w przypadku przemiany odwracalnej wyraża się iloczynem ($p dV$). Stąd dla takiej odwracalnej przemiany według I zasady termodynamiki jest

$$dQ = dU + p dV \quad [2-76]$$

Stosownie do definicji różniczka entalpii wyraża się następująco:

$$di = dU + p dv + v dp \quad [2-77]$$

Uwzględniając równanie [2-77], otrzymamy

$$di = dQ + v dp \quad [2-78]$$

Dla przemiany izobarycznej ($p = \text{const}$) i odwracalnej otrzymamy

$$di = dQ \quad [2-79]$$

A więc ciepło procesu Q jest równe zmianie entalpii

$$Q = i_2 - i_1 \quad [2-80]$$

Wynik ten też motywuje układanie bilansów entalpowych dla znajdowania efektów cieplnych procesów technicznych, jeżeli przebiegają one jak to najczęściej bywa, pod stałym lub prawie stałym ciśnieniem.

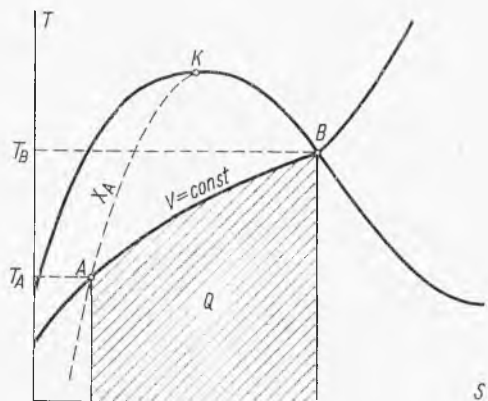
W przypadku procesów nieizobarycznych (np. przy stałej objętości), które jednak można w przybliżeniu traktować jako odwracalne termodynamicznie, ciepło oblicza się za pomocą entalpii (najlepiej na wykresach

entropowych TS). Stosownie bowiem do definicji entropii ciepło przemiany odwracalnej może być obliczone następująco:

$$Q = \int T ds \quad [2-81]$$

Według tego równania Q jest równe polu pod linią przemiany na wykresie (TS), przy uwzględnieniu „obciętej” części wykresu, a więc pola

Rys. 2-14. Określenie ciepła z wykresu T, S



aż do $T = 0$ (rys. 2-14). W ten sposób można łatwo określić ciepło w przypadkach, gdy obliczenie rachunkowe byłoby bardzo skomplikowane. Problem ten będzie poniżej szerzej omówiony.

2.1.8. Wpływ gazu pod ciśnieniem ze zbiornika

Dla wypływu gazu ze zbiornika (w którym panuje ciśnienie p_1 i temperatura T_1) przez otwór do otoczenia o ciśnieniu p_2 można zastosować równanie bilansu energetycznego przepływu [2-73].

Rozpatrywany wpływ jest adiabatyczny ($Q = 0$), nie ma wkładu pracy ($L = 0$), nie odgrywa roli zmiana poziomu ($z_1 = z_2$), prędkość w zbiorniku jest znikoma ($u_1 = 0$), a wreszcie wpływ gazu ma z reguły charakter burzliwy ($\alpha_2 = 1$). Stąd równanie sprowadza się do postaci

$$i_1 = i_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad [2-82]$$

Stąd wynika prędkość liniowa wypływu za otworkami na zewnątrz zbiornika

$$u_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)} \quad [2-83]$$

Rozwinięcie prędkości lub wzrost energii kinetycznej strumienia odbywa się zatem kosztem spadku entalpii strumienia.

Traktując wypływający gaz jako doskonały, stosownie do wyrażenia [2-80] zmiana entalpii niezależna tu od ciśnienia jest równa iloczynowi zmiany temperatury $(T_1 - T_2)$ oraz ciepła właściwego C_p . Stąd wynika

$$u_2 = \sqrt{2C_p(T_1 - T_2)} \quad [2-84]$$

gdzie T_2 — temperatura strumienia po ekspansji.

Termodynamika ogólna wykazuje, że różnica ciepł molowych, a więc i iloczyn $M(C_p - C_v)$ jest równy stałej gazowej R . Oznaczając przez k stosunek tych ciepł (C_p/C_v) , mamy

$$\frac{R}{MC_p} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = 1 - \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{1}{k} = \frac{k-1}{k} \quad [2-85]$$

Uwzględniając ponadto znane równanie adiabaty odwracalnej gazu doskonałego w układzie (p, T)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [2-86]$$

po przekształceniu otrzymamy prędkość wypływu ze zbiornika jako funkcję ciśnień p_1 i p_2

$$u_2 = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \left(\frac{R}{M} \right) T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad [2-87]$$

Prędkość liniowa u_2 nie charakteryzuje jednak w pełni wypływu, ponieważ wskutek spadku ciśnienia i temperatury przy ekspansji zmienia się też gęstość gazu ρ . Istotnym parametrem będzie natomiast prędkość masowa wypływu G , czyli

$$G = u_2 \rho_2 = \frac{u_2}{v_2} \quad [2-88]$$

gdzie v_2 — objętość właściwa po ekspansji (odwrotność gęstości ρ_2). Można ją obliczyć z równania adiabaty w układzie (p, v)

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k \quad [2-89]$$

Uwzględniając wartość v_2 obliczoną z tego równania oraz wartość u_2 z równania [2-87] w wyrażeniu [2-88] otrzymamy prędkość masową G jako funkcję ciśnienia p_2

$$G = \sqrt{2 \left(\frac{k}{k-1} \right) \frac{M^2 p_1}{RT_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/k} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad [2-90]$$

Można stwierdzić istnienie maksimum G jako funkcji p_2 . Da się je znaleźć obliczając pochodną dG/dp_2 i przyrównując ją do zera. Po takim obliczeniu otrzymalibyśmy ciśnienie „krytyczne” p_K odpowiadające maksimum G

$$p_K = p_1 \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad [2-91]$$

Ponieważ współczynnik k dla gazów waha się w niewielkich granicach (1,3—1,6), stąd wynika wartość wyrażenia w potęgze bliska 0,5. A więc ciśnienie „krytyczne” p_K — jest niemal równe połowie ciśnienia w zbiorniku p_1 .

Uwzględniając tak obliczoną wartość p_K w równaniu adiabaty [2-86], otrzymamy temperaturę T_K w „krytycznych” warunkach wypływu

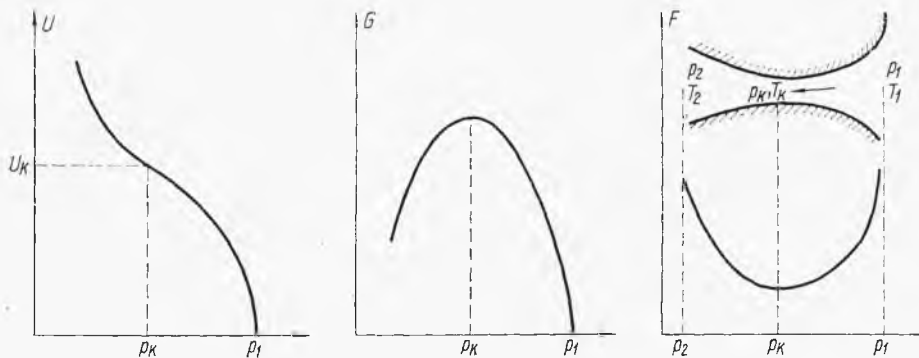
$$T_K = T_1 \left(\frac{2}{k+1} \right) \quad [2-92]$$

Znając parametry T_K i p_K , łatwo określamy przy pomocy równania stanu objętość „krytyczną” v_K równą (RT_K/Mp_K) .

Podstawiając zaś wartość p_K do równania prędkości liniowej, po przekształceniu otrzymujemy prędkość krytyczną wypływu

$$u_K = \sqrt{k p_K v_K} \quad [2-93]$$

Stosownie do zasad akustyki tym samym wyrażeniem przedstawia się prędkość dźwięku w danym gazie.



Rys. 2-15. Charakterystyka dla wypływu gazu pod ciśnieniem

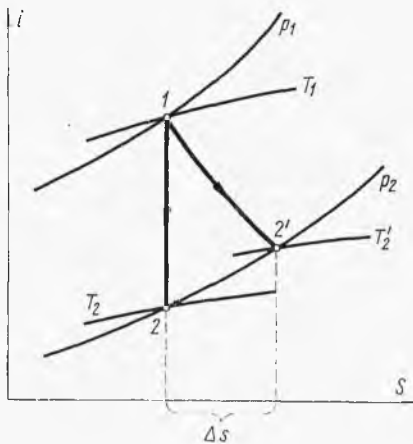
Na zasadzie równania [2-90] można też określić przekrój F strumienia ekspandującego gazu przy danym natężeniu strumienia W

$$F = W/G \quad [2-94]$$

Ponieważ prędkość masowa G wykazuje maksimum przy ciśnieniu „krytycznym” p_K , stąd w tym momencie, gdy strumień osiąga to ciśnienie, przekrój jego będzie miał wartość minimalną, jak to przedstawiono na rys. 2-15.

Stąd też można wnioskować, że jeżeli ciśnienie na zewnątrz zbiornika p_2 jest większe od krytycznego ($p_K = 0,5p_1$), wówczas prędkość liniowa, masowa i przekrój strumienia mogą być odczytane z tych charakterystyk. Natomiast przy $p_2 < p_K$ w otworze osiągnięte zostaje maksimum prędkości masowej. W tym miejscu prędkość liniowa osiąga wartość krytyczną u_K (dźwiękową), a ciśnienie wartość p_K . Dalsza ekspansja do ciśnienia p_2 i dalsze rozwinięcie prędkości do wartości ponaddźwiękowej u_2 zachodzi już poza otworem. Jeżeli chcemy wykorzystać pełne rozwinięcie prędkości (np. w turbinie), musimy zastosować dyszę, czyli rurę o zmiennym przekroju dopasowanym do zmiany przekroju strumienia. W największym zwichnięciu też dyszy gaz osiąga warunki „krytyczne” (u_K, p_K, T_p), a na wylocie posiada odpowiednio wysoką prędkość liniową $u_2 > u_K$.

Przebieg takiego procesu adiabatycznej odwracalnej ekspansji gazu rzeczywistego przedstawia na wykresie iS (rys. 2-16) odpowiednia izentro-
pa 1, 2 ($S = \text{const}$) w zakresie ciśnień (p_1, p_2). W rzeczywistości jednak pod-



Rys. 2-16. Wpływ gazu przez dyszę

czas ekspansji występuje pewne tarcie, a więc pewien stopień nieodwracalności procesowych. Stosownie do II zasady termodynamiki wystąpi pewien przyrost entropii strumienia ΔS . Stąd przemianę przedstawia obecna linia (1, 2'). Widoczne jest, że wówczas po ekspansji gaz będzie miał temperaturę wyższą — T_2' (niż podczas ekspansji odwracalnej T_2). Natomiast zmiana entalpii ($i_1 - i_2'$) podczas ekspansji nieodwracalnej będzie mniejsza niż podczas odwracalnej ($i_1 - i_2$). Stosownie do równania [2-83] po ekspansji nieodwracalnej prędkość liniowa u_2' będzie stąd mniejsza od u_2 dla przemiany odwracalnej. Nieodwracalności powodują więc zmniejszenie energii kinetycznej gazu, a więc i ewentualnie wykonanej pracy kosztem tej energii. Redukcja uzyskanej pracy (energii kinetycznej) może być przyjęta za miarę nieodwracalności procesowych.

2.1.9. Straty ciśnienia przy przepływie gazu przez rurę

Podczas przepływu gazu przez poziomą rurę o stałym przekroju prędkości masowe są jednakowe dla każdego przekroju, a więc

$$u_1 \rho_1 = u_2 \rho_2 \quad [2-95]$$

Gęstość może być związana z ciśnieniem przy pomocy równania stanu. Dla gazu doskonałego jest

$$\rho = \frac{M}{v} = \frac{M}{R} \cdot \frac{p}{T} \quad [2-96]$$

Stąd wynika, że stosunek prędkości w dwóch przekrojach dla przepływu wynosi

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} \quad [2-97]$$

Weźmy pod uwagę najczęściej spotykany przepływ izotermiczny ($T_1 = T_2$), wówczas

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad [2-98]$$

Entalpia gazu doskonałego nie zależy od ciśnienia, ale tylko od temperatury, a więc dla przepływu izotermicznego $i_1 = i_2$. Ruch gazu jest z reguły burzliwy, więc współczynniki Corolisa α w wyrażeniach energii krytycznej $\alpha_1 = \alpha_2$. Równanie bilansu energetycznego [2-73] dla poziomego przepływu izotermicznego bez wkładu pracy ($L = 0$) sprowadza się stąd do postaci

$$\frac{u_1^2}{2} + Q = \frac{u_2^2}{2} \quad [2-99]$$

gdzie Q oznacza ciepło, które musi być doprowadzone z zewnątrz do strumienia gazu, dla utrzymania jego stałej temperatury.

Uwzględniając wyrażenie [2-98], można to ciepło przedstawić następująco:

$$Q = \frac{u_1^2}{2} \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 - 1 \right] \quad [2-100]$$

Równanie różniczkowe Bernoullego dla przepływu poziomego ($dz = 0$) ma znaną postać

$$\frac{dp}{\gamma} + u \frac{du}{g} + dZ = 0 \quad [2-101]$$

Ciężar właściwy γ jest iloczynem gęstości i przyspieszenia (ag). Uwzględniając ponadto różniczkową postać równania Darcy-Weissbacha dla oporu dZ , otrzymamy

$$v dp + u du + \lambda \frac{dL}{D} \frac{u^2}{2} = 0 \quad [2-102]$$

gdzie v — odwrotność gęstości, czyli objętość właściwa.

Dzieląc to równanie przez v^3 i uwzględniając, że prędkość masowa przepływu G jest równa ($u\rho$) lub (u/v), otrzymamy

$$\frac{dp}{v} + \frac{G^2 dv}{v} + \frac{G^2}{2D} \lambda dL = 0 \quad [2-103]$$

Objętość v w pierwszym członie może być przedstawiona przy pomocy równania stanu gazu doskonałego (RT/Mp). Pozwala to scałkować ostatnie równanie

$$-\frac{M}{RT} \int_{p_1}^{p_2} p dp = G^2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} + \frac{G^2}{2D} \int_0^L dL \quad [2-104]$$

Ponieważ lepkość gazu nie zależy od ciśnienia, więc przy przepływie izotermicznym jest stała, co oznacza też stałość liczby Reynoldsa oraz współczynnika oporów λ . Stąd można określić wszystkie całki ostatniego równania, otrzymując stąd po uwzględnieniu, że (v_2/v_1) jest równe (p_1/p_2)

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{2RTG^2}{M} \ln \frac{p_1}{p_2} + \lambda \frac{RTL G^2}{MD} \quad [2-105]$$

Znając warunki wlotowe gazu (p_1 , T , G), można znaleźć ciśnienie p_2 w odległości L rury przez rozwiązanie ostatniego równania metodą graficzną lub metodą prób i błędów.

Dyskusja wykazuje, że — podobnie jak przy wypływie gazu ze zbiornika — prędkość izotermicznego przepływu przez rurę nie może być też dowolnie wysoka. Z ostatniego równania można określić prędkość masową przepływu

$$G = \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{\frac{2RT}{M} \left(\ln \frac{p_1}{p_2} + \lambda \frac{L}{D} \right)}} \quad [2-106]$$

Okazuje się, że prędkość masowa G ma maksimum względem ciśnienia końcowego p_2 . Różniczkując G względem p_2 i przyrównując pochodną dG/dp_2 do zera, można znaleźć krytyczne ciśnienie p_K odpowiadające maksymalnej prędkości masowej

$$\ln \frac{p_1}{p_K} + \frac{\lambda L}{D} = \frac{p_1^2 - p_K^2}{2p_K^2} \quad [2-107]$$

Stąd można określić wartość p_K . Jeżeli ciśnienie w przestrzeni wylotowej z rury p_2 jest mniejsze od p_K , wówczas u wylotu z rury ustala się tylko ciśnienie p_K , dalsza ekspansja zachodzi poza rurę, a prędkość przepływu w rurze ustala się na poziomie maksymalnym. Tę maksymalną prędkość masową przepływu dla danej rury można określić, uwzględniając wyrażenie [2-107] w równaniu [2-106]

$$G_K = \sqrt{\frac{p_K^2 M}{RT}} \quad [2-108]$$

Możemy zatem określić maksymalną przepustowość danej rury dla izotermicznego przepływu gazu jako funkcji temperatury T , ciśnienia na wlocie i wymiarów rury (L, D).

Analogicznie można także rozwiązać problem przepływu adiabatycznego. Aktualne jest tu równanie [2-102]. Nie wolno jednak całkować pierwszego członu tego równania według równania adiabaty ($pv^k = \text{const}$), gdyż rozpatrywany przepływ nie jest odwracalny. Rozpatrywaną różniczkę można jednak przedstawić następująco:

$$vdp = d(pv) - pv \, dv/v \quad [2-109]$$

Równanie bilansu energii [2-73] dla rozpatrywanego przypadku ($z_1 = z_2, L = 0, \alpha = 1, Q = 0$) i po uwzględnieniu, że gaz jest doskonały (czyli $dT = C_p \, dT$), będzie miało w formie różniczkowej następującą postać:

$$C_p \, dT = -d(u^2/2) \quad [2-110]$$

Uwzględniając równanie stanu gazu doskonałego oraz wartość stałej tego równania R jako różnicę $C_p - C_v$, jak też definicję k jako C_p/C_v , otrzymamy

$$d(pv) = -\left(\frac{k-1}{k}\right) d\left(\frac{u^2}{2}\right) \quad [2-111]$$

Wyrażenie to można wstawić do znaczenia równania [2-109], a następnie tak uzyskany wynik do równania [2-102]. Po wprowadzeniu wyrażenia na prędkość głosu c_1 w temperaturze T_1

$$c_1 = \sqrt{k \cdot p_1 v_1} \quad [2-112]$$

otrzymamy stąd równanie różniczkowe

$$(1+k) \frac{du}{u} [2c_1 - (k-1)u_1^2] \frac{du}{u^3} + \frac{k\lambda}{D} dL = 0 \quad [2-113]$$

Po scałkowaniu otrzymamy stąd

$$\lambda \frac{L}{D} = -\left(\frac{k+1}{k}\right) \ln \frac{u_1}{u_2} + \frac{1}{k} \left(\frac{c_1^2}{u_1^2} + \frac{k-1}{2}\right) \left(1 - \frac{u_1^2}{u_2^2}\right) \quad [2-114]$$

Stąd można znaleźć prędkość u_2 na końcu rury o długości L . Uwzględniając ponadto wyrażenie [2-110], można znaleźć temperaturę wylotową T_2 z wyrażenia

$$C_p(T_1 - T_2) = \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} \quad [2-115]$$

Znając parametry wylotowe (T_2, u_2) przy pomocy równania ciągłości [2-97] znajdziemy ciśnienie p_2 na końcu przewodu.

2.2. Ogrzewanie i chłodzenie płynów

2.2.1. Konwekcja ciepła w płynach

Natężenie wnikania ciepła przez konwekcję z różniczkowej powierzchni grzejnej dF o temperaturze t_s do płynu o temperaturze t można przedstawić równaniem empirycznym

$$dq = \alpha(t_s - t) dF \quad [2-116]$$

Określenie współczynników wnikania ciepła przez konwekcję stanowi cały udział techniki cieplnej (3, 4).

Natężenie strumienia cieplnego dla całej powierzchni stosownie do równania [2-116] wyrazi się

$$\dot{q} = \int \alpha \Delta t dF \quad [2-117]$$

gdzie Δt — różnica temperatur ($t_s - t$) zmienia się w zasadzie z powierzchnią.

Średnią całkowitą funkcji $(\alpha \Delta t)_m$ można wyrazić

$$(\alpha \Delta t)_m = \frac{1}{F} \int \alpha \Delta t dF \quad [2-118]$$

Jeżeli przyjmiemy pewien umowny sposób wyrażania średniej różnicy temperatur Δt_m (np. jako średnią logarytmiczną różnicy Δt na obu końcach powierzchni grzejnej), wówczas możemy wyrazić tzw. średni współczynnik wnikania ciepła

$$\alpha_m = \frac{1}{F \Delta t_m} \int \alpha \Delta t dF = \frac{q}{F \Delta t_m} \quad [2-119]$$

W wielu przypadkach operuje się właściwym pojęciem tego współczynnika średniego.

Najczęściej ma miejsce konwekcja z jednego płynu do ścianki, przewodzenie przez ściankę i konwekcja w drugim płynie. Można ułożyć układ dwóch równań konwekcji i równania przewodnictwa przez ściankę

$$dq = \alpha_1(t_1 - t_s) dF \quad [2-120]$$

$$dq = -\frac{\lambda}{\delta}(t_s - t'_s) dF \quad [2-121]$$

$$dq = \alpha_2(t'_s - t_2) dF \quad [2-122]$$

gdzie λ — przewodnictwo ścianki, δ — jej grubość. Można tu wyeliminować temperatury obu powierzchni ścianki t_s i t'_s (analogicznie jak przy przewodzeniu przez ścianę wielowarstwową), uzyskując równanie

$$dq = k(t_1 - t_2) dF \quad [2-123]$$

Występuje tu tylko ogólna różnica temperatur obu płynów t_1 i t_2 oraz współczynnik przenikania (sumaryczny) k — którego znaczenie wynika z układu poprzednich równań

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad [2-124]$$

Dyskusja tego wyrażenia, jak też metody całkowania równania [2-123] będą omówione poniżej.

Najbardziej istotnym momentem jest natomiast problem określenia współczynników wnikania ciepła α . Przedstawia się go w postaci ułamka bezwymiarowego — liczby Nusselta

$$\text{Nu} = \frac{\alpha D}{\lambda} \quad [2-125]$$

gdzie D — wymiar liniowy charakterystyczny (np. średnica rury), a λ — przewodnictwo cieplne płynu. Liczba ta jest funkcją innych liczb bezwymiarowych, zależnie od typu konwekcji i konfiguracji układu. Tak więc np. dla najważniejszej dla nas konwekcji wymuszonej (z regularnym przepływem) obowiązuje funkcja typu

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr} \dots) \quad [2-126]$$

gdzie liczba Prandtla Pr jest określona jako

$$\text{Pr} = \frac{C\mu}{\lambda} \quad [2-127]$$

gdzie C — ciepło właściwe, a μ — przewodnictwo cieplne płynu. Liczbę Reynoldsa można wyrazić np. w postaci

$$\text{Re} = \frac{GD}{\mu} \quad [2-128]$$

gdzie G — prędkość masowa przepływu.

I tak np. dla przedstawionego problemu konwekcji przy burzliwym przepływie wewnątrz rury równanie tej funkcji jest wyrażone następująco:

$$\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4} \quad [2-129]$$

Zakładana wystarczająca długość rury $L > 50D$ dla eliminacji efektów końcowych. Równanie to może być rozwinięte do postaci

$$\alpha = 0,023 \left(\frac{\lambda^{0,6} C^{0,4}}{\mu^{0,4}} \right) \frac{G^{0,8}}{D^{0,2}} \quad [2-130]$$

Wskazuje ono, że ze wzrostem prędkości przepływu współczynnik konwekcji wyraźnie się poprawia.

Współczynnik równania [2—131] konwekcji ciepła przy przepływach burzliwych

Rodzaj przepływu	C	a	b
Przepływ prostopadły do rurki $Re > 1000$ (Re , Nu wyrażone średnicą zewn. rurki)	0,26	0,6	0,3
Pęk rurek, przepływ prostopadły ($Re > 2000$ ustawienie przestawne)	0,33	0,6	0,3
Pęk rurek, przepływ prostopadły ($Re > 2000$ ustawienie proste)	0,26	0,6	0,33
Wężownica o promieniu R i średnicy rury d , przepływ wewnętrzny	$0,23 [1 + 77d/R]$	0,8	0,4
Warstwa sypka w rurze, ogrzewana ściana — —płyn, Nu , Re , wyrażone średnicą ziarna d , a nie rury D	$0,81 \exp [-6D/d]$	0,9	0
Warstwa sypka — konwekcja ziarno-płyn $Re > 1350$	1,064	0,59	0,33
Ściana płaska (Re wyrażone odległością od po- czątku płyty)	$0,33 (\mu/\mu_s)^{0,14}$	0,8	1,03
Mieszadło łapowe z płaszczem grzejnym ($Re = nL^2\rho/\mu$)	$0,37 (\mu/\mu_s)^{0,14}$	2/3	1/3

Literatura (3, 4) podaje wiele innych przypadków konwekcji burzliwej, ujmując je ogólnie równaniem

$$Nu = C \cdot Re^a \cdot Pr^b \quad [2-131]$$

Wartości: C , a , b dla różnych układów podano w tabl. 2-2.

W przypadku przepływu laminarnego w rurze obowiązuje równanie

$$Nu_m = 1,86 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \left(Re \cdot Pr \frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad [2-132]$$

gdzie Nu_m — odnosi się do średniego współczynnika konwekcji α_m , a μ_s — oznacza lepkość w temperaturze ścianki.

Dla laminarnego spływu warstewkowego aktualne jest równanie:

$$Nu_m = 0,63 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{1/4} \left(Re \cdot Pr \frac{\delta}{L} \right)^{1/3} \quad [2-133]$$

gdzie liczby Nu_m , wyrażone za pomocą grubości warstewki cieczy spływającej δ , która według praw hydromechaniki tego spływu jest równa:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\Gamma\mu}{\rho^2 g}} \quad [2-134]$$

W wyrażeniu tym Γ oznacza natężenie masowe spływu na jednostkę szerokości ściany, ρ — gęstość cieczy. Liczba Reynoldsa wyraża się tu jako ułamek $4\Gamma/\mu$.

2.2.2. Wrzenie cieczy

Intensywność wrzenia jest związana z natężeniem strumienia ciepła q oddawanego z powierzchni grzejnej do cieczy wrzącej

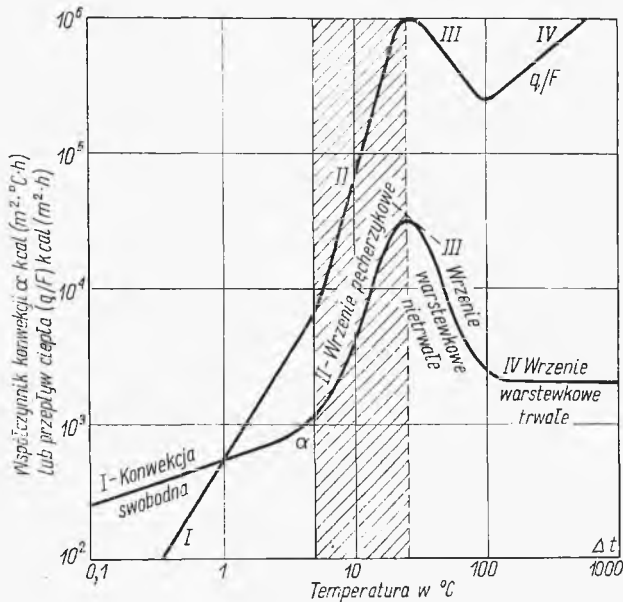
$$N = q/r \quad [2-135]$$

gdzie r — ciepło parowania cieczy, N — natężenie strumienia pary. Natężenie strumienia cieplnego określa znane równanie

$$q = \alpha \Delta t F \quad [2-136]$$

gdzie F — powierzchnia grzejna, Δt — różnica temperatur powierzchni grzejnej i pary nad cieczą, a α — współczynnik wnikania ciepła od tej powierzchni do cieczy wrzącej.

Współczynniki konwekcji α zależą od geometrii powierzchni grzejnej (płaskie dno, rurki), od różnicy temperatur Δt i od ciśnienia. Obecnie brak jest zadowalających uogólnień, stąd też trzeba posługiwać się danymi do-



Rys. 2-17. Współczynnik wnikania ciepła przy wrzeniu

świadczałnymi dla danej cieczy. Typowy wykres dla wrzenia wody w naczyniu z płaskim ogrzewanym dnem przedstawiono na rys. 2-17. Tam też jest przedstawiony zalecany reżim wysokich wartości współczynników α (pole zakreskowane). Maksimum to jest spowodowane tym, że przy podwyższeniu różnicy temperatur Δt po okresie konwekcyjnego podgrzewania cieczy (bez wrzenia) ma miejsce wrzenie pęcherzykowe intensywnie mieszające ciecz. Intensywność ta rośnie ze wzrostem Δt (rośnie liczba miejsc aktywnych produkujących parę). Jednakże skutek tego, że coraz większa

część powierzchni grzejnej jest zajęta przez pęcherzyki (słabo przewodzące ciepło), współczynnik α przy dalszym wzroście Δt maleje aż do wartości niemal stałej, odpowiadającej wrzeniu warstewkowemu.

Nie ma obecnie możliwości przedstawienia przebiegu całej krzywej współczynnika konwekcji α jednym ogólnym równaniem. Pewne uogólnienia mogą dotyczyć tylko odpowiednich odcinków tej krzywej.

Interesuje nas głównie wrzenie pęcherzykowe i to zakres wzrostu α przy zwiększeniu Δt (nagrzewanie cieczy bez wrzenia można obliczać z praw konwekcji naturalnej). Jako przykład można podać znane równanie empiryczne dla wody

$$\alpha = 22p^{0,58} \cdot \Delta t^{2,33} \quad [2-137]$$

gdzie p — ciśnienie w at.

Pewną próbą uogólnienia dla różnych cieczy może być równanie dla wrzenia pęcherzykowego

$$Nu = 4,41 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\rho_c C \Delta t}{\rho_p r} \right)^{1/5} \left(\frac{p^2}{\rho_c \sigma_g} \right)^{0,88} \quad [2-138]$$

gdzie r — ciepło parowania pod ciśnieniem P , C — ciepło właściwe cieczy.

Liczba Nusselta jest tu określona przy pomocy wielkości liniowej δ_z ($\alpha \delta / \lambda$) równej

$$\delta_z = \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{\rho_c^2 g}} \quad [2-139]$$

Na wykresie takim jest też wskazane natężenie przepływu ciepła na jednostkę powierzchni

$$\frac{q}{F} = \alpha \Delta t \quad [2-140]$$

Widoczne jest występowanie lokalnego maksimum tego natężenia i lokalnego minimum.

Szczególnie ważna jest różnica temperatur Δt_K , zwana krytyczną, w której strumień cieplny $(q/F)_m$ osiąga to maksimum. Zarówno $(q/F)_m$, jak i Δt_K zależą od ciśnienia (rys. 2-18), przy czym Δt maleje ze wzrostem tego ciśnienia, wartości zaś $(q/F)_m$ osiągają z kolei maksimum przy ciśnieniu zredukowanym ok. 0,35—0,4.

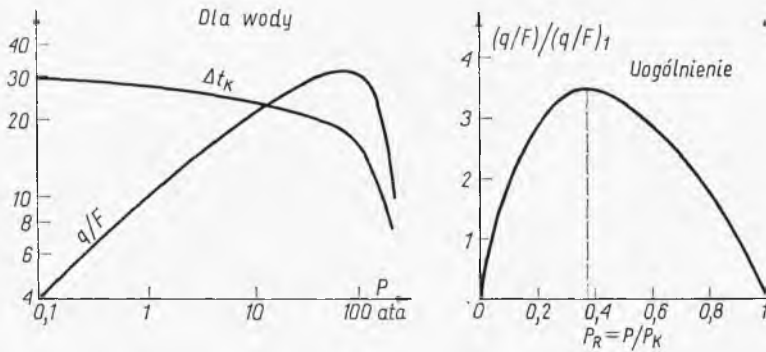
Wartości $(q/F)_m$ dla ciśnienia normalnego można określić z równania (4)

$$(q/F)_m = 1800 r \rho_p^{1/2} [\sigma (\rho_p - \rho_c)]^{1/4} \quad [2-141]$$

gdzie r — ciepło parowania, σ — napięcie powierzchniowe, ρ_p i ρ_c — gęstości pary i cieczy. Oznaczona poprzednio maksymalna wartość $(q/F)_m$ jest ok. 3,5 razy wyższa według [2-141] dla ciśnienia normalnego. Na podstawie

omówionych uprzednio zależności można zatem określać graniczne maksymalne strumienie ciepła.

W przypadku wrzenia w rurkach występuje skomplikowany wpływ zmian ciśnienia statycznego, zmian prędkości przepływu mieszaniny cieczy wrzącej i pary. Operuje się stąd pojęciem współczynnika średniego dla



Rys. 2-18. Krytyczne natężenie ciepła przy wrzeniu

całej wysokości rurki (choć w dolnej jej części może mieć miejsce zagrzewanie bez wrzenia).

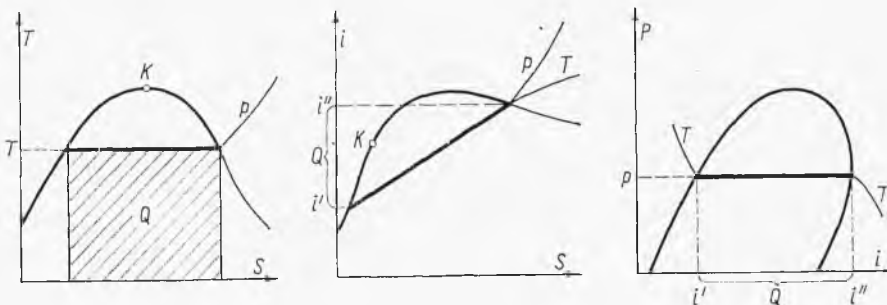
Wartości współczynnika α_m dla tego przypadku mogą być wyrażone wzorem Kirschbauma (4)

$$\frac{\alpha_m \sigma}{\lambda P} = K \left(\frac{c \Delta t}{r} \right) \left(\frac{\rho_c}{\rho_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_s}{\mu} \right)^{1/4} \quad [2-142]$$

gdzie współczynnik K — zależy od stopnia zapełnienia rurek, μ_s — to lepkość cieczy w temperaturze ścianki, P — ciśnienie, r — ciepło parowania, σ — napięcie powierzchniowe, ρ_c, ρ_p — gęstość cieczy i pary.

W przypadku przepływu wymuszonego przez rurki (działanie pompy) jak też dla wrzenia warstewkowego obowiązuje inne równanie, które można znaleźć w literaturze (4).

Przemiana wrzenia izobarycznego (ciągłego) może być z łatwością przedstawiona na wykresie termodynamicznym (rys. 2-19). Ciepło wrzenia



Rys. 2-19. Izobaryczne wrzenie cieczy na wykresach

jest równe polu na układzie (T, S) . Ponieważ jest to proces izobaryczny, więc jest ono również równe różnicy entalpii pary i'' i cieczy i' , a więc odpowiada odpowiednim odcinkom na wykresach: (i, S) , (P, i) lub (T, i) .

Może nas też interesować problem obliczania ciepła procesu wrzenia izochorycznego w autoklawie zawierającym dwie fazy, tj. ciecz i parę. Obliczenie tego w zasadzie bardzo złożonego procesu (zmienia się temperatura, ciśnienie i liczba faz) jest bardzo proste przy pomocy wykresu T, S), jak to przedstawiono na rys. 2-14, zwłaszcza jeżeli znane są na nim przebiegi nie tylko krzywej granicznej, lecz także izochor.

Stosownie bowiem do definicji entropii ciepło przemiany odwracalnej może być obliczone następująco:

$$Q = \int T dS \quad [2-143]$$

Stosownie do tego równania Q jest równe polu pod linią przemiany na wykresie (T, S) , przy uwzględnieniu „obciętej” części wykresu, a więc pola aż do $T = 0$. W ten sposób można łatwo określić ciepło w przypadkach, gdy obliczenie rachunkowe byłoby bardzo skomplikowane.

Tak więc np. łatwo można określić ciepło potrzebne do całkowitego odparowania cieczy zamkniętej w autoklawie. Stan początkowy A (rys. 2-14) jest określony ułamkiem masowym pary oraz temperaturą układu T_{1A} . Proces parowania AB przebiega wzdłuż izochory AB , gdzie punkt B na linii granicznej wskazuje końcową temperaturę. Pole pod krzywą AB to ciepło dostarczone w tym złożonym procesie, gdzie zachodzi zmiana fazy, temperatury i ciśnienia.

Analogicznie można określić ciepło dla częściowego odparowania, zwłaszcza jeżeli wykreślony jest pęk linii stałej wilgotności pary ($x = \text{const}$). Wówczas dla żądanego składu po odparowaniu wynika (z przebiegu izobar) zarówno ciśnienie, jak i temperatura końcowa, a także oczywiście i ciepło procesu. Ciśnienie panujące w autoklawie zależy od temperatury i może być łatwo określone przy pomocy krzywej prężności pary danej cieczy.

W przypadku gdy w autoklawie obecny jest gaz obojętny (np. powietrze), obliczanie ciśnienia ogólnego ulega modyfikacji. (Obliczanie ciepła procesu wobec niewielkiej pojemności cieplnej gazu zmian nie wymaga). Mając dane temperaturę początkową T_0 , ciśnienie ogólne w autoklawie P_0 (zwykle atmosferyczne) oraz objętość autoklawu V przypadająca na 1 kg zawartego w nim czynnika cieczy i pary, możemy znaleźć ułamek tego czynnika x_0 — występujący w formie pary w przestrzeni gazowej autoklawu. Wartość tę x_0 można albo obliczyć z praw gazowych i danej prężności pary danej cieczy p_0 w temperaturze T_0 , albo odczytać z przebiegu odpowiedniej izochory (dla wartości V) z wykresu T, S .

Jeżeli temperatura w autoklawie osiągnie wartość T , wówczas analogicznie znajdziemy odpowiadającą wartość ułamka pary x oraz prężności tej pary p .

Ciśnienie cząstkowe gazu obojętnego na początku procesu wynosiło

$$p_{0B} = P_0 - p_0 \quad [2-144]$$

Na końcu procesu ciśnienie gazu obojętnego ulegnie zmianie do wartości p_B wskutek zmiany temperatury i objętości przestrzeni gazowej, co według praw gazu doskonałego można przedstawić następująco:

$$\frac{p_B}{p_{0B}} = \frac{Tv_0}{T_0v} \quad [2-145]$$

gdzie v_0 i v objętości przestrzeni gazowej na początku i na końcu procesu. Stosunek tych objętości można określić, stosując równanie gazu doskonałego do pary

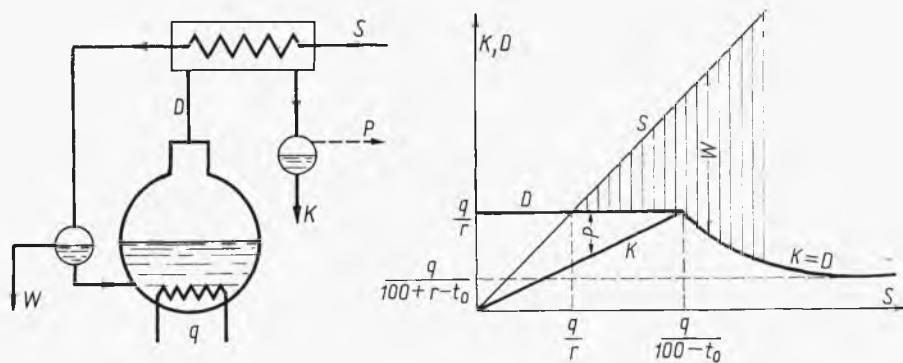
$$\frac{v_0}{v} = \frac{x_0 T_0 p}{x T p_0} \quad [2-146]$$

Stąd wynika zatem ciśnienie cząstkowe gazu obojętnego na końcu procesu p_B , a dalej suma ciśnień cząstkowych ($p_B + p$) lub ciśnienie całkowite

$$P = p \left[1 + \frac{x_0}{x} \left(\frac{P_0}{p_0} - 1 \right) \right] \quad [2-147]$$

Równanie to podaje zależności ciśnienia ogólnego od temperatury, gdyż zawartości pary x zależą od temperatury stosownie do przebiegu izochory.

Interesujący jest bilans wrzenia z wymianą ciepła na przykładzie urządzenia do destylacji wody (rys. 2-20). Woda surowa S zagrzewa się w skraplaczu par destylatu i podgrzana wpływa do kotła destylacyjnego. Kocioł jest ogrzewany przy stałym doprowadzeniu ciepła q na jednostkę czasu (np. ogrzewanie elektryczne). Wobec niezrównoważenia układu ilość



Rys. 2-20. Dyskusja wrzenia i wymiana ciepła

destylatu D może się różnić od ilości surowki S i może zachodzić potrzeba odprowadzenia części zagrzanej wody W dla zachowania stałego poziomu w kotle. Można tu ułożyć równanie bilansowe, a mianowicie bilansu materiałowego ogólnego kotła z wymiennikiem

$$S = W + D \quad [2-148]$$

Równanie bilansu ogólnego kotła ma postać następującą:

$$q + (S - W)t = (r + 100)D \quad [2-149]$$

gdzie t — temperatura wody równa jej entalpii, r — ciepło parowania, a więc $(r + 100)$ oznacza entalpię pary pod normalnym ciśnieniem.

Wreszcie można ułożyć bilans wymiennika ciepła

$$q = S(t - t_0) = D(r + 100 - t) \quad [2-150]$$

Eliminując z tych równań W i t , otrzymamy wyrażenie na ilość destylatu D jako funkcję ilości surowki S

$$D = \frac{q}{100 + r - t_0 - q/S} \quad [2-151]$$

Równanie to jest aktualne jednak z warunkiem, że temperatura zagrzanej wody nie przekroczy 100°C (ograniczenie drugiej zasady termodynamiki), czyli $t < 100^\circ\text{C}$. Z równania wymiennika wynika dla tego warunku

$$t_0 + q/S < 100 \quad [2-152]$$

a więc poprzednie równanie jest słuszne, gdy

$$S > \frac{q}{100 - t_0} \quad [2-153]$$

Równaniu wymienionemu odpowiada na rys. 2-20 linia krzywa dążąca asymptotycznie do wartości

$$D_a = \frac{q}{100 + r - t_0} \quad [2-154]$$

uzyskanej przez podstawienie $S \rightarrow \infty$ w równaniu ogólnym dla D .

Oczywiście, ponieważ woda surowa odpływa z wymiennika w temperaturze $t < 100^\circ\text{C}$, otrzymuje się destylat całkowicie skroplony, tj. ilość kondensatu K jest równa ilości destylatu D .

Ilość odprowadzonej na bok wody cieplej W można według równania [2-148] określić jako różnicę

$$W = S - D = S - K$$

Jeżeli jednak doprowadzać będziemy surówki mniej, niż wynika z warunku granicznego [2-153], wówczas temperatura nagrzanego wody $t = 100^\circ\text{C}$ i wtedy równanie bilansu kotła [2-150] sprowadzi się do postaci

$$D = q/r \quad [2-155]$$

Otrzymuje się zatem stałą ilość destylatu, jednakże nie ulega on w całości kondensacji, gdyż bilans skraplacza wyraża wtedy równanie

$$S(100 - t_0) = Kr \quad [2-156]$$

Stąd wynika ilość kondensatu proporcjonalna do ilości surówki:

$$K = \frac{(100 - t_0)S}{r} \quad [2-157]$$

W tym też przypadku ilość kondensatu jest mniejsza od ilości destylatu: $K < D$, co wynika z niespełnienia (zmiany kierunku) nierówności [2-153] oraz równań [2-155] i [2-157]. A więc układ będzie opuszczać część destylatu nieskroplonego w postaci pary $P = D - K$.

Ilość odprowadzonej na bok gorącej wody wyniesie w tym przypadku $W = S - q/r$.

Odpływ ten ustanie, gdy ilość surówki spadnie do poziomu $S < q/r$ i wówczas zacznie się ubywanie wody w kotle wskutek przewagi odparowania nad zasilaniem.

Wyniki tej interesującej dyskusji (6) ilustrują odpowiednie linie na wykresie.

2.2.3. Kondensacja pary

Kondensacja pary ma najczęściej charakter warstewkowy, tj. kondensat pokrywa całą powierzchnię chłodzącą. Przypadki kondensacji kropelkowej zachodzącej na niezwilżalnych powierzchniach są rzadkie, dają bardzo wysokie współczynniki, dla których brak jest obecnie zadowalających uogólnień.

Współczynnik wnikania ciepła podczas kondensacji warstewkowej na powierzchni chłodzącej o wymiarze charakterystycznym L podaje znany wzór Nusselta, który można wywieść teoretycznie (3, 4)

$$\alpha_m = K \sqrt[4]{\frac{\rho^2 g r \lambda^3}{L \Delta t \mu}} \quad [2-158]$$

gdzie α_m — współczynnik średni dla całej powierzchni chłodzącej, ρ , μ , λ — gęstość, lepkość i przewodnictwo cieplne kondensatu w średniej z temperatur: pary t_p i powierzchni chłodzącej t_s , Δt — różnica temperatur ($t_p - t_s$), K — współczynnik charakterystyczny.

Wymienione równanie może być przekształcone do postaci bezwymiarowej

$$Nu = KC^{1/4} \quad [2-159]$$

gdzie liczba Nusselta ($\alpha L/\lambda$), a C — tzw. liczba kondensacji

$$C = \frac{L^3 \rho^2 g r}{\lambda \mu \Delta t} \quad [2-160]$$

Wartości K dla ważniejszych układów podano w tabl. 2-3 z tym, że wymiarem liniowym L dla ściany lub rurki pionowej jest jej wysokość,

Tablica 2-3

Współczynnik K równania kondensacji

Charakterystyka układu	Współczynnik K
Ściana pionowa lub rura pionowa	1,13
Rura pozioma	0,725
N rzędów rur poziomych (N w pionie)	$0,725 N^{-1/4}$
Rura pozioma ożebrowana (para zewnątrz)	0,689
Płaska pozioma powierzchnia (para pod nią)	0,149

dla rurek poziomych ich średnica zewnętrzna, a dla ściany poziomej wartość $\sqrt{\sigma/\rho g}$, gdzie σ oznacza napięcie powierzchniowe.

W przypadku pęków rur poziomych współczynnik średni dla całego układu maleje, gdyż rurki dolne oblewane są kondensatem spływającym z górnych rzędów. Dlatego stosuje się ukośne ustawienie rzędów rurek, aby zredukować te wpływy.

Prędkość przepływu pary ma też pewien wpływ na współczynnik α_m . Ma to zwłaszcza miejsce, gdy kondensacja zachodzi wewnątrz rurek pionowych przy szybkim przepływie pary.

Jeżeli para jest przegrzana, wówczas przy odpowiedniej konstrukcji skraplacza na części jego powierzchni zachodzi dochładzanie pary od temperatury t_p do temperatury jej kondensacji. Tę część traktujemy jako zwykłą chłodnicę do gazu (nie kondensującego). Wartości współczynników konwekcji są tu niskie, stąd mimo małych efektów ciepła potrzebna jest znaczna powierzchnia chłodząca. Drugą część aparatu, w której zachodzi kondensacja pary w temperaturze t_k traktujemy jako oddzielny skraplacz dla pary nasyconej.

Najczęściej jednak skraplacz konstruuje się tak, aby uniknąć części suchej (dla schładzania pary). Cała powierzchnia jest wtedy pokryta kondensatem. Wówczas zaleca się obliczanie według wzoru

$$\frac{q}{F} = \alpha(t_k - t_s) \quad [2-161]$$

a więc wprowadza się tu nie temperaturę pary przegrzanej t_p , lecz temperaturę jej kondensacji t_k (nasylenia). Współczynnik α wynika z obliczeń dla pary nasyconej o temperaturze t_k . Zanedbuje się więc stopień przegrzania pary.

Obecność gazu obojętnego nieskraplającego też odgrywa rolę, gdyż na powierzchni kondensatu tworzy się warstwa tego gazu, przez którą musi dyfundować para. Powoduje to zmniejszenie współczynnika kondensacji. Mechanizm procesu jest złożony (proces dyfuzyjny). Dla pary wodnej z powietrzem są opracowane pewne zależności.

Kondensacja mieszanin par wieloskładnikowych jest zagadnieniem złożonym, gdyż wymaga uwzględnienia równowagi fizykochemicznych (ciecz — para) dla układu para — kondensat. Istnieje też cały szereg szczególnych typów układów (np. z rozwarstwieniem się kondensatu). Brak jest jednak obecnie zadowalających uogólnień.

Ciepło kondensacji można przedstawić na wykresach termodynamicznych tak jak ciepła parowania (rys. 2-19).

Jeżeli ustalona jest ilość pary kondensującej się w skraplaczu, a stąd i ciepła przez nią oddanego q (co warunkuje odpowiednio wielkość powierzchni chłodzącej), wtedy ilość wody chłodzącej nie może być dowolnie mała.

Bilans kondensacji ma postać równania

$$q = cw(t_2 - t_1) \quad [2-162]$$

gdzie w — natężenie przepływu wody lub cieczy chłodzącej (zagrzewanej), c — jej ciepło właściwe, t_1 — temperatura wlotowa. Temperatura wylotowa t_2 musi być mniejsza od temperatury pary T

$$t_2 = \frac{q}{cw} + t_1 < T \quad [2-163]$$

Z granicznego przypadku równości wynika minimalny przepływ cieczy chłodzącej

$$w_m = \frac{q}{c(T - t_1)} \quad [2-164]$$

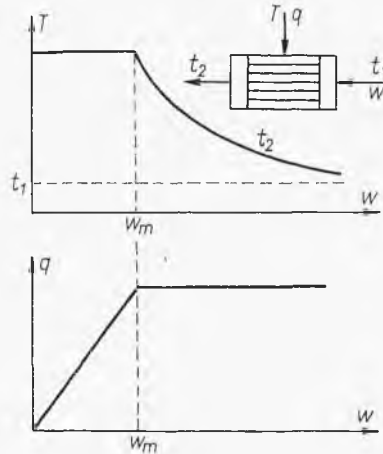
Zależność tę ilustruje rys. 2-21. Jeżeli przepływ będzie mniejszy od tego granicznego $w < w_m$, wówczas temperatura cieczy wylotowej będzie nie-

mal stale równa temperaturze pary T , ciepło zaś przeniesione q' będzie mniejsze od założonego $q' < q$, mimo zastosowania dowolnie wielkiej powierzchni chłodzącej

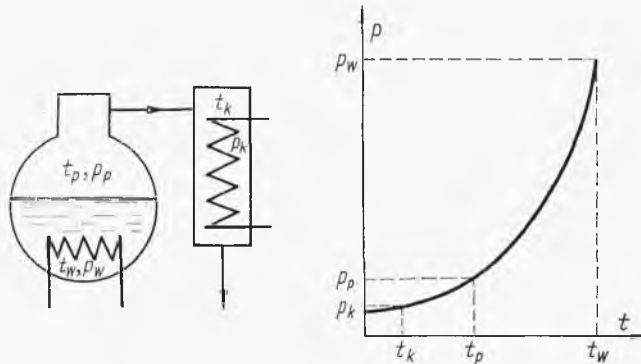
$$q' = cw(T - t_1) \quad [2-165]$$

zależność ciepła od przepływu w również ilustruje rys. 2-21.

Inny problem techniki procesu wrzenia polega na określeniu ciśnienia w przestrzeni parowej p_p kotła (wornika), mającego powierzchnię grzejną



Rys. 2-21. Ograniczenia dla skraplacza



Rys. 2-22. Analiza układu kocioł-skraplacz

F_w o temperaturze t_w i podłączonego do skraplacza z powierzchnią chłodzącą F_k o temperaturze t_k (rys. 2-22). Temperaturom tym odpowiadają prężności par nasyconych cieczy wrzącej p_w i p_k . Ciepło przenoszone przez całe urządzenie można wyrazić następująco:

$$q = \alpha_w \Delta t_w F_w = \alpha_k \Delta t_k F_k \quad [2-166]$$

gdzie Δt_w — różnica temperatur powierzchni grzejnej w wężownicy i pary ($t_w - t_p$), a Δt_k — pary i powierzchni chłodzącej w skraplaczu ($t_p - t_k$), skąd wynika

$$\Delta t_w + \Delta t_k = t_w - t_k \quad [2-167]$$

Współczynnik konwekcji α_w w wężownicy, α_k w skraplaczu można przedstawić jako funkcje temperaturowe [2-137], [2-158]

$$\alpha_w = a \Delta t_w^{2,33} \quad [2-168]$$

$$\alpha_k = b \Delta t_k^{-1/4} \quad [2-169]$$

Stąd można dojść do równania

$$a \Delta t_w^{3,33} F_w = b (t_w - t_k - \Delta t_w)^{3/4} F_k \quad [2-170]$$

Rozwiązując to równanie, można określić wartość Δt_w , a stąd znaleźć temperaturę pary

$$t_p = t_w - \Delta t_w \quad [2-171]$$

Z danych prężności pary cieczy wrzącej znajdziemy p_k , p_w , p_p . Ponieważ krzywa prężności pary jest wypukła do dołu (rys. 2-22), stąd — mimo że wartość temperatury t_p może być pośrednia między wartościami t_w i t_k — jednak p_p okazuje się znacznie bliższe wartości p_k niż p_w . W pierwszym przybliżeniu przyjmuje się więc, że w przestrzeni parowej panuje ciśnienie równe prężności pary nasyconej w temperaturze skraplacza.

2.2.4. Intensyfikacja przenikania ciepła

Miarą intensywności przenikania ciepła przy ustalonych temperaturach układu jest współczynnik przenikania ciepła k . Zwykle w układzie są dwa ośrodki konwekcyjne (o współczynnikach wnikania α_1 i α_3), podzielone przeponą grzejną, np. ścianką rurki, o współczynniku wnikania α_2 równym według praw przewodzenia stosunkowo przewodnictwa właściwego do grubości przepony (λ/δ).

Mamy sytuację zupełnie analogiczną jak podczas przewodzenia ciepła przez ścianę trzywarstwową. Stąd aktualna jest również definicja współczynnika przenikania ciepła

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{(\lambda/\delta)} + \frac{1}{\alpha_3} \quad [2-172]$$

Stąd też wynika, że natężenie przepływu ciepła może być obliczone za pomocą temperatur obu strumieni płynów T i t (bez wprowadzenia do obliczeń temperatur powierzchni ściany t_s i T_s)

$$dq = k(T - t)dF \quad [2-173]$$

Temperatury powierzchni ściany t_s i T_s mogą być określone zupełnie analogicznie, do obliczeń temperatury na powierzchniach ścian przy przewodzeniu wielowarstwowym

$$\frac{dq}{dF} = k(T-t) = \alpha_1(T-T_s) = \alpha_3(t_s-t) \quad [2-174]$$

Z definicji współczynnika przenikania k wynika, że jest on mniejszy od najmniejszego współczynnika wnikania α_1 , α_3 , λ/δ . Stąd największy wpływ mają najniższe z tych współczynników. Współczynnik niewspółmiernie wysoki w porównaniu z innymi może być w ogóle odrzucony, gdyż jego odwrotność ma wartość znikomo małą. Tak więc np. przy ogrzewaniu parą (α_1) strumienia powietrza (α_3) jest $\alpha_3 \ll \alpha_1$, λ/δ . Stąd $1/\alpha_1$, $\delta/\lambda \ll 1/\alpha_3$, a dalej wynika $k \approx \alpha_3$. Można więc w ogóle nie brać pod uwagę współczynników wnikania dla pary i dla ścianki.

Z definicji współczynnika wnikania k można też wnioskować, czy materiał ścianki odgrywa rolę, a więc, czy np. opłaci się zastąpić słabo przewodzącą stal ($\lambda = 50$ kcal/m² · K · h) dobrze przewodzącą, ale kosztowną miedzią ($\lambda = 360$ kcal/m² · K · h). Przy normalnie spotykanych grubościach ścianek (rurek) δ wynika bardzo wysoki współczynnik wnikania dla ścianki (λ/δ), tego rzędu jak dla kondensacji pary nasyconej. Jeżeli zatem przynajmniej po jednej stronie współczynnik wnikania dla konwekcji α jest znacznie od współczynników pozostałych niższy (np. przy zagrzewaniu powietrza), wówczas współczynnik dla ścianki, więc i rodzaj materiału ścianki nie będzie odgrywał roli. W przypadku jednak gdy α_1 i α_3 będą współmierne ze współczynnikami λ/δ (np. przy wrzeniu cieczy ogrzewanej przeponowo parą nasyconą), wówczas zamiana stali na miedź pozwoli na większy k , a więc zwiększyć intensywność procesu cieplnego.

Możemy też wyciągnąć wniosek, że — jeżeli chcemy zintensyfikować proces cieplny — należy zwiększyć najniższy współczynnik wnikania α , np. przez zwiększenie burzliwości i mieszania w odpowiednim strumieniu. Powiększenie zaś współczynnika wyższego nie da na ogół wyniku. Tak więc np. przy wrzeniu cieczy ogrzewanej przeponowo gazami, zwiększenie burzliwości strumienia gazowego (o niskim współczynniku konwekcji) zwiększy współczynnik k , a więc i intensywność procesu. Natomiast mieszanie cieczy wrzącej, dla której współczynniki α są z reguły bardzo wysokie, nie pomoże, gdyż podwyższenie już i tak niewspółmiernie wysokiego współczynnika α nie wpływa na podwyższenie współczynnika k .

Jeszcze inny sposób zwiększenia intensywności procesu może polegać na rozwinięciu powierzchni ściany od strony płynu mającego bardzo niski współczynnik α . Najczęściej stosuje się zewnętrzne ożebrowanie rur, kolanek parowych itp. (przepływ powietrza po stronie ożebrowanej).

Jeżeli powierzchnia wewnętrzna rury wynosi F_1 , powierzchnia rury z ożebrowaniem F_2 , a temperatury płynu grzejjego wewnątrz rury są t ,

gazu na zewnątrz rury (po stronie ożebrowania) t_0 , wówczas natężenie przepływu ciepła można przedstawić równaniem

$$q = \alpha_1(t - t_1)F_1 = \frac{\lambda}{\delta}(t_1 - t_2)F_1 = \alpha_2(t'_2 - t_0)F_2 \quad [2-175]$$

gdzie α_1, α_2 — współczynniki przenikania przez konwekcję dla płynów wewnątrz i na zewnątrz (od strony żeber) powierzchni grzejnej λ i δ — przewodnictwo i grubość ścianki rury, a t_2 — średnia temperatura powierzchni żebra $t_0 < t'_2 < t_2$.

Można określić współczynnik

$$\varepsilon = \frac{t'_2 - t_0}{t_2 - t_0} \quad [2-176]$$

Stąd ostatni wyraz poprzedniego równania będzie miał postać $\varepsilon\alpha_2(t_2 - t_1)F_2$. Stąd można obliczyć kolejne spadki temperatury i wynik w postaci

$$q = k(t - t_0)F_2 \quad [2-177]$$

gdzie współczynnik przenikania ma wartość

$$\frac{1}{k} = \frac{F_2/F_1}{\alpha_1} + \frac{(F_2/F_1)\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2\varepsilon} \quad [2-178]$$

Gdyby nie było żeber, strumień ciepły wynosiłby

$$q_0 = k_0(t - t_0)F_1 \quad [2-179]$$

gdzie k_0 — współczynnik przenikania (bez żeber)

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad [2-180]$$

wskutek wstawienia żeber strumień wzrasta więc w stosunku

$$\frac{q}{q_0} = \frac{k}{k_0}(F_2/F_1) \quad [2-181]$$

Gdy decyduje główny opór na zewnątrz rur, wtedy $k_0 \approx \alpha_2$ a $k = \varepsilon\alpha_2$, stąd strumień ciepły rośnie $\varepsilon(F_2/F_1)$ razy.

Stwierdzono, że efektywność działania żeber (celowość ich instalowania) może być wyrażona warunkiem

$$\frac{2\lambda}{\alpha_2\delta_z} > 5 \quad [2-182]$$

gdzie δ_z — grubość blachy żebra.

Gdy wyraz ten jest mniejszy od 5, a współczynnik α_2 jest wysoki, żebra praktycznie nie odgrywają roli.

Współczynnik ε jest określony przy pomocy funkcji typu

$$\varepsilon = f\left(h \sqrt{\frac{2\alpha_2}{\lambda\delta_z}}, \frac{r_2}{r_1}\right) \quad [2-183]$$

podawanej w literaturze (4), gdzie h — wysokość żebra, r_2 i r_1 — promienie żebra (zewnątrzny i wewnętrzny).

Istotny wpływ na intensywność ogrzewania ma osad narastający na powierzchni grzejnej (zanieczyszczenia, kryształy), zwłaszcza podczas wrzenia cieczy. Powstaje nowa warstewka grubości δ' , stwarzająca duży opór cieplny wskutek niskiego na ogół przewodnictwa właściwego λ' tego osadu. Oznacza to dość duży spadek temperatury w tej warstwie osadu, a stąd np. przy wrzeniu w kotłach parowych wysoką temperaturę blachy pod osadem. Przypadkowe odłupanie osadu i zetknięcie wody z tą rozpaloną blachą powoduje gwałtowne wytworzenie pary przewyższającej możliwości jej odbioru z kotła, co może spowodować wybuch.

Dla ściany z osadem współczynnik przenikania ciepła wyraża się analogicznie do przewodzenia wielowarstwowego następująco:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/\delta} + \frac{1}{\lambda'/\delta'} + \frac{1}{\alpha_3} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{\lambda/\delta} \quad [2-184]$$

gdzie k_0 — współczynnik przenikania dla czystej powierzchni (bez osadu).

Grubość powstałego osadu δ' na danej powierzchni jest proporcjonalna do przeprowadzonego przez tę powierzchnię ciepła Q . Znając bowiem rozpuszczalność osadu, ilość odparowanej cieczy, a więc zużytego ciepła Q , można określić ilość osadu, a więc i grubość jego warstwy. Można więc przedstawić, że

$$\frac{\delta'}{\lambda'} = aQ \quad [2-185]$$

gdzie a — znany współczynnik proporcjonalności.

Uwzględniając to w poprzednio rozpatrywanym przypadku, mamy stąd

$$Q = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k_0} \right) \quad [2-186]$$

Ta zależność Q od k — w postaci różniczkowej będzie następująca:

$$dQ = - \frac{dk}{ak^2} \quad [2-187]$$

Ale pochodna ($dQ/d\tau$) to natężenie przepływu ciepła, czyli

$$\frac{dQ}{d\tau} = k \Delta t F \quad [2-188]$$

Uwzględniając w tym równanie wyrażone poprzednio, mamy

$$-\frac{dk}{k^3} = aF \Delta t d\tau \quad [2-189]$$

Całkując, otrzymamy stąd zależności k od czasu

$$\frac{1}{k^2} = b + c\tau \quad [2-190]$$

gdzie stała b ma wartość $1/k_0^2$, a stała c — to $2aF \Delta t$.

Uwzględniając ten wynik w równaniu [2-186], przedstawimy zależność ilości ciepła Q od czasu

$$Q = \frac{1}{a} (\sqrt{b+c\tau} - \sqrt{b}) \quad [2-191]$$

Znając czas czyszczenia powierzchni grzejnej τ_c , można określić średnią wydajność

$$\frac{Q}{\tau + \tau_c} = \frac{1}{a} \left(\frac{\sqrt{b+c\tau} - \sqrt{b}}{\tau + \tau_c} \right) \quad [2-192]$$

Daje to możliwość określenia optymalnego czasu pracy aparatu, odpowiadającego maksymalnej wydajności. Możliwa jest metoda graficzna, analogiczna do obliczenia czasu trwania filtracji (patrz rys. 1-51).

2.2.5. Określenie powierzchni grzejnych

Podstawowymi kierunkami przepływu w wymiennikach są współprąd i przeciwprąd. Jeżeli obydwa płyny przepływają bez zmiany fazy (skroplenia, wrzenia), wówczas otrzymuje się charakterystyczny rozkład temperatur (rys. 2-23). Widoczne jest, że przy współprądzie wszystkie temperatury t płynu zimniejszego są niższe od najniższej wylotowej temperatury płynu gorącego T_2 . Natomiast przy przeciwprądzie temperatura t płynu zimnego może być w znacznej części aparatu wyższa od wylotowej temperatury płynu gorętszego T_1 . Stąd większe możliwości zagrzanania przy przeciwprądzie lub przy żądanym odbiorze ciepła mniejsze zużycie płynów. Z tego powodu najczęściej stosuje się przeciwprąd.

Natężenie przepływu ciepła q oddanego przez płyn bardziej gorący (T) do płynu zimniejszego (t) wyrazi się bilansem cieplnym

$$q = wc(t_2 - t_1) = \pm WC(T_2 - T_1) \quad [2-193]$$

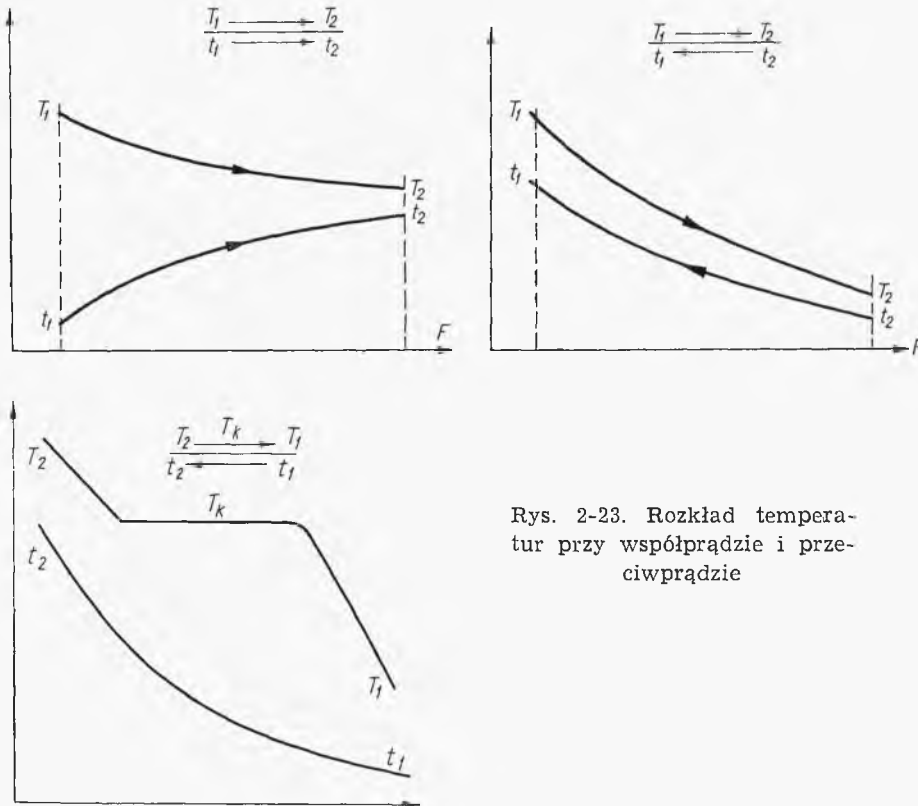
gdzie w , W — natężenie przepływu płynu zimniejszego i gorętszego, a c , C — ciepła właściwe tych płynów. Znak $(-)$ odnosi się do współprądu.

Różniczkowa ilość ciepła dq wyrazi się analogicznie

$$dq = wc dt = \pm WC dT \quad [2-194]$$

Stąd można wnioskować, że ilość ciepła dq jest proporcjonalna również do różnicy $(T-t)$ temperatur między obu płynami w danym miejscu powierzchni grzejnej, czyli Δt . Stąd też wynika, że

$$\frac{d\Delta t}{dq} = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{q} \quad [2-195]$$



Rys. 2-23. Rozkład temperatur przy współprądzie i przeciwprądzie

gdzie Δt_1 i Δt_2 — różnice temperatur na końcach (wlot i wylot) wymiennika.

Stosownie do podstawowego równania przenikania ciepła [3-123], gdzie różnicę $(t_1 - t_2)$ wyrażamy jako Δt powierzchnię grzejną możemy wyrazić następująco:

$$F = \int \frac{dq}{k \Delta t} \quad [2-196]$$

W przypadku gdy można przyjąć współczynnik przenikania jako stały ($k = \text{const}$), równanie to można scałkować, wykorzystując poprzednie wyrażenie [2-195]

$$q = kF \left[\frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \Delta t_2 - \ln \Delta t_1} \right] \quad [2-197]$$

Wyrażenie w nawiasie jest średnią logarytmiczną różnic Δt_2 i Δt_1 , określaną „zastępczą różnicą” temperatur

$$\Delta t_z = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln\left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}\right)} \quad [2-198]$$

Stąd podstawowe równanie obliczenia powierzchni grzejnych ma następującą postać:

$$q = k \Delta t_z F \quad [2-199]$$

Jeżeli temperatura jednego płynu jest stała (np. przy kondensacji pary nasyconej o temperaturze T), wówczas zależności te też są aktualne, przy czym obojętny jest kierunek przepływu pary (współprąd, czy przeciwprąd). Natomiast jeżeli poza kondensacją zachodzi jednoczesne, ale szeregowe dochładzanie pary od T_2 do T_K oraz dochładzanie kondensatu od T_K do T_1 , wówczas kierunki wzajemne przepływu mają znaczenie. W tym przypadku najlepiej rozbić wymiennik na 3 sekcje odpowiadające tym trzem kolejnym etapom procesu i dla każdego z nich oddzielnie obliczać powierzchnię grzejną, w oparciu o inne w każdym przypadku współczynniki cieplne. Temperatuty cieczy zimnej na granicach etapów t' i t'' określimy z bilansu ciepłego każdego z nich.

Mogą być jednak przypadki, gdy współczynnik k nie może być uznany za stały, wówczas ciepło można przedstawić następująco:

$$q = \int k \Delta t dF = (k \Delta t)_m F \quad [2-200]$$

gdzie $(k \Delta t)_m$ — średnica całkowita iloczynu zmiennych wielkości k i Δt , oparta na równaniu [3-197]

$$F = \frac{q}{(k \Delta t)_m} = \int \frac{dq}{k \Delta t} \quad [2-201]$$

Ponieważ q jest równe $wc(t_2 - t_1)$, a $dq = wc dt$, stąd otrzymamy

$$(k \Delta t)_m = \frac{t_2 - t_1}{\int \frac{dt}{k \Delta t}} \quad [2-202]$$

W przypadku gdy współczynnik k zmienia się liniowo z temperaturą płynu

$$k = a + bt \quad [2-203]$$

Po scałkowaniu otrzymamy wartość średnią

$$(k \Delta t)_m = \frac{k_1 \Delta t_2 - k_2 \Delta t_1}{\ln\left(\frac{k_1 \Delta t_2}{k_2 \Delta t_1}\right)} \quad [2-204]$$

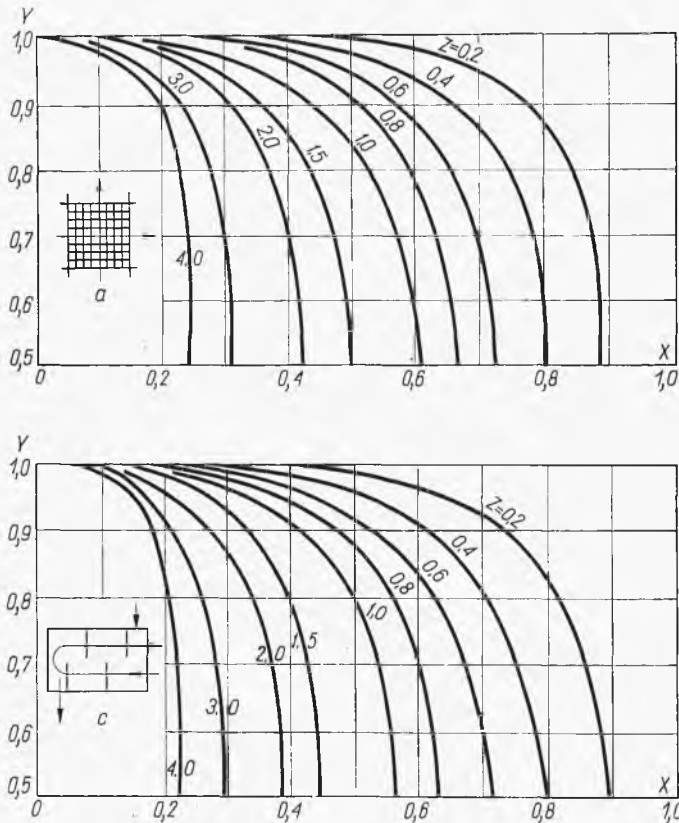
Wynik ten pozwala łatwo przy pomocy równania [2-201] określić powierzchnię grzejną.

W przypadku innej zależności k od t_1 można określić graficznie całkę wydajności w równaniu [2-202]. Dla kilku wartości t można z bilansu określić temperatury T , a więc Δt i wówczas przedstawić wyraz

$$\frac{1}{k \Delta t} = f(t) \quad [2-205]$$

Pole pod krzywą tej funkcji w granicach od t_1 do t_2 to wartości całki. Można też stosować nie graficzne, ale numeryczne metody całkowania.

W przypadku prądu skrzyżowanego lub kierunków kombinowanych, np. współprądu z przeciwprądem (rys. 2-24) określa się różnicę



Rys. 2-24. Wykres dla prądu skrzyżowanego

temperatur Δt_1 i Δt_2 , jakie miałyby dany układ, gdyby pracował przeciwprądowo (różnice temperatur między temperaturami, wlotową jednego i wylotową drugiego płynu). Następnie oblicza się stąd zastępczą różnicę temperatur Δt_m (średnia logarytmiczna). Rzeczywista zastępcza różnica temperatur dla danego układu wyraża się następująco:

$$\Delta t_z = \Delta t_m Y \quad [2-206]$$

gdzie Y — funkcja ilorazów temperaturowych (X, Z) określonych następująco:

$$X = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} \quad [2-207]$$

$$Z = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} = \frac{wc}{WC} \quad [2-208]$$

gdzie T_1, t_1 — temperatury wlotowe, T_2, t_2 temperatury wylotowe płynów.

Wartości funkcji Y przedstawione w postaci wykresów dla każdego typu układu przykładowo podano na rys. 2-24.

2.2.6. Określenie temperatur wylotowych w wymiennikach

Jeżeli w zagrzewaczu parowym ($T = \text{const}$) jest znana temperatura wlotowa płynu zagrzewanego t_1 , jak również powierzchnia grzejna F i współczynnik przenikania k , wówczas stąd wynika temperatura odlotowa płynu t_2 . Natężenie przepływu ciepła q może być określone następująco:

$$q = wc(t_2 - t_1) = kF \frac{(T - t_1) - (T - t_2)}{\ln\left(\frac{T - t_1}{T - t_2}\right)} \quad [2-209]$$

Równanie to redukuje się do postaci

$$\ln\left(\frac{T - t_1}{T - t_2}\right) = \frac{kF}{wc} \quad [2-210]$$

Stąd można już znaleźć temperaturę t_2 .

W przypadku gdy temperatura płynu grzejnego ulega zmianie, zadanie bardziej się komplikuje, gdyż z założeń wynika również temperatura odlotowa tego płynu. Zasadnicze równanie dla przeciwprądu ma wtedy postać

$$q = WC(T_1 - T_2) = wc(t_2 - t_1) = kF \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}\right)} \quad [2-211]$$

Są to właściwie 2 równania z dwiema niewiadomymi (T_2 i t_2), których rozwiązanie algebraiczne daje

$$T_2 = \frac{(1 - A)T_1 + [\exp(kFB) - 1]t_1}{\exp(kFB) - A} \quad [2-212]$$

gdzie przez A i B oznaczono wyrażenia

$$A = \frac{WC}{dw} \quad [2-213]$$

$$B = \frac{1}{WC} - \frac{1}{wc} \quad [2-214]$$

Temperatura t_2 może być już znaleziona z bilansu wymiennika

$$t_2 = (T_1 - T_2) \frac{WC}{wc} + t_1 \quad [2-215]$$

Szczególny przypadek, gdy ($WC = wc$), więc $B = 0$, może być łatwo rozwiązany, gdyż $\Delta t = T_2 - t_1 = \text{const}$, stąd zadanie polega na rozwiązaniu równania

$$WC(T_1 - T_2) = k(T_2 - t_1)F \quad [2-216]$$

Analogiczne zagadnienie dla współprądu polega na rozwiązaniu układu równań

$$q = WC(T_1 - T_2) = wc(t_2 - t_1) = kF \frac{(T_1 - t_1) - (T_2 - t_2)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_2}\right)} \quad [2-217]$$

co po rozwiązaniu daje

$$T_2 = \frac{(T_1 - t_1) \exp(-kFD) + AT_1 + t_1}{1 + A} \quad [2-218]$$

gdzie D oznacza wyrażenie

$$D = \frac{1}{WC} + \frac{1}{wc} \quad [2-219]$$

Temperatura t_2 jest również określona z bilansu wymiennika.

2.2.7. Optima pracy wymienników

Przy projektowaniu skraplaczy do pary o temperaturze T , wydajności cieplnej q , przy zużyciu wody chłodzącej o temperaturze t_1 powstaje dowolność wyboru natężenia przepływu w . Od tego zależeć będzie temperatura wody odlotowej t_2 , gdyż według bilansu

$$q = w(t_2 - t_1) \quad [2-220]$$

Przy zmniejszeniu ilości wody rosnać będzie temperatura wody odlotowej t_2 . Nie może ona jednak przekraczać temperatury T nawet przy nieskończenie wielkiej powierzchni grzejnej. Daje to wartość minimalną zużycia wody

$$w_m = \frac{q}{T - t_1} \quad [2-221]$$

Przy użyciu ilości wody mniejszej od w_m nie uzyska się wydajności cieplnej q , nawet na nieskończenie wielkiej powierzchni grzejnej.

Właściwe zużycie wody w_0 powinno odpowiadać najniższym kosztom procesu. Koszt produkcyjny określi równanie

$$K_p = w\tau C_w = \frac{\tau C_w q}{t_2 - t_1} \quad [2-222]$$

gdzie τ — czas pracy aparatu w roku, C_w — cena jednostki wody (rys. 2-25).

Koszt inwestycyjny K_i może być określony następująco:

$$K_i = FC_a a \quad [2-223]$$

gdzie a — stopa amortyzacji rocznej, C_a — cena jednostki powierzchni grzejnej F .

Powierzchnię grzejną można obliczyć z zasadniczego równania przenikania ciepła, skąd otrzymamy ostatecznie

$$K_i = \frac{qC_a a}{k} \frac{\ln[(T-t_1)/(T-t_2)]}{t_2-t_1} \quad [2-224]$$

Można też zastąpić t_2 przez $(q/w + t_1)$ i stąd wyrazić K_i jako $f(w)$ (rys. 2-25). Sumując te koszty mamy

$$K = K_i + K_p \quad [2-225]$$

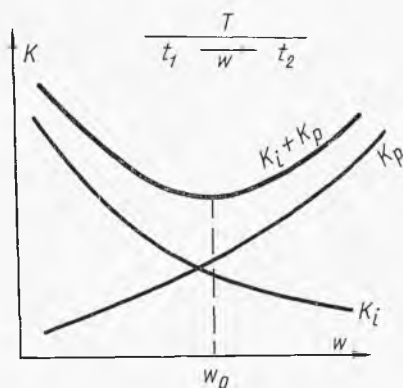
co pozwala znaleźć na wykresie (rys. 2-25) od razu optymalny przepływ w_0 . Możliwe jest też rozwiązanie analityczne. Obliczenie pochodnej (dK/dt_2) i przyrównanie jej do zera, daje równanie

$$\frac{t_2-t_1}{T-t_2} - \ln\left(\frac{T-t_1}{T-t_2}\right) = \frac{\tau C_w k}{C_a a} \quad [2-226]$$

którego rozwiązanie graficzne daje optymalną temperaturę wody odlotowej t_2 , a stąd można obliczyć optymalny przepływ wody w_0 .

Analogiczne zagadnienie dla wymiennika, gdzie czynnikiem grzejnym nie jest para, ale ciecz gorąca o ciepłe właściwym C , przepływająca z na-

Rys. 2-25. Optymalne warunki pracy skraplacza



teżeniem W , przy spadku temperatur od T_1 do T_2 , daje na zasadzie podobnych rozważań równanie

$$\left(\frac{t_2-t_1}{T_1-T_2+t_1-t_2}\right)^2 \left[\frac{T_2-t_1}{T_1-t_2} - 1 + \ln\left(\frac{T_1-t_2}{T_2-t_1}\right)\right] = \frac{\tau C_w k Y}{C C_a a} \quad [2-227]$$

gdzie Y — znany czynnik zależny od rodzaju kierunków w wymienniku [2-206].

Rozwiązanie graficzne tego równania daje optymalną temperaturę wody odlotowej t_2 gwarantującą minimum kosztów. Stąd też ustala się ilość wody chłodzącej, gdyż

$$q = WC(T_1 - T_2) = w(t_2 - t_1) \quad [2-228]$$

W podobny sposób można znaleźć inne optima ekonomiczne, np. optymalną prędkość liniową lub masową cieczy w parowym zagrzewaczu szybkoprądowym. Wzrost prędkości cieczy przez zastosowanie kilku biegów pozwala zwiększyć współczynnik przenikania ciepła k , a stąd przy określonych wymaganiach wydajności cieplnej można zredukować powierzchnię grzejącą, a więc i koszt inwestycyjny. Natomiast koszty produkcyjne będą rosły wskutek wzrostu oporów, a więc zwiększenie zużycia energii na pompowanie. Suma tych kosztów będzie też miała minimum odpowiadające optymalnej prędkości przepływu, które można określić graficznie. Stąd wynika przekrój strumienia cieczy, a więc biegów przy ustalonej długości przegrzewacza. Należy też dodać, że redukcja powierzchni grzejnej, będąca konsekwencją zwiększenia prędkości przepływu, oznacza również zmniejszenie objętości wymiennika. Wynika stąd również zmniejszenie czasu przebywania w niej cieczy zagrzewanej. Jest to ważne zwłaszcza w przypadku, gdy ciecz jest wrażliwa na wyższą temperaturę (jaką ma powierzchnia grzejna).

2.2.8. Określenie przepływu dla żadanego podgrzania

Przez rurę (zagrzewacz) o znanej długości L i średnicy d ma przepływać płyn o ciepłe właściwym c z taką prędkością masową G , aby za-grzał się od temperatury t_1 do t_2 . Ciepło przeniesione można przedstawić następująco:

$$q = G \frac{\pi d^2}{4} c(t_2 - t_1) = \alpha \Delta t_z (\pi d L) \quad [2-229]$$

gdzie Δt_z — średnia zastępcza różnica temperatur między płynem i parą grzejącą.

Współczynnik α określa znane, omawiane poprzednio równania dla ruchu burzliwego [2-129], które można przedstawić w postaci

$$St = \frac{Nu}{Re \cdot Pr} = 0,023 Re^{-0,2} \cdot Pr^{-2/3} \quad [2-230]$$

Biorąc pod uwagę znaczenie liczby Stanton (α/cG), po określeniu stąd α i podstawieniu do poprzedniego równania możemy znaleźć liczbę Re odpowiadającą żadanemu przepływowi

$$Re = \left(\frac{0,092}{Pr^{2/3}} \frac{\Delta t_z}{t_2 - t_1} \frac{L}{D} \right)^5 \quad [2-231]$$

Stąd z definicji liczby Re znajdziemy szukaną prędkość masową G .

Analogicznie zagadnienie dla przepływu prostopadłego do pęku rurek wyraża równanie

$$q = GyLc(t_2 - t_1) = \alpha(\pi dLN)\Delta t_z \quad [2-232]$$

gdzie y — szerokość prześwitów między rurkami, N — liczba rzędów rurek o długości L . Prędkość masowa G odnosi się do prześwitów.

Współczynnik α określa równanie empiryczne konwekcji, przekształcone do postaci

$$St = 0,33 Re^{-0,4} Pr^{-2/3} \quad [2-233]$$

Stąd można znaleźć, że dla żadanego przepływu

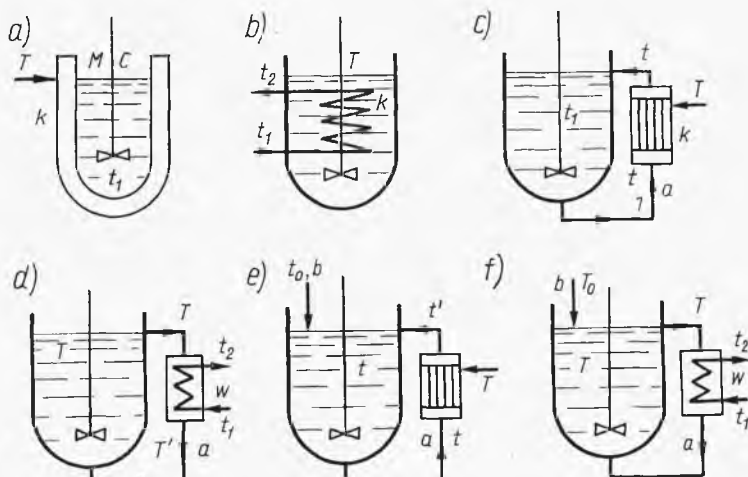
$$Re = \left(\frac{1,04}{Pr^{2/3}} \frac{d}{y} \frac{\Delta t_z}{t_2 - t_1} N \right)^{2/5} \quad [2-234]$$

Z wartości Re określa się prędkość masową G w prześwitach między rurkami.

2.2.9. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w zbiornikach z mieszaniem

W zbiorniku znajduje się M kg cieczy o ciepłe właściwym c , intensywnie mieszanej, co wyrównuje temperaturę w jej całej masie (rys. 2-26).

W przypadku gdy zbiornik jest ogrzewany parą w płaszczu o temperaturze T (rys. 2-26a) ciecz zagrzewa się od temperatury początkowej t_1 ,



Rys. 2-26. Ogrzewanie i chłodzenie cieczy w skrubkach

aby po czasie τ osiągnąć temperaturę t_2 . W czasie różniczkowym $d\tau$ ilość ciepła pobierana przez ciecz wynosi

$$dQ = Mc dt \quad [2-235]$$

Natężenie przepływu ciepła w tym momencie jest

$$\frac{dQ}{d\tau} = kF(T-t) \quad [2-236]$$

Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{T-t} = \frac{kF d\tau}{Mc} \quad [2-237]$$

Zakładając $k = \text{const}$, co sugeruje bardzo intensywne mieszanie cieczy w zbiorniku, równanie to można scałkować, otrzymując

$$\ln \frac{T-t_1}{T-t_2} = \frac{kF}{Mc} \tau \quad [2-238]$$

Równanie to można przekształcić, oznaczając przez Δt_z średnią logarytmiczną różnic $(T-t)$ na początku i w końcu procesu

$$\Delta t_z = \frac{(T-t_1) - (T-t_2)}{\ln \left(\frac{T-t_1}{T-t_2} \right)} \quad [2-239]$$

Wówczas ilość ciepła pobranego przez ciecz w czasie τ wynosi

$$Q = Mc(t_2 - t_1) = kF \Delta t_z \tau \quad [2-240]$$

Równanie to pozwala określić czas τ lub przy znanym czasie powierzchni grzejną.

Gdy ciecz ulega chłodzeniu wodą przepływającą przez węzownicę (rys. 2-26b), temperatura wlotowa wody wynosi t_1 , wylotowa (zmienna) t_2 , natężenie przepływu wody jest w . Ciecz w zbiorniku ulega chłodzeniu od T_1 do T_2 . Dla tego układu aktualny jest zespół równań

$$dQ = -Mc dT = w(t_2 - t_1) d\tau = kF \frac{(T-t_1) - (T-t_2)}{\ln \left(\frac{T-t_1}{T-t_2} \right)} d\tau \quad [2-241]$$

Można stąd wyeliminować zmienną temperaturę t_2 i układ rozwiązać, otrzymując w wyniku

$$\ln \left(\frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_1} \right) = \left(1 - \frac{1}{\exp(kF/w)} \right) \frac{w}{Mc} \tau \quad [2-242]$$

Zależność ta pozwala obliczyć układ rozpatrywany.

Zagrzewanie cieczy może odbywać się też za pomocą cyrkulatora zewnętrzny (rys. 2-26c) ogrzewanego parą o temperaturze T . Ciecz przepływa na wlocie od zagrzewacza t (jak w zbiorniku), a na wylocie z zagrzewacza $t' > t$. Układ równań ma następujący charakter:

$$dQ = Mc dt = ac(t' - t) d\tau = kF \frac{(T-t) - (T-t')}{\ln \left(\frac{T-t}{T-t'} \right)} d\tau \quad [2-243]$$

Stąd można wyeliminować temperaturę t' i układ rozwiązać, otrzymując

$$\ln \left(\frac{T-t_1}{T-t_2} \right) = \frac{a [\exp(kF/ac) - 1]}{M \exp(kF/ac)} \tau \quad [2-244]$$

gdzie t_2 — temperatura cieczy w zbiorniku po czasie τ .

Ciecz gorącą w zbiorniku o temperaturze T_1 można też chłodzić w bocznym wymienniku (rys. 2-26d), do którego doprowadza się wodę o temperaturze t_1 . Woda opuszczająca wymiennik ma temperaturę t_2 (zmienną). Ciecz chłodzona dopływa do wymiennika o temperaturze T (jak w zbiorniku), a opuszcza go o temperaturze T' (zmienna). Układ równań dla tego procesu jest następujący:

$$dQ = -Mc dT = ac(T-T') dr = w(t_2-t_1) dr = kF \frac{(T-t_2) - (T'-t_1)}{\ln \frac{(T-t_2)}{(T'-t_1)}} dr \quad [2-245]$$

Po wyeliminowaniu z tych równań zmiennych temperatur T' i t_2 układ można rozwiązać, otrzymując

$$\ln \left(\frac{T_1-t_1}{T_2-t_1} \right) = \frac{wa \left\{ \exp \left[kF \left(\frac{1}{ac} - \frac{1}{w} \right) \right] - 1 \right\}}{M \left\{ w \exp \left[kF \left(\frac{1}{ac} - \frac{1}{w} \right) \right] - ac \right\}} \tau \quad [2-246]$$

Rozwiązany był też przypadek ogrzania cieczy w zagrzewaczu zewnętrznym parą o temperaturze T przy dodawaniu do początkowej masy cieczy M nowych ilości tej cieczy z natężeniem b i o temperaturze t_0 (rys. 2-26e). Wówczas ilość ciepła doprowadzona w czasie dt wyrazi się następująco:

$$dQ = (M + b\tau) c dt = ac(t' - t) dt + bc(t_0 - t) dt \quad [2-247]$$

Jest ona bowiem sumą ciepła z zagrzewacza oraz doprowadzonego z cieczą dodawaną. Dla samego zagrzewacza aktualne jest równanie

$$ac(t' - t) = kF \frac{(T-t) - (T-t')}{\ln \left(\frac{T-t}{T-t'} \right)} \quad [2-248]$$

pozwalające wyeliminować t' z równania poprzedniego. Po rozwiązaniu otrzymamy

$$\begin{aligned} \ln \frac{t_1 - t_0 - \frac{a}{b} [1 - \exp(-kF/ac)] (T - t_1)}{t_2 - t_0 - \frac{a}{b} [1 - \exp(-kF/ac)] (T - t_2)} &= \\ &= \left\{ \frac{a}{b} [1 - \exp(-kF/ac)] + 1 \right\} \ln \left(\frac{M + b\tau}{M} \right) \end{aligned} \quad [2-249]$$

W przypadku chłodzenia zewnętrznego z dodawaniem cieczy o temperaturze t_0 (rys. 2-26f) ciepło w czasie $d\tau$ wynosi

$$dQ = (M + b\tau)c dT = [bc(T_0 - T) + ac(T' - T)]d\tau \quad [2-250]$$

Dla chłodnicy zaś aktualny jest zespół równań

$$ac(T - T') = w(t_2 - t_1) = kF \frac{(T - t_2) - (T' - t_1)}{\ln \frac{T - t_2}{T' - t_1}} \quad [2-251]$$

gdzie T' — temperatura cieczy na wylocie z chłodnicy, a t_2 — temperatura wody chłodzącej opuszczającej chłodnicę.

Rozwiązanie tych równań daje wynik

$$\ln \left[\frac{T_0 - T_1 - \frac{aw(A-1)(T_1 - t_1)}{b(wA - ac)}}{T_0 - T_2 - \frac{aw(A-1)(T_2 - t_1)}{b(wA - ac)}} \right] = \left[\frac{aw(A-1)}{b(wA - ac)} + 1 \right] \ln \left(\frac{M + b\tau}{M} \right) \quad [2-252]$$

gdzie A — oznacza wyrażenie

$$A = \exp \left[kF \frac{(w - ac)}{acw} \right] \quad [2-253]$$

Należy tu omówić sprawę współczynników wnikania ciepła w zbiornikach. W przypadku ogrzewania parowego istotny jest tylko współczynnik po stronie cieczy mieszanej. Ujmuje go równanie uogólnione typu

$$\text{Nu} = c \text{Re}^{2/3} \text{Pr}^{1/3} (\mu/\mu_s)^{0,14} \quad [2-254]$$

gdzie liczba Nusselta ($\lambda D/\lambda$) wyrażona jest za pomocą średnicy zbiornika D i przewodnictwa właściwego cieczy λ , liczba Reynoldsa zaś ma postać zmodyfikowaną ($n d^2 \rho/\mu$) uwzględniająca liczbę obrotów mieszadła n , jego średnicę d . Lepkość μ_s odnosi się do temperatury ścianki (pary grzejnej). Współczynniki c zależą od typu mieszadła (np. dla turbinowych $c = 0,68$, łapowe bez przegród $c = 1,40$). Szereg danych wartości współczynników c można znaleźć w literaturze (4).

W przypadku chłodzenia mieszadeł za pomocą wężownicy należy też uwzględnić wartość współczynnika wnikania przez konwekcję dla wody chłodzącej stosownie do licznych równań podanych przez literaturę, np.

$$\text{Nu}_w = \left(1 + 1,77 \frac{d}{R} \right) \text{Nu} \quad [2-255]$$

gdzie Nu_w — wartość dla wężownicy, Nu — dla rury prostej [2-129], d — średnica wewnętrzna rury, R — promień krzywizny wężownicy (średnia arytmetyczna promienia najmniejszego i największego).

2.2.10. Ogrzewanie i chłodzenie zbiornika z cieczą bez mieszania

W tym przypadku o przenikaniu ciepła wewnątrz zbiornika decyduje konwekcja naturalna. Współczynniki dla tej konwekcji są zwykle niewysokie, a stąd trzeba uwzględniać ich zależność od zmian temperatury.

W przypadku ogrzewania parowego zbiornika z cieczą niemieszaną decydować będzie współczynnik wnikania ciepła po stronie cieczy w zbiorniku. Stosownie do praw konwekcji naturalnej można go przedstawić w postaci równania

$$\alpha = B \Delta t^n = (T - t)^n \quad [2-256]$$

gdzie Δt — różnica temperatur ścianki (temperatura ścianki równa jest w przybliżeniu temperaturze pary T) oraz cieczy w zbiorniku t w danej chwili, a B — współczynnik charakterystyczny dla danej cieczy. Wykładnik n jest bliski wartości $1/3$, odchylając się niekiedy od wartości $1/4$.

W tych warunkach ilość ciepła dla przeniesienia w czasie różniczkowym $d\tau$ może być przedstawiona równaniem

$$dQ = \alpha (T - t) F d\tau = Mc dt \quad [2-257]$$

Uwzględniając wyrażenie dla współczynnika wnikania ciepła α , mamy

$$dQ = B (T - t)^{n+1} F d\tau = Mc dt \quad [2-258]$$

gdzie M — masa cieczy w zbiorniku, c — jej ciepło właściwe, a dt — różniczkowa zmiana jej temperatury. Stąd otrzymuje się równanie różniczkowe

$$\frac{dt}{(T - t)^{n+1}} = \frac{BF}{Mc} d\tau \quad [2-259]$$

Równanie to można scałkować od stanu początkowego ($\tau = 0$, $t = t_0$) do końcowego (τ , t), otrzymując czas potrzebny do zagrzania cieczy od temperatury t_0 do t

$$\tau = \frac{Mc}{Bn} \left[\frac{1}{(T - t)^n} - \frac{1}{(T - t_0)^n} \right] \quad [2-260]$$

W przypadku stygnięcia mieszanej cieczy w zbiorniku na zasadzie strat ciepła do otoczenia (konwekcji naturalnej), odgrywa rolę również współczynnik wnikania ciepła po stronie otaczającego powietrza, który stosownie do prawa konwekcji można przedstawić następująco:

$$\alpha_A = A \Delta t_A^m \quad [2-261]$$

gdzie Δt_A — różnica temperatur ścianki zbiornika i otaczającego powietrza t . Współczynnik dla stygnącej cieczy przedstawiało równanie analogicznie

$$\alpha_B = B \Delta t_B^n \quad [2-262]$$

gdzie Δt_B — różnica temperatur cieczy w zbiorniku T i ścianki. Suma tych spadków Δt_A oraz Δt_B daje wartość $T - t_0$.

Zwykle wykładniki m i n w równaniach współczynników wnikania są sobie równe.

Równania cieplne mają tu postać następującą:

$$dQ = \alpha_A \Delta t_A F d\tau = \alpha_B \Delta t_B F d\tau \quad [2-263]$$

lub też po przekształceniu

$$Mc dT = A(t_s - t_0)^{n+1} F d\tau = B(T - t_s)^{n+1} F d\tau \quad [2-264]$$

Eliminując z tych równań temperaturę ścianki t_s — można uzyskać równanie różniczkowe

$$\frac{Mc}{FB} \left[\left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{n+1}} + 1 \right]^{n+1} \frac{dT}{(T - t_0)^{n+1}} = d\tau \quad [2-265]$$

Stąd po scałkowaniu otrzymano

$$\tau = \frac{Mc}{FBn} \left[\left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{n+1}} + 1 \right]^{n+1} \left[\frac{1}{(T_p - t_0)^n} - \frac{1}{(T - t_0)^n} \right] \quad [2-266]$$

gdzie T_p — oznacza początkową temperaturę cieczy w zbiorniku, a T — temperaturę końcową po upływie czasu τ .

W literaturze (4) można znaleźć rozwiązanie dla układów uwzględniające również opory cieplne ścianki zbiornika.

2.2.11. Określenie strat ciepła

Straty ciepła od aparatów do otoczenia zachodzą głównie na zasadzie konwekcji naturalnej, a wreszcie przez promieniowanie. Ciepło stracone przez konwekcję można określić równaniem

$$q = \alpha \Delta t F \quad [2-267]$$

gdzie Δt różnica temperatur ściany tracącej ciepło i otoczenia w większej odległości ($t_s - t$). Współczynnik wnikania ciepła przez konwekcję α określa się w postaci funkcjonalnej

$$Nu = \Phi(Gr, Pr) \quad [2-268]$$

gdzie liczba Nusselta jest określona następująco:

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda} \quad [2-269]$$

przy czym L — wymiar liniowy charakterystyczny (np. wysokość ściany), λ — przewodnictwo właściwe cieplne otaczającego powietrza w tempera-

turze średniej z temperatur ściany i otoczenia. Również do tej temperatury odnosi się ciepło właściwe powietrza C_p i jego lepkość μ , występujące w definicji liczby Prandtla

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad [2-270]$$

Trzecia z liczb bezwymiarowych, tj. liczba Grashoffa Gr , jest określana następująco:

$$\text{Gr} = \frac{L^3 \rho^2 g \beta \Delta t}{\mu^2} \quad [2-271]$$

Występujący tu nowy wyraz β oznacza współczynnik rozszerzalności objętościowej, który dla powietrza na zasadzie przewodzenia gazu doskonałego jest równy odwrotności temperatury bezwzględnej

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad [2-272]$$

Doświadczenie wykazuje, że funkcja [2-268] może być przedstawiona w postaci równania

$$\text{Nu} = C (\text{Pr} \cdot \text{Gr})^n \quad [2-273]$$

Wartości C , n — zależą od sposobu ustawienia ściany i od zakresu wartości iloczynu $(\text{Gr} \cdot \text{Pr})$.

Dla ściany pionowej, płaskiej lub cylindrycznej przez L w liczbie Nu , Gr należy rozumieć wysokość ściany. Przy bardzo małych wartościach $(\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 10^{-3}$ liczba Nu jest niemal stała (równa ok. 0,5) — co świadczy, że zachodzi tylko przewodzenie. Dla zakresu $10^{-3} < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 5 \cdot 10^2$ ruch płynu wzdłuż ściany pionowej jest laminarny i w ostatnim równaniu $C = 1,18$, $n = 1/8$.

Dla najczęściej spotykanego zakresu przejściowego $5 \cdot 10^2 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 2 \cdot 10^7$ równanie ma postać

$$\text{Nu} = 0,54 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{1/4} \quad [2-274]$$

Wreszcie w zakresie o przeważającej burzliwości, gdy $(\text{Pr} \cdot \text{Gr}) > 2 \cdot 10^7$, współczynniki równania [2-273] wynoszą: $C = 0,135$, $n = 1/3$.

Dla ściany poziomej grzejącej płyn zwróconej w górę lub chłodzącej zwróconej w dół, a więc w warunkach ułatwionej konwekcji dla zakresu $10^5 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 2 \cdot 10^7$ aktualne jest identyczne równanie [2-274], natomiast dla zakresu $2 \cdot 10^7 < (\text{Pr} \cdot \text{Gr}) < 3 \cdot 10^{10}$: $C = 0,14$, $n = 1/3$. Dla ściany poziomej zwykle prostokątnej przez L rozumie się wartość mniejszego boku.

Dla ściany poziomej grzejącej płyn zwróconej w dół lub chłodzącej zwróconej w górę (a więc w utrudnionych warunkach konwekcji), przy $3 \cdot 10^5 < (\text{Gr} \cdot \text{Pr}) < 3 \cdot 10^{10}$, współczynniki równania [2-273] mają wartości: $C = 0,27$, $n = 1/4$.

Dla rury poziomej przez L należy rozumieć średnicę rury. Aktualne jest wówczas przy $(Gr \cdot Pr) > 10^3$ równanie [2-273] ze współczynnikami $C = 0,53$, $n = 1/4$.

W przypadku kul przy $(Gr \cdot Pr) < 10^2$ zaleca się stosowanie równania

$$Nu = 2 + 0,282(Gr \cdot Pr)^{0,37} \quad [2-275]$$

Natomiast przy $10^2 < (Gr \cdot Pr) < 10^6$ jest aktualne wyrażenie

$$Nu = 2 + 0,5(Gr \cdot Pr)^{1/4} \quad [2-276]$$

W przypadku najczęściej aktualnego równania [2-274] można je rozwinąć do postaci wymiarowej

$$\alpha = K \left(\frac{\Delta t}{L} \right)^{1/4} \quad [2-277]$$

Tablica 2-4

Współczynnik konwekcji naturalnej dla powietrza i wody

Powietrze	$t^\circ\text{C}$	0	50	100	200	300	500	1000
	K	1,22	1,14	1,09	1,05	0,95	0,85	0,70
Woda	$t^\circ\text{C}$	0	20	40	60	100	150	200
	K	60	96	128	153	195	235	262

przy czym K — współczynnik charakterystyczny dla danego płynu i zależny od średniej temperatury $(t_s + t)/2$.

Wartości współczynnika K dla powietrza i wody podano w tabl. 2-4.

2.2.12. Izolacja cieplna

Współczynnik przenikania dla rury o średnicy zewnętrznej d i otoczonej warstwą izolacji o grubości δ , przewodnictwie λ , może być przedstawiony analogicznie jak przy przewodzeniu ciepła przez 3-warstwową powierzchnię rurową. Licząc na wewnętrzną powierzchnię izolacji odpowiadającej średnicy d (i pomijając opór cieplny samej rury metalowej jako znikomy), mamy

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/\delta} \left(\frac{d}{D_m} \right) + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{d}{D} \right) \quad [2-278]$$

gdzie α_1 współczynnik wnikania przez konwekcję dla płynu wewnątrz rury, α_2 — współczynnik konwekcji naturalnej strat ciepłych do otoczenia. Przez D_m — określamy średnią logarytmiczną wewnętrzną i zewnętrzną średnicy izolacji

$$D_m = \frac{D-d}{\ln(D/d)} \quad [2-279]$$

Uwzględnijmy, że różnica $(D-d)$ jest dwukrotną grubością izolacji 2δ . Strata ciepła dq , odpowiadająca różniczkowej długości rury dL lub powierzchni różniczkowej rury $(\pi d \cdot dL)$, wynosi

$$\frac{dq}{dL} = \frac{\pi(t_1 - t_2)}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{2\lambda \ln(D/d)} + \frac{1}{\alpha_2 D}} \quad [2-280]$$

gdzie $(t_1 - t_2)$ — ogólny spadek temperatury między płynem w rurce i otaczającym powietrzem.

Równanie to daje zależność między stratami ciepła (na jednostkę długości rury o średnicy d) i średnicą zewnętrzną izolacji D . Ze wzrostem D wartość straty ciepła maleje. Jednakże przy bardzo małych wartościach d (np. druty, przewody elektryczne), może wystąpić wzrost strat przy zwiększeniu D , aż do pewnej średnicy krytycznej D_k . Wartość jej można określić, różniczkując ostatnie wyrażenie (dq/dL) względem D i przyrównując pochodną do zera. Stąd znajduje się

$$D_k = \frac{2\lambda}{\alpha_2} \quad [2-281]$$

Jest to wartość na ogół mała, gdy zwykle średnica rur $d > D_k$. Zjawisko to jest wykorzystane w elektrotechnice, gdzie przy odpowiednim zaizolowaniu przewodów zwiększa się straty ciepła (zapobiegając ich przegrzaniu).

Ekonomiczna grubość izolacji odpowiada minimum kosztów. Koszt produkcyjny K_p oznacza wartość ciepła utraconego z jednostki długości przewodu w ciągu roku

$$K_p = Y C_q \left(\frac{dq}{dL} \right) \quad [2-282]$$

gdzie straty (dq/dL) określa się z poprzedniego równania, Y oznacza czas pracy w ciągu roku, a C_q — cenę jednostki ciepła utraconego.

Można obliczyć tę pozycję dla kilku grubości izolacji. Koszt inwestycyjny K_i jest zwykle proporcjonalny do grubości izolacji

$$K_i = a(c_i \delta + c_s) \quad [2-283]$$

gdzie a — stopa roczna amortyzacji (ułamek określony z przewidzianego czasu egzystencji rurociągu), $c_i \delta$ — cena jednostki długości izolacji (c_i — wys. proporcjonalności), c_s — koszty stałe na jednostkę długości (np. montaż).

Suma tych kosztów $(K_i + K_p)$ posiada minimum odpowiadające optymalnej grubości izolacji δ_0 .

Możliwe jest również analityczne obliczenie δ_0 przy pomocy pochodnej sumy kosztów. W analogiczny też sposób można określić optymalną grubość na ścianie płaskiej.

W niektórych przypadkach interesuje nas izolacja od promieniowania. Przypuśćmy, że ciepło przenikające przez promieniowanie między dwiema równoległymi i równymi płaszczyznami o temperaturach T_1 i T_2 . Przepływ tego ciepła jest w tym przypadku określony równaniem [2-39]

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) F \varphi_{1,2} \quad [2-284]$$

Jeżeli między te płaszczyzny wstawimy płytę o tej samej powierzchni, w wyniku równowagi dynamicznej płyta osiągnie temperaturę T_x . Równowagę tę przedstawia równanie

$$q_x = \sigma(T_1^4 - T_x^4) F \varphi_{1x} = \sigma(T_x^4 - T_2^4) F \varphi_{2x} \quad [2-285]$$

Jeżeli obie powierzchnie oraz płyta mają takie same współczynniki emisji, to wszystkie czynniki emisyjne będą sobie równe. Po rozwiązaniu równania ostatecznego otrzymamy temperaturę płyty

$$T_x^4 = \frac{T_1^4 - T_2^4}{2} \quad [2-286]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu przepływu ciepła q_x [2-285] i porównując z równaniem przepływu ciepła w przypadku braku płyty q [2-284], otrzymamy

$$q_x = \frac{q}{2} \quad [2-287]$$

Widzimy więc, że wskutek wstawienia płyty między emitujące i absorbujące powierzchnie przepływ ciepła zmalał dwukrotnie. Przykład ten jest wykorzystywany dla izolacji drzwiczek pieców (ochronna płyta wnętrza). Analogicznie można obliczyć, że przy ustawieniu dwóch płyt przepływ ciepła zmaleje trzykrotnie. Ogólnie, jeżeli wstawimy n płyt, wtedy przepływ ciepła byłby $(n+1)$ razy mniejszy niż w przypadku braku płyt

$$q_n = \frac{q}{(n+1)} \quad [2-288]$$

Równanie to wyjaśnia stosowanie materiałów porowatych jako dobrej izolacji przed promieniowaniem.

2.2.13. Regeneracja ciepła

Do ładunku sypkiego lub porowatego, o początkowo równomierniej temperaturze T_x , dopływa gaz z prędkością masową G i o temperaturze t_0 . Po pewnym czasie τ w miejscu odległym o x od wlotu gazu będzie miał

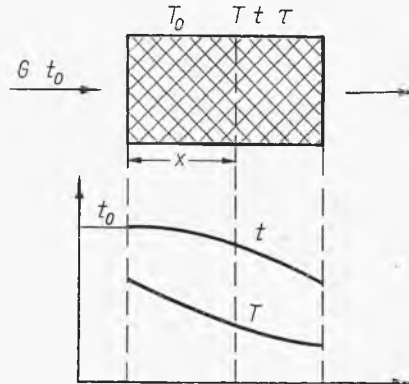
temperaturę t , a ładunek T (rys. 2-27). Zależność tych temperatur od miejsca i czasu można określić. W czasie $d\tau$ ciepło pobrane przez strumień gazu (na jednostkę przekroju poprzecznego tego strumienia) wynosi

$$d^2Q = C_p G dt d\tau \quad [2-289]$$

gdzie dt oznacza zmianę temperatury gazu na odcinku dx jego drogi.

Ciepło oddane przez ciało stałe (równe poprzedniemu) można wyrazić następująco:

$$d^2Q = -C_s \varrho_s (1-\varepsilon) dx dT \quad [2-290]$$



Rys. 2-27. Zagrzewanie w ładunku porowatym

gdzie ε — porowatość ładunku, więc $(1-\varepsilon) dx$, to objętość ciała stałego, ϱ_s — jego objętość, C_s — jego ciepło właściwe, dT — zmiana temperatury ciała stałego.

To samo ciało można wyrazić równaniem przenikania

$$d^2Q = (\alpha a) (T-t) dx d\tau \quad [2-291]$$

gdzie a — powierzchnia właściwa ładunku (na jednostkę objętości), więc $(a dx)$ to powierzchnia fazy stałej.

Ten układ równań różniczkowych można scałkować, otrzymując rozwiązanie w postaci funkcji

$$\frac{t-t_0}{t_0-T_0} = \Phi(Y, Z) \quad [2-292]$$

$$\frac{T-T_0}{t_0-T_0} = \Psi(Y, Z) \quad [2-293]$$

gdzie przez Y i Z oznaczono następujące wyrazy:

$$Y = \frac{(\alpha a)}{C_p G} \tau \quad [2-294]$$

$$Z = \frac{(\alpha a)}{C_s(1-\varepsilon)\varrho_s} \left(\tau - \frac{x}{u} \right) \quad [2-295]$$

gdzie u — prędkość pozorną przepływu gazu (obliczona z prędkości masywnej G i gęstości gazu).

Charakter funkcji jest skomplikowany, ale sporządzone zostały wykresy (rys. 2-28) pozwalające odczytywać wprost wartości tej funkcji.

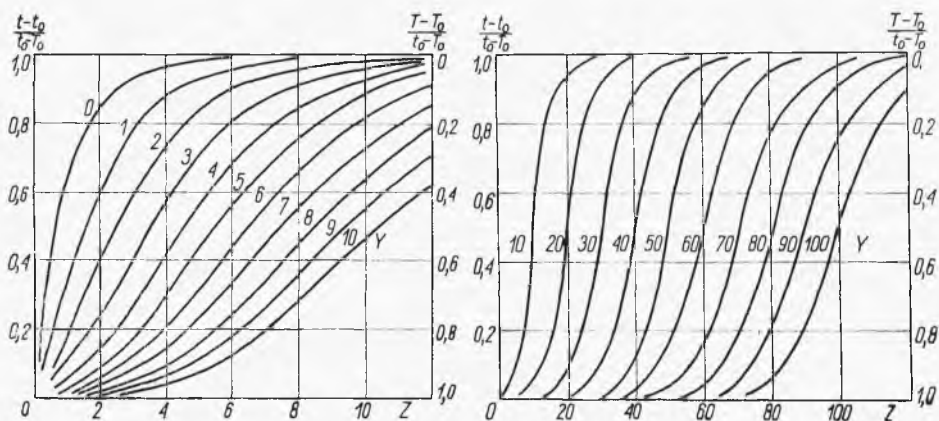
Współczynnik przenikania przez konwekcję najdogodniej podawać w postaci (αa) dla danego rodzaju ładunku. Stosuje się empirycznie równania Löffa (4)

$$\alpha a = 1,815 \left(\frac{G}{d_z} \right)^{0,7} \text{ kcal/m}^3 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{h} \quad [2-296]$$

gdzie G — prędkość masowa pozorną (bez ładunku), d_z — średnica zastępcza ziarn wypełnienia.

Należy też podkreślić, że w tym ujęciu pomija się przewodnictwo ciepła w fazie stałej w kierunku przepływu gazu.

Omawiany proces stanowi podstawę działania regeneratorów ciepła. W zasadzie regenerator jest aparatem wypełnionym materiałem porowatym lub sypkim, przez który przedmucha się gaz gorący o temperaturze



Rys. 2-28. Wykres dla ogrzewania w ładunku porowatym

t_B przez czas τ_B , w ciągu którego materiał się nagrzewa. Następnie zmienia się dopływ i kierunek dopuszczający zimne powietrze o temperaturze t_A , w ciągu czasu τ_A , co powoduje wzrost temperatury powietrza i ochłodzenie ładunku. Następnie cały cykl się powtarza.

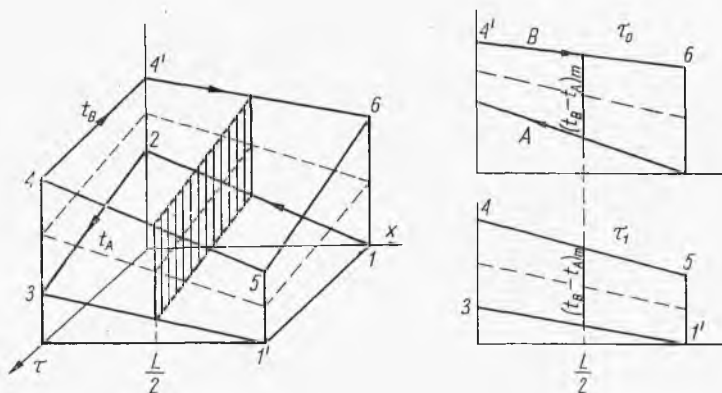
Przy obliczaniu aktualne są poprzednio podane 3 równania różniczkowe [2-289]—[2-291], które przez odpowiednie skojarzenia dają

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_\tau = \frac{\alpha a}{GC_p} (T - t) \quad [2-297]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_x = \frac{\alpha a}{C_s(1 - \varepsilon) Q_s} (t - T) \quad [2-298]$$

Równania te są aktualne zarówno dla okresu nagrzewania jak i chłodzenia ładunku.

Przy obliczaniu wprowadza się jednak pewne uproszczenia. Dla długiego regeneratora L , przy podobnej pojemności cieplnej ($C_p G$), współczynnikach (αa) i czasach τ dla obu czynników (nagrzewającego i chłodzącego wypełnienia) stwierdzono, że w przybliżeniu przez cały czas cyklu w połowie długości regeneratora ($x = L/2$) różnica między temperaturą danego czynnika i wypełnienia ($t - T$) nie ulega zmianie. Z równania [2-298] wynika, że $(\partial T / \partial \tau)_{x=L/2} = \text{const}$, a więc, że temperatura wypełnienia (oraz gazu) zmienia się w miejscu $x = L/2$ proporcjonalnie do czasu. W przybliżeniu wniosek ten można rozciągnąć na cały regenerator. Analogicznie uproszczenie przyjmuje też liniowe zmienności temperatur gazu i ładunek z odległością. Schemat zmian temperatur gazu gorącego t_B , powietrza t_A i ładunku T w czasie τ i z odległością x przedstawiono na rys. 2-29. Linia



Rys. 2-29. Schemat regeneracji ciepła

(1, 2) to rozkład temperatur powietrza w momencie początkowym (1', 3) — w końcowym cyklu nagrzania (zmiany z odległością). Linie (1, 1'), (2, 3) to zmiany temperatur powietrza w ciągu nagrzania na wlocie ($t_1 = t'_1 = \text{const}$) i na wylocie. Analogicznie linie (4, 5) i (4', 6) ilustrują zmiany temperatur gazu gorącego z odległością na początku i końcu okresu nagrzania. Linia (4, 4') to stała temperatura tego gazu na wlocie, a linia (5, 6) to zmienność w czasie temperatur gazu na wylocie z regeneratora. Analogicznie linie przerywane ilustrują zmiany temperatur ładunku w czasie i przestrzeni.

Przy prostoliniowych założeniach można scałkować równanie [2-297], otrzymując dla powietrza

$$Q = (\alpha_A a) (T - t_A)_m V \tau_A \quad [2-299]$$

gdzie $(T - t_A)_m$ — średnia arytmetyczna różnic temperatur $(T - t_A)$ na obu końcach aparatu w dowolnej chwili lub w dowolnym miejscu dla chwili początkowej i końcowej, a V — objętość regeneratora.

Analogicznie można ułożyć równanie dla gazu B

$$Q = (\alpha_B a) (t_B - T)_m V \tau_B \quad [2-300]$$

Z obu tych równań otrzymamy wynik

$$Q = \left[\frac{1}{\frac{1}{(\alpha_A a) \tau_A} + \frac{1}{(\alpha_B a) \tau_B}} \right] V (t_B - t_A)_m \quad [2-301]$$

W równaniu tym $(t_B - t_A)_m$ jest średnią arytmetyczną różnic temperatur między gazem i powietrzem najdogodniej dla obu końców aparatu w jednym ze skrajnych momentów τ_0 lub τ_1 (linie grube na rys. 2-29).

Mianownik ostatniego równania może być określony jako współczynnik przenikania (ka). Uwzględniając jeszcze poprawkę na przewodnictwo w wypełnieniu w kierunku przepływu β mamy

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_A \tau_A} + \frac{1}{\alpha_B \tau_B} + \frac{1}{\beta} \quad [2-302]$$

Stąd równanie regeneracji będzie miało prostą postać

$$Q = (ka) V (t_B - t_A)_m \quad [2-303]$$

Określenie poprawki β — stanowi osobne zagadnienie. Wzór Hausena (4) przedstawia je w postaci

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \frac{\delta_s}{3\lambda_s} \quad [2-304]$$

gdzie δ_s — zastępcza grubość elementu wypełnienia, równa stosunkowi czynnej objętości elementu do czynnej powierzchni, a λ_s — przewodnictwo właściwe materiału tego wypełnienia.

2.2.14. Krzepnięcie i topnienie

Przypuśćmy, że w zbiorniku lub w rurze podczas przepływu cieczy następuje jej krzepnięcie wskutek przeponowego chłodzenia przez ściankę (rys. 2-30). Czynniki chłodzący ma temperaturę $t_K = \text{const}$ i odpowiedni współczynnik wnikania α_k .

Ciecz ma temperaturę t_c i współczynnik wnikania α_c . Temperatura krzepnięcia wynosi t_0 . Wskutek chłodzenia na ścianie narasta faza stała o grubości warstwy h zależnej od czasu procesu i przewodnictwa λ . W tej warstwie występuje spadek temperatury tak, że temperatura ścianki t_s też zmienia się z czasem. Opór cieplny samej ścianki można pominąć.

W miarę postępu czasu rośnie warstwa skrzepu. Jednakże przy przepływie w rurze nie zamarza cały strumień, ale grubość skrzepu po długim czasie osiąga graniczną grubość δ_m . Można ją określić, rozpatrując ciepło

przenikające przez jednostkę powierzchni i jednostkę czasu przez taki wielowarstwowy układ. Odpowiada temu zespół równań

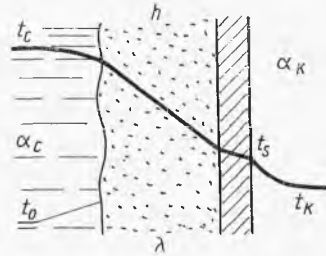
$$\frac{q}{F} = \alpha_c(t_c - t_0) = \frac{\lambda}{\delta_m}(t_0 - t_s) = \alpha_K(t_s - t_K) \quad [2-305]$$

gdzie λ oznacza przewodnictwo właściwe cieplne skrzepu. Eliminując z tych równań t_s , można je rozwiązać otrzymując graniczną grubość skrzepu

$$\delta_m = \frac{t_0 - t_K}{t_c - t_0} \frac{\lambda}{\alpha_c} - \frac{\lambda}{\alpha_K} \quad [2-306]$$

Inny przypadek krzepnięcia ma miejsce, gdy krople cieczy o promieniu R i temperaturze topnienia t_0 znajdują się w strumieniu płynu chłodzącego (powietrze, inna ciecz) o temperaturze t_g oraz współczynniku konwekcji α .

Rys. 2-30. Krzepnięcie cieczy



W pewnym momencie wewnątrz kropki pozostaje strefa ciekła o promieniu r_0 , otoczona skrzepem o przewodnictwie λ . Natężenie ciepła q oddanego do czynnika chłodzącego z powierzchni kuli ($4\pi R^2$) wynosi

$$q = \alpha(t_k - t_g)4\pi R^2 \quad [2-307]$$

gdzie t_k — temperatura powierzchni kuli.

To samo ciepło można wyrazić równaniem przewodnictwa przez warstwę skrzepu

$$q = -\lambda \frac{dt}{dr} 4\pi r^2 \quad [2-308]$$

Wreszcie to samo ciepło oddaje krzepnąca ciecz zamarzająca w ilości odpowiadającej warstewce o grubości dr_0 i powierzchni ($4\pi r_0^2$), a więc

$$q = -4\pi r_0^2 \rho s \frac{dr_0}{dr} \quad [2-309]$$

gdzie s — ciepło krzepnięcia, ρ — gęstość cieczy.

Otrzymamy układ równań, przy czym przez całkowanie w granicach (r_0, t_0) , (R, t_g) można określać zmienną temperaturę powierzchni kropki

$$t_k = t_g + \frac{t_0 - t_g}{1 + \frac{\alpha R}{\lambda} \left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)} \quad [2-310]$$

Uwzględniając ten wynik w pierwszym równaniu i kojarząc je z trzecim, mamy równanie różniczkowe dające zależność między r_0 i τ

$$\frac{\alpha(t_0 - t_g) R^2}{1 + \frac{\alpha R}{\lambda} \left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)} = -\varrho s \frac{dr_0}{d\tau} \quad [2-311]$$

Całkując to równanie w granicach r_0 do (R do 0) otrzymamy czas całkowitego zakrzepnięcia kropki

$$\tau = \frac{\varrho s R}{\alpha(t_0 - t_g)} \left(\frac{1}{3} + \frac{\alpha R}{6\lambda} \right) \quad [2-312]$$

Oczywiście, współczynnik wnikania α zależy od warunków cieplno-hydrodynamicznych. Można go wyrazić równaniem Frösslinga (4)

$$\text{Nu} = 2 + 0,55 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad [2-313]$$

gdzie liczby Nu, Re — wyrażone są za pomocą średnicy kropki i prędkości względnej w płynie.

2.2.15. Ogrzewanie elektryczne oporowe

Ogrzewanie elektryczne oporowe polega najczęściej na przepływie gazu o temperaturze wlotowej t_1 przez grzejnik, gdzie elektryczna grzałka ma temperaturę (T, t), a dobrze zaizolowana ściana grzejnika od wewnętrznej strony ma temperaturę t_s . Temperatura gazu odlotowego równa jest t_2 , a natężenie jego przepływu W .

Jeżeli nie ma strat w układzie wówczas całe ciepło wytworzone przez grzałkę musi pobrać gaz

$$q = WC_p(t_2 - t_1) \quad [2-314]$$

Grzałka oddaje to ciepło przez promieniowanie do ścianki oraz przez konwekcję do gazu

$$q = \sigma(T^4 - T_s^4)\varphi F + \alpha(t - t_g)F \quad [2-315]$$

gdzie t_g — średnia temperatura gazu (w przybliżeniu średnia arytmetyczna temperatur t_1 i t_2), F — powierzchnia grzałki.

Ciepło pobrane przez promieniowanie przez ściankę o powierzchni F_s zostaje oddane przez nią na drodze konwekcji do gazu

$$\sigma(T^4 - T_s^4)\varphi F = \alpha_s(t_s - t_g)F_s \quad [2-316]$$

Jeżeli ustalimy pewną dopuszczalną dla danego materiału grzałki temperaturę (T, t), wówczas z obu ostatnich równań znajdziemy dwie niewiadome t_s i F , a więc określimy, jaka powinna być powierzchnia grzałki.

Czynnik emisyjny grzałki φ zależy od jej kształtu i współczynników emisji grzałki ε i ściany ε_s . W przypadku grzałki w postaci prostego drutu

lub pręta czynnik geometryczny jest równy jedności, więc według [2-40] będzie:

$$\varphi = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon} + \frac{F}{F_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)} \quad [2-317]$$

W przypadku spirali grzejnej czynnik ten ulega dalszej redukcji, gdyż część promieniowania spirali pada na nią z powrotem. Zaleca się mnożenie tej wartości przez wyraz $(1 - \varepsilon d/c)$, gdzie d — średnica drutu grzejnego, c — skok spirali.

Natężenie przepływu ciepła q jest równe zapotrzebowaniu mocy prądu P (w tych samych jednostkach). Ale moc prądu jest związana z użytym napięciem U oraz oporem R znaną zależnością

$$P = \frac{U^2}{R} \quad [2-318]$$

Opór elektryczny R przewodnika przedstawia zależność

$$R = \varrho \frac{L}{F_0} \quad [2-319]$$

gdzie ϱ — opór elektryczny właściwy, L — długość przewodnika, a F_0 — przekrój przewodnika. Stąd też wynika, że stosunek (L/F_0) dla danego grzejnika wynika z zapotrzebowania ciepła.

Z obliczonej poprzednio powierzchni grzejnika F wynika

$$F = BL \quad [2-320]$$

gdzie B — obwód elementu grzejnego (taśma, drut) związany z jego przekrojem F_0 . Mając zatem ustalone wartości (L/F_0) oraz (BL) dla przewodnika, można określić jego długość L i przekrój lub inny wymiar poprzeczny.

2.2.16. Oddychanie zbiorników

Przy przechowywaniu lotnych cieczy w zbiornikach pomimo ich zamknięcia zachodzą straty cieczy wskutek tzw. „oddychania”. Proces polega na tym, że w ciągu dnia temperatura się podwyższa, w związku z czym następuje wzrost prężności pary nasyconej w przestrzeni gazowej nad powierzchnią cieczy w zbiorniku, a jednocześnie wzrost objętości mieszaniny powietrzno-parowej. Stąd część tej mieszaniny zostaje wypchnięta ze zbiornika do atmosfery. W nocy temperatura spada, a stąd faza gazowa nad cieczą w zbiorniku zmniejsza swą objętość, przez co następuje zassanie powietrza z otoczenia do zbiornika. Skutkiem takiego oddychania są rytmiczne straty magazynowanej cieczy.

Wielkość tych strat można obliczyć. Przy podwyższeniu temperatury o dT objętość mieszaniny powietrzno-parowej w zbiorniku nad cieczą wzrasta o dV

$$dV = dV_T + dV_P \quad [2-321]$$

gdzie dV_T — udział wzrostu spowodowany rozszerzalnością cieplną, dV_P — spowodowany wzrostem prężności pary nasyconej cieczy. Pierwszy z tych udziałów można przedstawić następująco według równania stanu dla gazu doskonałego:

$$dV_T = V_0 \frac{dT}{T} \quad [2-322]$$

Drugi z udziałów można przedstawić analogicznie

$$dV_P = V_0 \frac{dp}{P} \quad [2-323]$$

gdzie P — ciśnienie ogólne, a dp — wzrost prężności pary nasyconej. Uwzględniając związek między liczbą moli dN i objętością dV gazu doskonałego

$$dN = \frac{p dV}{RT} \quad [2-324]$$

i uwzględniając wymienione udziały różniczki dV , otrzymamy stąd równanie

$$dN = \frac{V_0}{R} \left(\frac{p dT}{T^2} + \frac{p dp}{PT} \right) \quad [2-325]$$

Zależność prężności pary od temperatury może być przedstawiona równaniem empirycznym

$$\ln p = a - \frac{b}{T} \quad [2-326]$$

gdzie a i b — stała doświadczalna dla danej cieczy. Uwzględniając tę zależność w poprzednim równaniu różniczkowym, otrzymamy

$$dN = \frac{V_0}{R} \left\{ \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \frac{dT}{T^2} - \frac{p(a - \ln p) dp}{Pb} \right\} \quad [2-327]$$

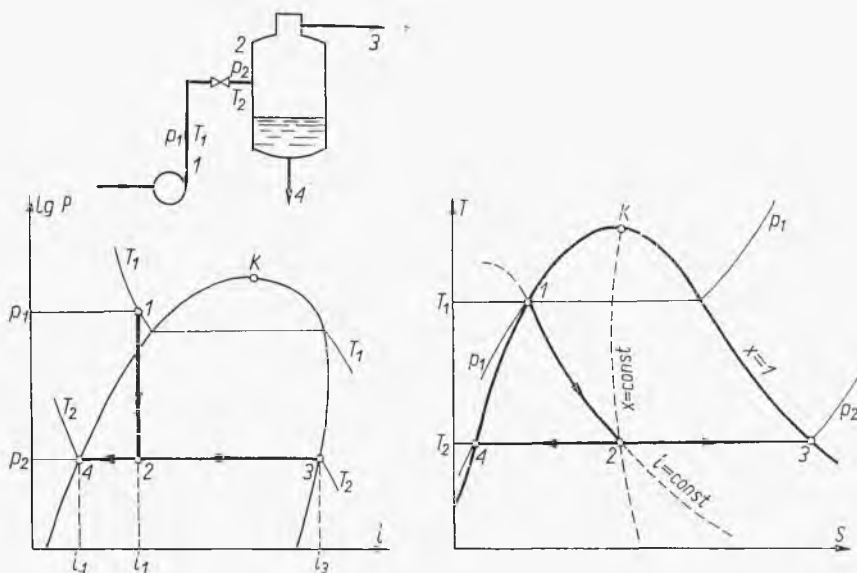
Całkując to równanie w granicach temperatur T_1 — T_2 (nocy i dnia) i odpowiednich prężności pary nasyconej p_1 , p_2 , po przekształceniu otrzymamy

$$N = \frac{V_0}{Rb} \left[e^a \left(e^{\frac{b}{T_1}} - e^{\frac{b}{T_2}} \right) - \frac{a}{2P} (p_2^2 - p_1^2) \right] + \frac{1}{P} \left[p_2^2 \left(\frac{\ln p_2}{2} - \frac{1}{4} \right) - p_1^2 \left(\frac{\ln p_1}{2} - \frac{1}{4} \right) \right] \quad [2-328]$$

Wyrażenie to podaje liczbę moli cieczy N , straconą w zbiorniku w ciągu jednego cyklu (doby).

2.2.17. Chłodzenie cieczy przez samoodparowanie

W razie potrzeby szybkiego, ale niezbyt znacznego ochłodzenia cieczy (np. gorącej wody) można zastosować zasadę samoodparowania (rys. 2-31). Ciecz o ciśnieniu p_1 i temperaturze T_1 rozpręża się w zaworze dławiącym. Następuje częściowe odparowanie kosztem własnego ciepła, a stąd obniżenie temperatury do wartości T_2 . Przemianę dławienia, omówioną obszerniej dalej (rozd. 2.3.2), cechuje stałość entalpii. Stąd na wykresie (P, i)



Rys. 2-31. Proces chłodzenia cieczy przez samoodparowanie

lub (T, S) przebieg tej linii (1, 2) ilustruje zmiany zachodzące podczas przepływu przez zawór. Oznaczając przez x ułamek pary w mieszaninie po ekspansji, możemy ułożyć stąd bilans entalpowy

$$i_1 = xi_3 + (1-x)i_4 \quad [2-329]$$

gdzie i_3 — entalpia cieczy wrzącej pod ciśnieniem p_2 , a i_4 — entalpia pary pod tym ciśnieniem. Znając przebieg izobary p_2 na wykresach i stąd również entalpie i_3, i_4 , możemy określić stopień odparowania

$$x = \frac{i_1 - i_4}{i_3 - i_4} \quad [2-330]$$

Spadek temperatury zależy też od początkowej temperatury T_1 i ciśnienia p_1 oraz od założonego ciśnienia końcowego p_2 . Przyjmując w przybliżeniu stałość ciepła właściwego cieczy w granicach temperatur $(t_1 - t_2)$, równanie entalpowe można napisać w postaci

$$ct_1 \approx (1-x)ct_2 + x(ct_2 + r_2) \quad [2-331]$$

gdzie r_2 — ciepło parowania w temperaturze po ekspansji t_2 . Stąd wynika spadek temperatury cieczy wskutek samoodparowania

$$t_1 - t_2 \approx x \frac{r_2}{c} \quad [2-332]$$

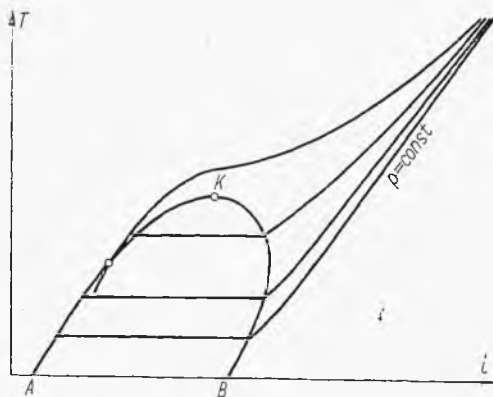
Znając zależność ciepła parowania cieczy od temperatury, równanie to można rozwiązać, znajdując wartość t_2 .

2.3. Procesy skraplania gazów

2.3.1. Wykresy dla procesu skraplania gazów

Przemiany termodynamiczne zachodzące w procesie skraplania gazów najdogodniej można przedstawić na wykresie (T, i) . W tym bowiem układzie współrzędnych izentalpowa przemiana dławienia oraz kompresja izotermiczna są liniami prostymi. Przebieg krzywej granicznej oraz izobar ilustruje rys. 2-32. W miarę oddalania się od stanu krytycznego K izobary coraz bardziej zbliżają się do siebie, co jest zgodne z faktem, że dla gazu doskonałego entalpia nie zależy od ciśnienia.

Charakterystyczne jest, że izobary ciśnienia wyższego od krytycznego mogą przecinać krzywą graniczną (gałąź dla cieczy nasyconej). Jest to zgodne z istnieniem maksimum izentalp na wykresie TS (rys. 2-36). Tę



Rys. 2-32. Wykres T, i

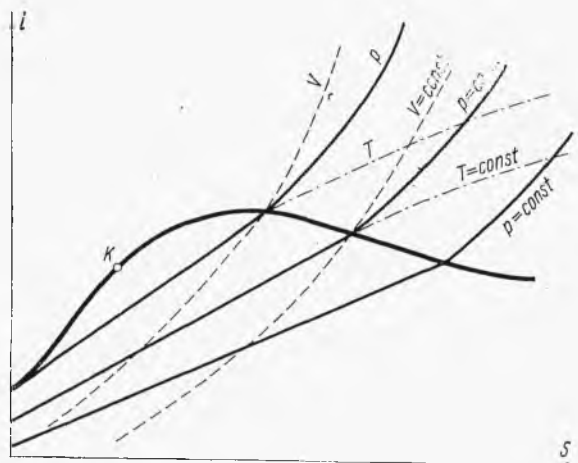
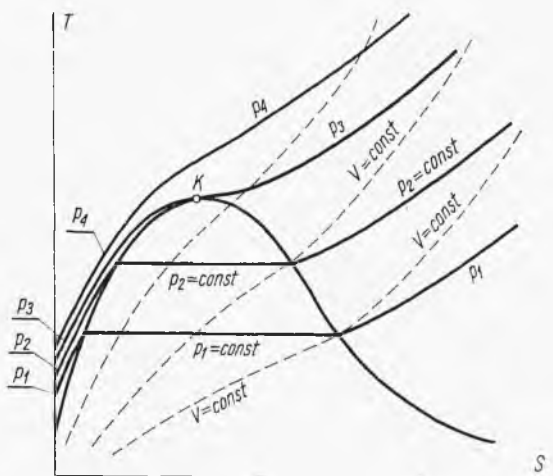
samą bowiem temperaturę i entalpię może mieć ciecz nasycona (na linii granicznej), jak również ciecz pod wyższym ciśnieniem. Poniżej maksimum każda z izentalp na wykresie TS ma zawsze dwa stany o jednakowych wartościach T oraz i , co na wykresie (T, i) będzie przedstawione jednym wspólnym punktem.

Oczywiście w zakresie dwufazowym, tj. między linią cieczy wrzącej AK oraz linią pary nasyconej BK (rys. 2-32) izobary pokrywają się

z izotermami, gdyż wrzenie cieczy jest procesem izobaryczno-izotermicznym.

Łatwo też wykazać, że przy adiabatycznym mieszaniu lub separacji aktualna jest reguła dźwigni na osi entalpii.

Rys. 2-33. Izobary i izochory na wykresie T, S



Rys. 2-34. Izobary na wykresie i, S

Dla interpretacji niektórych zagadnień związanych z techniką skraplania gazów przydatny być może wykres ogólny (T, S), którego charakter (linia graniczna, izobary) przedstawiono na rys. 2-33.

Wreszcie w niektórych przypadkach pewną pomoc może okazać wykres i, S , którego charakter przedstawiono na rys. 2-34.

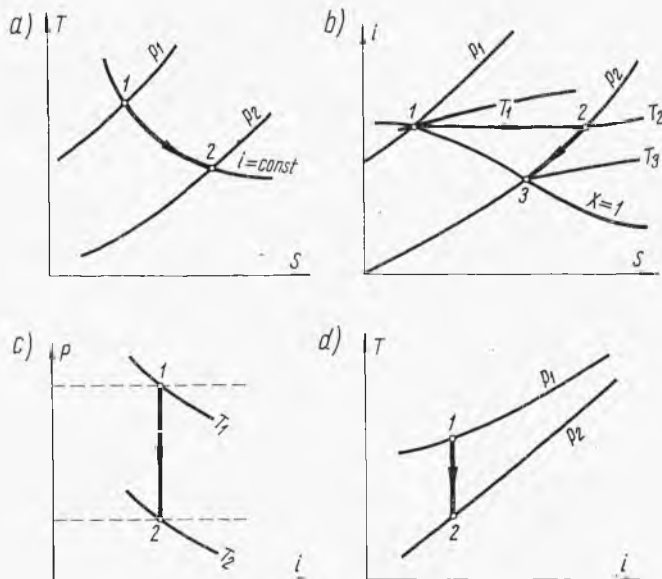
2.3.2. Przemiana dławienia

W procesach skraplania gazów szczególną rolę odgrywa przemiana dławienia i związany z nią efekt Joule'a-Thomsona zmian temperatury w tej przemianie. Podczas przepływu gazu przez zawór dławiący ciśnienie ulega

redukcji od p_1 do p_2 bez wykonania pracy, bez istotnej zmiany energii kinetycznej. Jest to proces adiabatyczny, nieodwracalny lub, ściślej, o wysokim stopniu nieodwracalności. Uwzględniając warunki ($z_1 = z_2$, $Q = 0$, $L = 0$, $u_1 = u_2$) w równaniu bilansu energii [2-73], otrzymamy kryterium procesu dławienia

$$i_1 = i_2 \quad [2-333]$$

Proces dławienia jest więc izentalpowy, a sposób jego przedstawienia w różnych układach współrzędnych podano na rys. 2-35. Znając warunki (T_1 , p_1) przed ekspansją gazu rzeczywistego, z tego rodzaju wykresów mo-



Rys. 2-35. Proces dławienia

żemy odczytać temperaturę T_2 po ekspansji do ciśnienia p_2 . Dla gazu doskonałego nie będzie zmiany temperatury ($T_1 = T_2$), gdyż entalpia tego gazu nie zależy od ciśnienia.

Na wykresie (T , S) izentalpa jest linią krzywą. Ponieważ jednak przemiana dławienia jest typowo nieodwracalna, więc definicja entropii nie jest tu aktualna. Stąd pole pod izentalpą nie oznacza ciepła i w ogóle nie ma żadnego znaczenia fizycznego. Nachylenie tych izentalp maleje w miarę oddalania się od stanu krytycznego (brak zmian temperatury przy dławieniu gazu doskonałego).

Z przebiegu izentalpy na wykresie (i , S) dla pary wodnej (rys. 2-35b) można wnioskować, że podczas ekspansji pary nasyconej 1, następuje jej przejście w parę nienasyconą lub przegrzaną 2. W celu polepszenia własności grzejnych takiej pary (polepszenia konwekcji ciepła) należy ją przeprowadzić w stan nasycenia 3, najlepiej przez nawilżenie jej kondensatem

o tym samym ciśnieniu p_2 . Temperatura pary podczas takiego nawilżania spada do wartości T_3 . Ciepło przegrzania pary ($i_2 - i_3$) powoduje odparowanie y kg kondensatu na 1 kg pary nienasyconej. Ilość ta wynika z bilansu entalpowego

$$i_2 + yi' = (1 + y)i_3 \quad [2-334]$$

gdzie i' — entalpia kondensatu (o temperaturze T_3).

Ważna jest znajomość zmian temperatury w procesie dławienia. Określa się ją na zasadzie efektu Joule'a-Thomsona

$$j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i \quad [2-335]$$

Efekt ten jest zwykle dodatni ($j > 0$), a więc ma miejsce spadek temperatury podczas dławienia. Istnieją jednak i sytuacje, gdy efekt ten jest ujemny ($j < 0$), a więc podczas dławienia temperatura rośnie.

Znaczenie termodynamiczne tego efektu można określić, wychodząc z wyrażenia dla różniczki entalpii jako funkcji stanu, a więc funkcji ciśnienia i temperatury

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp \quad [2-336]$$

Dając $di = 0$ dla tego procesu izentalpowego, otrzymamy stąd

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = - \frac{(\partial i / \partial p)_T}{(\partial i / \partial T)_p} \quad [2-337]$$

Według zasad termodynamiki ogólnej można przekształcić pochodną występującą w liczniku do postaci zawierającej tylko parametry równania stanu

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [2-338]$$

Ponieważ zmiana entalpii w procesie izobarycznym jest równą ciepłu procesu, stąd pochodna w mianowniku poprzedniego wyrażenia wynosi

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p = C_p \quad [2-339]$$

Stąd otrzymujemy ostatecznie

$$j = - \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{C_p} \quad [2-340]$$

Dla gazu doskonałego z równania stanu ($pv = RT$) wynika pochodna $(\partial v / \partial T)_p$, równa (v/T) , co daje dalej $j = 0$. A więc potwierdza to brak zmian temperatury przy ekspansji gazu doskonałego (entalpia nie zależy tu od ciśnienia).

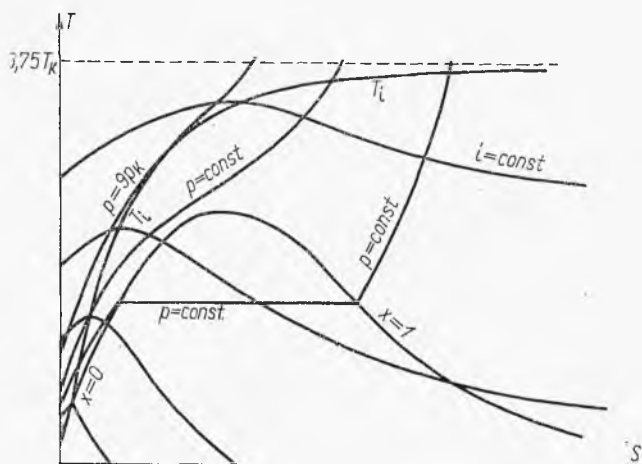
Dla gazu rzeczywistego można określić pochodną $(\partial v / \partial T)_p$ z równania stanu jako funkcję ciśnienia, co daje też zależność efektu j od p . Stąd, je-

żeli nie dysponujemy wykresem, można obliczyć zmianę temperatury podczas dławienia następująco:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} j \, dp \quad [2-341]$$

Efekt j oznaczony doświadczalnie stanowi ważną podstawę do konstrukcji wykresów termodynamicznych.

W pewnym stanie dla każdego gazu rzeczywistego następuje zmiana znaku efektu Joule'a-Thomsona ($j = 0$). Odpowiada temu tzw. temperatura inwersji T_i , której znajomość ma duże znaczenie dla techniki skraplania gazów. Okazuje się, że temperatura inwersji jest funkcją ciśnienia, a co więcej każdy gaz posiada (dla danego ciśnienia) dwie temperatury inwersji (górną i dolną). Technię interesuje wyższa lub „górną” temperatura inwersji. Powyżej tej temperatury przy ekspansji temperatura gazu rośnie.



Rys. 2-36. Izentalpy i temperatury inwersji na wykresie T, S

Dla powietrza temperatura inwersji jest wysoka ($t_0 = 487^\circ\text{C}$), zaś dla niektórych gazów, np. dla wodoru jest ona niska. Jeżeli chcielibyśmy wywołać „chłodzenie” się wodoru przez dławienie, należałoby najprzód ochłodzić go inną metodą poniżej górnej temperatury inwersji, a dopiero potem dławić, uzyskując wtedy spadek temperatury.

Pewne ułatwienie w orientacji można uzyskać z przebiegu linii stałej entalpii na wykresie T, S (rys. 2-36). Mają one tam dość charakterystyczny przebieg, a mianowicie posiadają maksima wyznaczające linię temperatur inwersji. Linia ta dąży asymptotycznie do stałej wartości (w przybliżeniu $6,75 T_K$) dla niskich ciśnień. W zakresie dwufazowym (ciecz — para) linie $i = \text{const}$ mają stromy przebieg, co wiąże się z poprzednio omawianym procesem chłodzenia cieczy przez samooparowanie.

W zakresie fazy gazowej linie wykazują niedużą pochyłość, malejącą w miarę oddalania się od stanu krytycznego K , dążąc do przebiegu poziomego ($i = \text{const}$). Jest to zgodnie z faktem, że dla gazu doskonałego entalpia nie zależy od ciśnienia, oznacza to wówczas identyczny przebieg izoterm i izentalp.

Szczególnie interesujące są dla nas uogólnienia temperatur inwersji T_i . Z warunku definicji tej temperatury (gdy efekt Joule'a-Thomsona $j = 0$) oraz wyrażenia [2-341] wynika podstawowy warunek

$$T_i \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \quad [2-342]$$

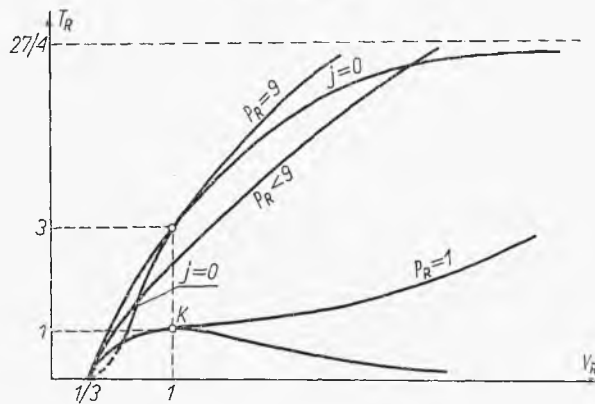
Warunek ten umożliwia znajdowanie wartości T_i na podstawie znajomości równania stanu dla danego gazu.

Pewne uogólnienia (dość przybliżone) można uzyskać z dyskusji uogólnionego (zredukowanego) równania van der Waalsa

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) (3V_R - 1) = 8T_R \quad [2-343]$$

a także z poprzedniego warunku [2-342], który możemy przedstawić w postaci zredukowanej

$$T_{Ri} \left(\frac{\partial V_R}{\partial T_R} \right)_{p_R} = V_R \quad [2-344]$$



Rys. 2-37. Temperatury inwersji na wykresie V_R, T_R

Obliczając z równania [2-343] pochodne $(\partial V_R / \partial T_R)$ i wstawiając ją do wyrażenia [2-344], otrzymamy wartość

$$T_{Ri} = \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{V_R} \right)^2 \quad [2-345]$$

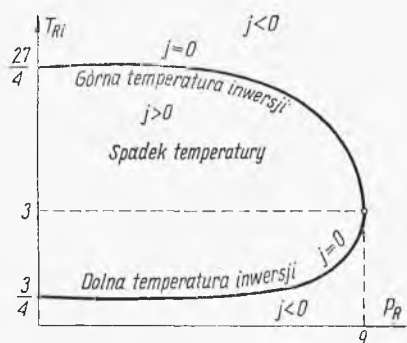
Wartości tej funkcji przedstawia linia $j = 0$ na wykresie (rys. 2-37).

Eliminując V_R z równań [2-343] oraz [2-345], otrzymamy dość złożone równanie typu: $T_{Ri} = f(P_R)$, którego charakter przedstawiono na rys. 2-38.

Dyskusja tych równań wykazuje, że dla niskich ciśnień, tj. $P_R \approx 0$, otrzyma się 2 temperatury inwersji: dolną $T_{Ri} = 3/4$ oraz górną $T_{Ri} = 27/4 = 6,75$.

Natomiast dyskusja maksimum P_R dla linii T_{Ri} — wykazuje, że ma ona miejsce przy wartości: $V_R = 1$, stąd $T_{Ri} = 3$ i $P_R = 9$.

Stąd wynika zatem wniosek, że dla ciśnienia wysokiego ($P_R > 9$) efekt Joule'a-Thomsona jest zawsze ujemny ($j < 0$), czyli zawsze następuje



Rys. 2-38. Wykres temperatur inwersji na układzie T_R, P_R

wzrost temperatur przy dławieniu. Natomiast dla ciśnień $P_R < 9$ może mieć miejsce efekt dodatni ($j > 0$), tj. spadek temperatury przy dławieniu, jeżeli aktualna temperatura gazu będzie pośrednia między górną i dolną temperaturą inwersji, odpowiadającym danemu ciśnieniu.

2.3.3. Sprężanie izotermiczne i adiabatyczne

W procesach skraplania gazu ważną rolę odgrywa przemiana sprężania gazu, którą staramy się prowadzić w warunkach zbliżonych do izotermiczności (odpowiednie chłodzenie cylindra).

Według zasad termodynamiki technicznej prace techniczne cyklu sprężania (zassanie, sprężanie, wydmuch) przedstawia zależność

$$L = \int_{P_1}^{P_2} v dp \quad [2-346]$$

gdzie p_1 i p_2 — ciśnienie przed i po sprężeniu. Stąd wynika wartość różniczkowa tej pracy

$$dL = v dp \quad [2-347]$$

Pierwszą zasadę termodynamiki dla procesów odwracalnych formułujemy w postaci równania

$$dQ = dU + p dv \quad [2-348]$$

Uwzględniając definicje entalpii, mamy

$$di = dU + d(pv) \quad [2-349]$$

Stąd wynika równanie entalpowe pierwszej zasady termodynamiki

$$dL = -dQ + di \quad [2-350]$$

Uwzględniając zaś wynikającą z definicji entalpii zależność

$$dQ = T dS \quad [2-351]$$

otrzymamy równanie ogólne dla pracy technicznej

$$dL = -T dS + di \quad [2-352]$$

Całkując to dla procesu izotermicznego, mamy

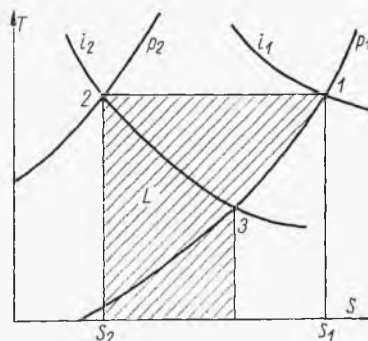
$$L = T(S_1 - S_2) - (i_1 - i_2) \quad [2-353]$$

Pierwszy człon tego równania przedstawia ciepło procesu

$$Q = T(S_1 - S_2) \quad [2-354]$$

Według zależności [2-80] różnica entalpii ($i_1 - i_2$) jest równa ciepłu przemiany izobarycznej między stanami określonymi parametrami (p, i_1) i (p, i_2). Stąd ta różnica entalpii ($i_1 - i_2$) będzie wyrażać się na wykresie (T, S) polem pod izobarą (1, 3), gdzie punkt 3 otrzymany przez przecięcie

Rys. 2-39. Praca sprężania izotermicznego na wykresie T, S

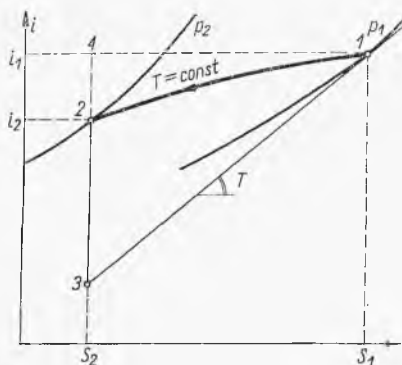


izobary p_1 i izentalpą przechodzącą przez punkt 2. Ponieważ pierwszy wyraz równania [2-253] przedstawia pole pod izotermą (1, 2), stąd pracę techniczną przedstawi pole zakreskowane na rys. 2-39.

Praca sprężania gazu rzeczywistego może być przedstawiona na wykresie (i, S). Zauważmy bowiem, że dla procesu izobarycznego stosownie do zależności [2-350] i [2-347] definicja entalpii jest

$$\left(\frac{\partial i}{\partial S} \right)_p = \frac{C_p dT}{C_p dT/T} = T \quad [2-355]$$

A więc na wykresie (i, S) nachylenie stycznej do izobary p w punkcie odpowiadającym temperaturze T jest równe tej temperaturze (rys. 2-40). Stąd można wnioskować, że odcinek $(4, 3)$ musi być równy $T(S_1 - S_2)$, a odcinek $(4, 2)$ wynosi $(i_1 - i_2)$. Tak więc stosownie do równania [2-353] róż-

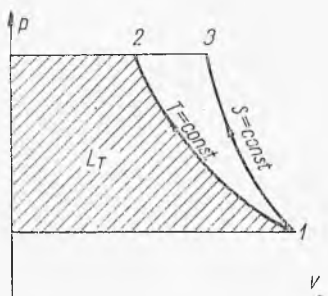


Rys. 2-40. Praca sprężania izotermicznego na wykresie i, S

nica tych odcinków, czyli odcinek $(2, 3)$, musi być równa pracy technicznej L .

Jeżeli dla danego gazu rzeczywistego dysponujemy wykresem (pv) — wówczas według definicji [2-346] pracę L odczytujemy stosownie do

Rys. 2-41. Porównanie sprężania adiabatycznego i izotermicznego na wykresie p, v



rys. 2-41 jako pole między izotermą przemiany w zakresie aktualnych ciśnień i osią p .

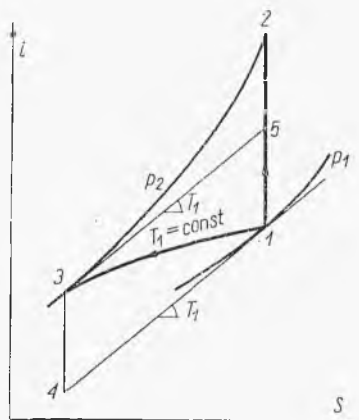
Gdyby nie zabezpieczyć odprowadzenia ciepła kompresji, przebiegałaby ona adiabatycznie i wówczas zużycie pracy byłoby większe. Stosownie do warunku adiabatyczności ($Q = 0$) równanie [2-353] sprowadza się do postaci

$$L = i_1 - i_2 \quad [2-356]$$

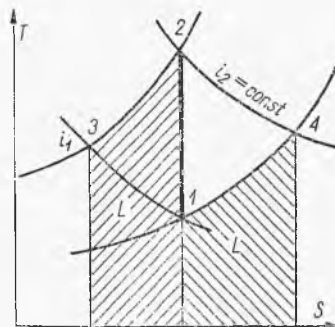
A więc w procesie adiabatycznym praca techniczna jest równa wzrostowi entalpii, którą odczytuje się najdogodniej z wykresu (i, S) . Przemianę adiabatyczną odwracalną cechuje warunek $(dS = 0)$ — stałość entalpii. Stąd na wykresie (i, S) kompresję adiabatyczną przedstawia prosta „pionowa”

($S = \text{const}$) między odpowiednimi izobarami, jak to przedstawia odcinek (1, 2) na rys. 2-42. Analogicznie na wykresie (P, i) przemianę tę przedstawia odcinek na odpowiedniej izentalpii ($S = \text{const}$), przechodzącej przez punkt (p, T_1). Rzut tego odcinka na oś i daje pracę techniczną L .

Pracę sprężania adiabatycznego można też przedstawić na wykresie T, S (rys. 2-43). Przemianę przedstawia odcinek „pionowy” ($S = \text{const}$) 1, 2. Różnica entalpii ($i_2 - i_1$) oznaczając pracę sprężania jest równa ciepłu prze-



Rys. 2-42. Porównanie kompresji adiabatycznej i izotermicznej na wykresie i, S



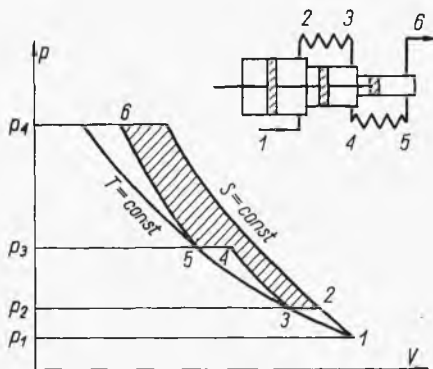
Rys. 2-43. Proces sprężania adiabatycznego na wykresie T, S

miany izobarycznej (pod dowolnym ciśnieniem) w granicach tych entalpii. Może to więc być przemiana (2, 3) lub (1, 4). Stąd pracę oznacza pole pod każdym z tych odcinków.

Interesujące jest porównanie pracy sprężania adiabatycznego oraz izotermicznego. Dla gazu doskonałego linia sprężania izobarycznego jest określona równaniem ($pv = \text{const}$), a dla sprężania adiabatycznego ($pv^k = \text{const}$). Stąd wynika bardziej stromy przebieg adiabaty wychodzącej z punktu (p_1, v_1) na wykresie (p, v) niż izotermy przechodzącej przez ten sam punkt. W zakresie tej samej zmiany ciśnienia wynika stąd mniejsze pole pracy technicznej dla sprężania izotermicznego (rys. 2-41).

Dla gazów rzeczywistych można przedstawić obie prace w postaci odcinków „pionowych” na wykresie i, S (rys. 2-42). Odcinek (1, 2) oznacza pracę sprężania adiabatycznego ($S = \text{const}$), a odcinek (4, 3) według poprzednio objaśnionej konstrukcji (rys. 2-40) oznacza pracę sprężania izotermicznego ($T_1 = \text{const}$). Nachylenie stycznych do izobar w punktach 1, 3 (rys. 2-42) musi być jednakowe, gdyż jest ono równe temperaturze T_1 , wspólnej dla tych punktów. Stąd też wynika, że odcinki (4, 3) i (1, 5) są równe. A więc praca sprężania adiabatycznego (1, 2) jest większa niż izotermicznego (4, 3).

Ponieważ w czasie kompresji intensywne chłodzenie jest trudne, często stosuje się proces wielostopniowy, gdzie sama kompresja przebiega adiabaticznie, a chłodzenie ma miejsce między stopniami (rys. 2-44). Wówczas przebieg procesu na wykresie (p, v) ilustruje linia łamana (1, 2, 3,



Rys. 2-44. Sprężanie wielostopniowe

4, 5, 6) zbliżająca się do izotermi. Oszczędność pracy w stosunku do kompresji adiabaticznej przedstawia pole zakreskowane.

Można też wykazać, że optymalny dobór ciśnień na stopniach (minimum pracy) odpowiada stałemu stosunkowi ciśnień r na każdym stopniu (zwykle $r = 4-5$)

$$r = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = \frac{p_n}{p_{n-1}} \quad [2-357]$$

Stąd wynika, że ciśnienie na danym stopniu powinno być średnią geometryczną ciśnień na stopniach sąsiednich

$$p_2 = \sqrt{p_1 p_3} \quad [2-358]$$

Ponadto do stosowania wielostopniowej kompresji skłaniają też względy mechaniczne, tj. wpływ przestrzeni szkodliwej, uniemożliwiającej uzyskanie dowolnie wysokich ciśnień przy kompresji jednostopniowej.

Ze względów konstrukcyjnych musi też istnieć minimalna odległość między tłokiem i dnem cylindra, zwana przestrzenią szkodliwą. Powoduje ona ograniczenie ciśnienia przy sprężeniu.

Przebieg przemian w cylindrze ilustruje tzw. wykres indykatora (rys. 2-45) w układzie (p, v), gdzie v oznacza objętość gazu zawartego w cylindrze (a nie 1 kg). Przemiana (1, 2) odnosi się do sprężania pełnej ilości gazu zawartego w cylindrze, natomiast przemiana (3, 4) oznacza ekspansję resztki gazu, jaka pozostała po sprężeniu w przestrzeni szkodliwej. Widoczne jest, że gdyby sprężyć gaz do granicznego ciśnienia p_2 , wówczas cała jego ilość po kompresji zostałaby w przestrzeni szkodliwej, a stąd nie byłoby w ogóle wydmuchu (2, 3). Oznacza to spadek wydajności kompre-

sora do zera przy tym granicznym możliwym do osiągnięcia ciśnieniu p_2 .

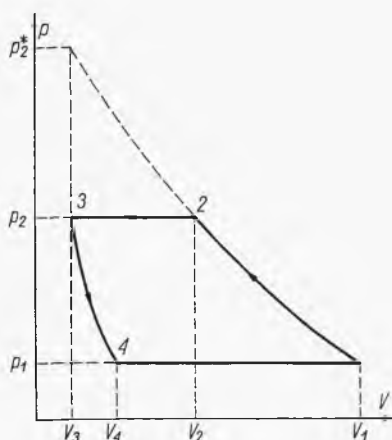
Stosunek objętości gazu ($V_1 - V_4$) zassanego do ogólnej objętości w której porusza się tłok ($V_1 - V_3$) jest określana mianem współczynnika zassania

$$\lambda = \frac{V_1 - V_4}{V_1 - V_3} \quad [2-359]$$

Ale przemiana rozprężania może być też określana znanym równaniem adiabaty w układzie (p, V)

$$p_2 V_3^k = p_1 V_4^k \quad [2-360]$$

Rys. 2-45. Wykres indykatora



Przestrzeń szkodliwa definiuje się następującym ułamkiem:

$$\varepsilon = \frac{V_3}{V_1 - V_3} \quad [2-361]$$

Uwzględniając dwie ostatnie zależności w równaniu [2-259], otrzymamy

$$\lambda = 1 - \varepsilon \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/k} - 1 \right] \quad [2-362]$$

Graniczne, maksymalne ciśnienie p_2^* odpowiada zerowemu współczynnikowi zassania ($\lambda = 0$). Uwzględniając to w ostatnim

$$p_2^* = p_1 \left(\frac{1}{\varepsilon} + 1 \right)^k \quad [2-363]$$

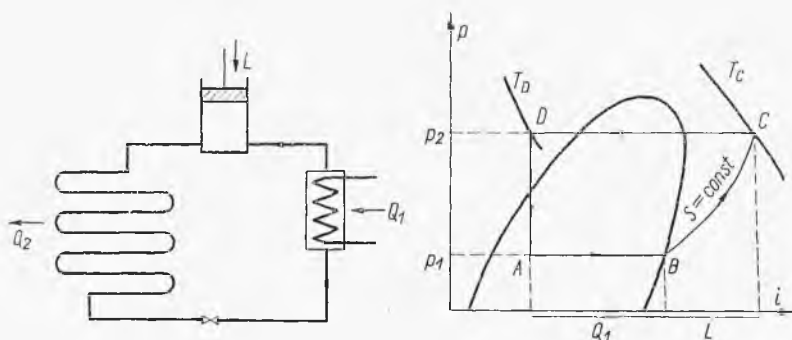
Równanie to ilustruje trudności otrzymania wysokiego ciśnienia podczas sprężania jednostopniowego.

Przez zastosowanie kompresji wielostopniowej wpływ przestrzeni szkodliwej rozkłada się więc na kolejne stopnie.

2.3.4. Problemy chłodnicze

W procesach skraplania gazów stosuje się często wstępne lub pośrednie chłodzenie za pomocą maszyn sprężarkowych. Typowy układ chłodniczy z czynnikiem dwufazowym przedstawiono na rys. 2-46.

Podczas adiabatycznej kompresji par czynnika (najczęściej amoniaku) od ciśnienia p_1 do p_2 (BC) przechodzą one w stan przegrzania. Przez izo-



Rys. 2-46. Cykl dwufazowy

baryczne chłodzenie przeponowe za pomocą zimnej wody następuje dochłodzenie tej pary do temperatury kondensacji, skroplenie i dochłodzenie cieczy do temperatury T_D (równiej w przybliżeniu temperaturze wody). Dławienie w zaworze DA redukuje ciśnienie do p_1 . Następuje też spadek temperatury czynnika. Zimny czynnik odparowuje następnie kosztem ciepła Q_1 , dobrane go w parowalniku od nośnika zimna (np. solanki). Solanka ta jest następnie prowadzona rurami do komory chłodni.

Przebieg tego cyklu na wykresie (p, i) pozwala określić ciepło pobrane jako różnicę entalpii ($i_B - i_A$) podczas izobarycznego odparowania czynnika. Praca adiabatycznej kompresji BC jest zaś równa wzrostowi entalpii ($i_C - i_B$). Stąd sprawność chłodnicza to stosunek pobranego ciepła do włożonej pracy

$$\beta = \frac{Q_1}{L} = \frac{i_B - i_A}{i_C - i_B} \quad [2-364]$$

Widoczne jest, że im większe jest dochłodzenie skroplonego czynnika po kondensacji, tym większe ciepło pobrane Q_1 , a stąd lepsza sprawność chłodnicza. Sprawność tego cyklu zależy też od rodzaju czynnika. Sprawności dla szeregu czynników odpowiadających różnym wymaganiom praktycznym (np. niewysoka prędkość pary, mała objętość właściwa, niekorozyjność itp.) podano porównawczo w tabl. 2-5. Odnoszą się one do warunków: $t = -15^\circ\text{C}$, $t_2 = 30^\circ\text{C}$, $Q_1 = 50$ kcal/min. W tabelicy tej ciśnienia p_1 i p_2 podano w atmosferach, v_0 — objętość właściwą czynnika przy wlocie do sprężarki w m^3/kg , M — ilość cyrkulującego czynnika w kg/min , V —

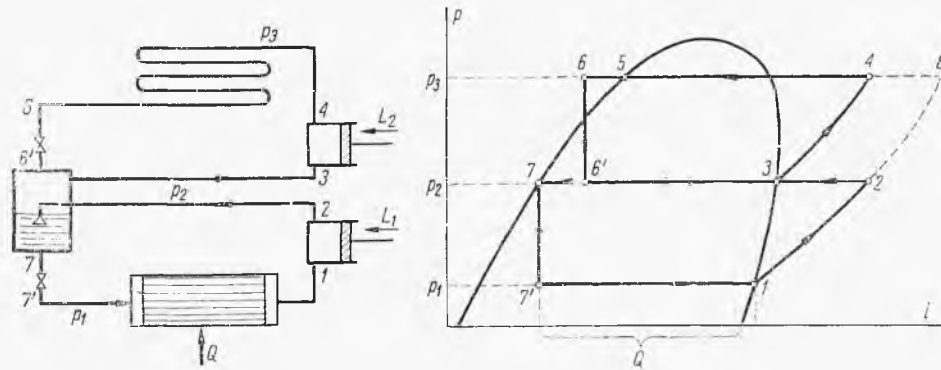
Charakterystyki czynników chłodzących

Płyn	p_1	p_2	v_0	M	V	β	N
Cykl Carnota	—	—	—	—	—	5,74	0,83
Dwutlenek węgla	23,55	73,1	0,017	1,60	0,026	2,56	1,87
Amoniak	2,34	11,9	0,51	0,19	0,094	4,85	0,99
Propan	2,95	10,9	0,15	0,75	0,115	4,88	0,98
Freon-1, 2	1,86	7,57	0,093	1,78	0,164	4,72	1,01
Chlorek metylu	1,47	6,70	0,283	0,65	0,180	4,67	1,02
Dwutlenek siarki	0,831	4,67	0,40	0,64	0,250	4,74	1,01
Chlorek etylu	0,327	1,90	1,07	0,64	0,680	5,32	0,90
Eter etylowy	0,105	0,865	2,18	0,69	1,55	4,86	0,99
Chlorek metylenu	0,082	0,71	3,16	0,67	2,07	4,90	0,98
Dwuchloroetylen	0,058	0,49	3,97	0,79	3,60	5,14	0,93
Trójchloroetylen	0,011	0,13	14,4	0,99	4,1	5,09	0,94

objętość czynnika zassaną przez sprężarkę w m³/min, a N — moc dostarczaną do czynnika w KM.

Odchylenie sprawności od odpowiedniej wartości dla znanego termodynamiki cyklu Carnota przy tych samych temperaturach solanki T_1 i wody chłodzącej T_2 jest miarą wartości cyklu rzeczywistego.

Jedną z przyczyn większego wkładu pracy w cyklu rzeczywistym w porównaniu z idealnym (Carnota) są nieodwracalności spowodowane zaworem redukcyjnym. W celu ich pewnego zmniejszenia stosuje się zasadę dwustopniowej ekspansji (rys. 2-47). Stąd, jak wskazuje wykres entalpowy,



Rys. 2-47. Cykl dwustopniowy

można uzyskać powiększenie ciepła Q pobranego od solanki ($i_1 - i_7$) w porównaniu z cyklem jednostopniowym ($i_1 - i_6$).

Bilans mieszalnika (gdzie panuje ciśnienie pośrednie) przedstawia równanie

$$G_1 i_2 + G_2 i_6 = G_1 i_7 + G_2 i_3 \quad [2-365]$$

gdzie indeksy przy entalpiach odpowiadają stanom podanym na rys. 2-47.

Stąd znajdziemy stosunek ilości czynnika w każdym z obiegów

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{i_2 - i_7}{i_3 - i_6} \quad [2-366]$$

Sprawność chłodnicza przedstawia się tu następująco:

$$\beta = \frac{G_1 Q_1}{G_1 L_1 + G_2 L_2} = \frac{Q_1}{L_1 + \left(\frac{G_2}{G_1}\right) L_2} \quad [2-367]$$

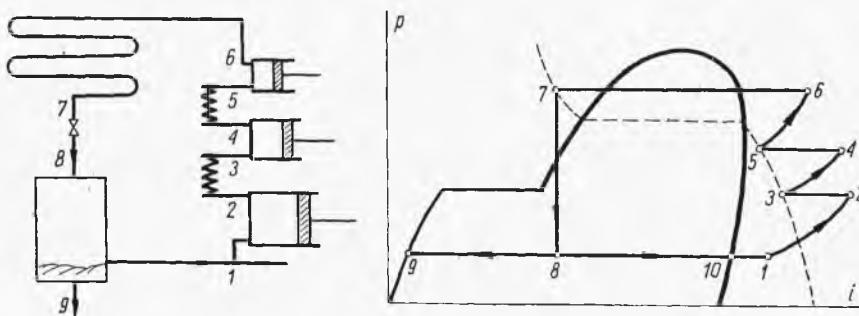
Praca pierwszego stopnia kompresji L_1 jest równa różnicy entalpii ($i_2 - i_1$), stopnia drugiego L_2 wynosi ($i_4 - i_3$), a ciepło pobrane Q jest równe ($i_1 - i_7$). Stąd znajdujemy sprawność chłodniczą

$$\beta = \frac{(i_1 - i_7)}{(i_2 - i_1) + \frac{i_2 - i_7}{i_3 - i_6} (i_4 - i_3)} \quad [2-368]$$

Można obliczyć, że sprawność ta jest lepsza niż dla cyklu jednostopniowego w granicach tych samych temperatur (T_6, T_1). Wówczas bowiem praca mierzyłaby się różnicą entalpii ($i_8 - i_1$), większą niż dla cyklu dwustopniowego, a ciepło pobrane w cyklu jednostopniowym byłoby ($i_1 - i_6$), a więc mniejsze.

Innym przykładem procesu chłodniczego jest proces otrzymywania suchego lodu (stałego CO_2); stanowi on przykład cyklu chłodniczego (rys. 2-48).

Gazowy dwutlenek węgla 1 powstały przez zmieszanie gazu surowego (np. z gorzelnii) wraz z parą CO_2 zawracaną do obiegu, ulega sprężaniu

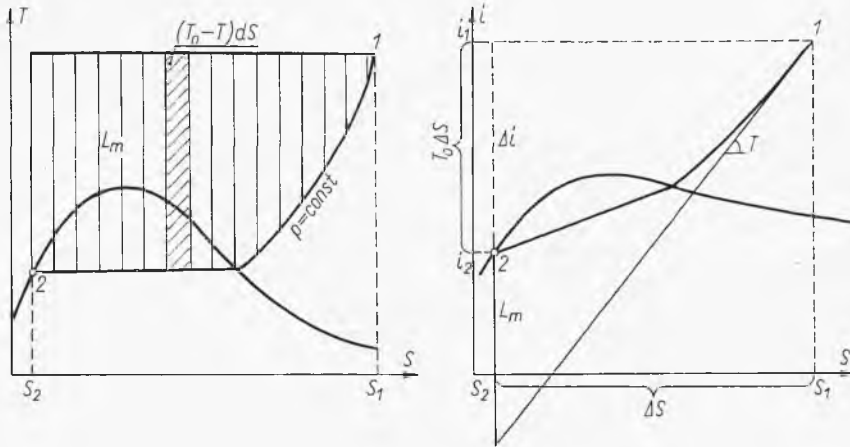


Rys. 2-48. Produkcja suchego lodu

3-stopniowemu (1—6) do ok. 64 at. Następnie ulega skropleniu pod działaniem chłodzącym zimnej wody (6, 7). Dochłodzony kondensat (7) rozpręża się w zaworze dławiącym do ciśnienia atmosferycznego dając mieszaninę (8) fazy stałej (9) oraz pary (10). Faza stała jest oddzielona i sprasowana w kostki. Para zaś mieszając się ze świeżym gazem o tym samym ciśnieniu, ale nieco wyższej temperaturze daje stan (1) przed wejściem do kompresora.

2.3.5. Praca minimalna skraplania gazu

Idealnym procesem skraplania gazu byłoby izobaryczne i odwracalne jego chłodzenie pod stałym ciśnieniem aż do zupełnego skroplenia, jak to przedstawiono na rys. 2-49. Odwracalność chłodzenia można by osiągnąć za pomocą maszyn chłodniczych Carnota, pobierających ciepło od da-



Rys. 2-49. Minimalna praca skraplania gazu

nego gazu w temperaturze T i oddających je do otoczenia w temperaturze $T_0 > T$. Ponieważ jednak temperatura chłodzonego gazu spada, więc trzeba byłoby stosować szereg kolejnych włączanych maszyn różniczkowych, z których każda pracowałaby przy określonej różnicy temperatur $(T - T_0)$. Praca jednej takiej maszyny różniczkowej przedstawia prostokąt między izotermą T_0 i izobarą chłodzonego gazu i według rozważań nad cyklami chłodniczymi wynosi

$$dL_m = (T_0 - T) dS \quad [2-369]$$

Ponieważ zachodzi tu proces całkowicie odwracalny, więc wkład pracy będzie mniejszy niż w jakimkolwiek innym, w części nawet nieodwracalnym cyklu. Stąd nazwa pracy minimalna.

Praca całego procesu ochłodzenia czynnika od T_0 do temperatury T wyniesie stąd

$$L_m = \int_1^2 (T_0 - T) dS = T_0 \Delta S - \int_1^2 T dS \quad [2-370]$$

Przy czym ΔS oznacza bezwzględną zmianę entropii w czasie tej przemiany ($S_1 - S_2$), a ostatnia całka — ciepło przemiany izobarycznego chłodzenia Q_p . Ale ciepło przemiany izobarycznej jest, jak wiemy, równe zmianie entalpii Δi lub $(i_1 - i_2)$. Ostatecznie mamy stąd bezwzględną wartość

pracy chłodzenia czynnika od T_0 do T przy oddawaniu ciepła do zbiornika o temperaturze T_0

$$L_m = T_0 \Delta S - \Delta i \quad [2-371]$$

Stosownie do równania „minimalna” bezwzględna praca chłodzenia w przemianie izobarycznej 1, 2 (rys. 2-49) na wykresie (T, S) będzie wyrażona polem między izotermą (1, 3), izobarą (1, 2) i adiabatą (2, 3). Pole pod izotermą jest bowiem równe ($T_0 \Delta S$), a pod izobarą Δi .

Na wykresie (i, S) praca ta jest równa (rys. 2-49) odległości między punktem 2 na izobarze i punktem 4 (przy tej samej wartości S_2) na stycznej do izobary w punkcie 1 odpowiadającym temperaturze T_0 . Stosownie bowiem do zależności [2-355] nachylenie tej stycznej wynosi T_0 . Stąd odcinek (3, 4) jest równy ($T_0 \Delta S$), a odcinek (3, 2) jest różnicą entalpii (Δi). Stąd stosownie do równania [2-371] odcinek (2, 4) jest równy pracy „minimalnej” L .

Praca „minimalna” stanowi ważną pozycję porównawczą w technice kriogenicznej (np. dla powietrza praca minimalna, czyli graniczne najmniejsze zużycie energii, wynosi 161 kcal/kg).

Termodynamika ogólna wykazuje, że praca minimalna nie zależy od drogi przemiany, ale tylko od stanu początkowego, końcowego z zastrzeżeniem oczywiście, że przemiany te są w pełni odwracalne.

W przypadku otrzymywania pracy (silniki) w procesie odwracalnym mowa będzie o „pracy maksymalnej” (kwestia zmiany znaku). Termodynamika operuje raczej pojęciem tej pracy maksymalnej. Jej wartość jest równoznaczna ze spadkiem tzw. „egzergii” czynnika termodynamicznego, która stąd też nie zależy od drogi przemian, a więc jest potencjałem. Pojęcie egzergii ułatwia rozumowanie związane z porównaniami procesów rzeczywistych z procesami odwracalnymi.

W przypadku procesu z układem pracy jak w procesie skraplania gazu nadwyżka pracy rzeczywistej L w stosunku minimalnej L_m jest miarą nieodwracalności danego procesu rzeczywistego

$$\Delta L = L - L_m \quad [2-372]$$

Nadwyżka ta jest na ogół dość znaczna i często przekracza 3—4 razy wartość pracy minimalnej, wskazując jak duże są na ogół nieodwracalności procesów rzeczywistych.

Termodynamika formułuje prawo Gouya-Stodoli przedstawiające te nieodwracalności (nadwyżka wkładu pracy ΔL) w postaci następującej

$$\Delta L = T \Delta S \quad [2-373]$$

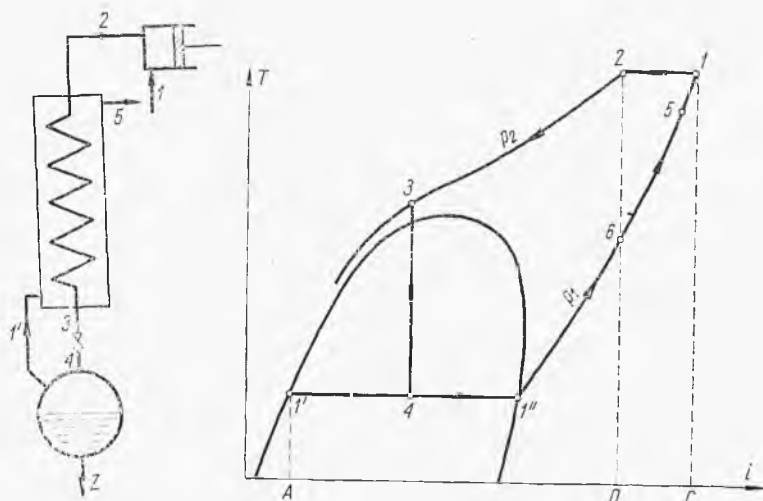
gdzie ΔS oznacza sumę przyrostu entalpii wszystkich czynników biorących udział w procesie. Prawo to można wyprowadzić (7), rozpatrując pracę maksymalną procesu odwracalnego w zakresie stanów (1, 2) i procesu rzeczywistego w zakresie tych samych stanów, a więc tej samej zmiany entalpii Δi , ale przebiegającej z innym ciepłem (które dla procesu nieodwracalnego zależy od drogi przemiany).

2.3.6. Proces Lindego

Wobec niemożliwości realizacji odwracalnego i izobarycznego skraplania gazu w procesach rzeczywistych stosuje się przemiany inne i to nieodwracalne. Stąd też zużycie pracy w tych rzeczywistych procesach będzie znacznie wyższe od pracy minimalnej.

Proces rzeczywisty wprowadzany przez Lindego stosuje: izotermiczną kompresję, wymianę ciepła i izentalpową ekspansję (w zaworze dławiącym), jak to przedstawiono na rys. 2-50.

Gaz po kompresji do ciśnienia p_2 (dla powietrza 200 at) jest chłodzony w wymienniku ciepła (2, 3), a następnie rozpręża się w zaworze dławiącym (3, 4). Uzyskana mieszanina cieczy pary rozdziela się, dając uła-



Rys. 2-50. Zasada cyklu Lindego

mek masowy z — cieczy (1) oraz $(1-z)$ pary (1). Para wraca przez wymiennik ciepła ogrzewając się do stanu 5 (bliskiego stanowi gazu wlotowego przed kompresorem 1). Bilans entalpowy wymiennika ciepła na 1 kg gazu przedstawia równanie

$$i_2 = zi_1 + (1-z)i_5 \quad [2-374]$$

Zakładając dobrą konwekcję ciepła w wymienniku, w granicznym przypadku można przyjąć ($i_5 = i_1$), skąd wynika stopień kondensacji

$$z = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_1'} \quad [2-375]$$

Na wykresie (T, i) wartość ta reprezentuje stosunek odcinka DC/AC . Ponieważ entalpie: i_1' oraz i_1 są ustalone, gdyż są to entalpie gazu oraz cieczy wrzącej pod ciśnieniem p_1 (normalnym), więc stopień kondensacji zależy tylko od zmian entalpii ($i_1 - i_2$) podczas izotermicznego sprężania, a więc od ciśnienia p_2 po kompresji.

Ponieważ stopień kondensacji z może być też wyrażony stosunkiem odcinków $(4, 1'')$ do $(1', 1'')$, skąd wynika, że stan (3) — czyli temperatura przed zaworem, ustala się samoczynnie.

Gdyby konwekcja w wymienniku nie była bardzo dobra, wówczas byłoby $i_5 < i_1$. Stosownie do równania [2-374] w równaniu [2-375] należałoby dać i_5 zamiast i_1 . Oznaczałoby to zmniejszenie stopnia kondensacji z . Stan graniczny $z = 0$ byłby osiągnięty wówczas gdy $(i_5 = i_2)$, a więc gdy strumień pary odlotowej ogrzałby się tylko do temperatury odpowiadającej punktowi (6) na rys. 2-50. Stan gazu odlotowego (5) z wymiennika może się więc zmieniać tylko w granicach $(6, 1)$.

Jak wynika z przebiegu izentalp na wykresie T, S (rys. 2-36), izotermicznemu wzrostowi ciśnienia towarzyszy początkowo wzrost różnicy entalpii $(i_1 - i_2)$. Po pewnym jednak ciśnieniu osiągnięta zostaje linia inwersji, a więc linia maksimum izentalp. Dalszy wzrost ciśnienia powoduje już wzrost entalpii i_2 , czyli zmniejszenie się różnicy $(i_1 - i_2)$.

Dla każdego gazu w temperaturze kompresji występuje więc ciśnienie, któremu odpowiada maksimum różnicy $(i_1 - i_2)$, a więc stosownie do zależności [2-375] — maksimum stopnia kondensacji (dla powietrza o parametrach $t_1 = 15^\circ\text{C}$, $p_1 = 1$ at ciśnienie to wynosi 350 at).

Ważniejszym od maksimum stopnia kondensacji jest jednak minimum zużycia pracy w sprężarce na 1 kg otrzymanych skroplin. Oznaczając przez L_1 pracę sprężania 1 kg gazu do ciśnienia p_2 , mamy pracę przypadającą na 1 kg skroplin

$$L = \frac{L_1}{z} \quad [2-376]$$

Ponieważ praca sprężania 1 kg gazu L_1 jak również wydajność kondensacji z zależą od ciśnienia p_2 , więc i praca L na 1 kg skroplin jest funkcją tego ciśnienia.

Stosownie do wyrażenia [2-353] dla pracy izotermicznego sprężania oraz [2-375] otrzymamy zużycie pracy na 1 kg skroplin

$$L = \left(\frac{i_1 - i_1'}{\eta} \right) \left(T_0 \frac{S_1 - S_2}{i_1 - i_2} - 1 \right) \quad [2-377]$$

gdzie η — sprawność kompresora. Wyrażając entalpię i_2 i entropię S_2 jako funkcję ciśnienia oraz temperatury po kompresji, można stwierdzić, że praca L ma minimum dla określonego ciśnienia (dla powietrza 275 at). Temu ciśnieniu odpowiadać będą minimalne koszty produkcyjne procesu.

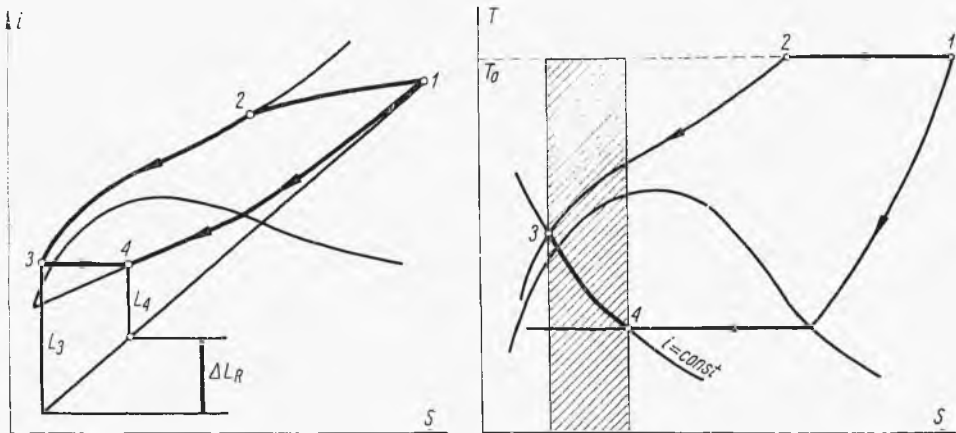
Koszty inwestycyjne tego procesu rosną z podwyższeniem ciśnienia i mogą być określone. Suma obu rodzajów kosztów mieć stąd będzie też swoje minimum, odpowiadając ciśnieniu, które jest ostatecznie stosowane w tym procesie (dla powietrza 200 at).

Nieodwracalności te są sumą nieodwracalności spowodowanych zaworem dławiącym ΔL_r oraz wymiennikiem ciepła ΔL_w :

$$\Delta L = \Delta L_R + \Delta L_w \quad [2-380]$$

W wymienniku bowiem ma miejsce nieodwracalne przenikanie ciepła. Jeżeli nawet temperatura gazu odlotowego (5) będzie niemal równa temperaturze gazu po sprężeniu (2), to jednak na drugim końcu wymiennika, jak wskazano na rys. 2-50, ma miejsce duża różnica temperatur odpowiadająca punktom 1 i 3. Gaz sprężony opuszczający wymiennik (3) ma zawsze znacznie wyższą temperaturę niż niskociśnieniowa para znad gazu skroplonego (4). Stąd nawet przy doskonałej konwekcji występują w tym wymienniku skończone różnice temperatur, a więc i nieodwracalności.

Nieodwracalność spowodowaną zaworem redukcyjnym można określić rozpatrując pracę minimalną L_3 otrzymania stanu gazu, jaki ma on przed zaworem (3), wychodząc ze stanu (1) — (rys. 2-52), oraz pracę minimalną L_4 otrzymania stanu (4) — a więc takiego jak za zaworem re-



Rys. 2-52. Nieodwracalność zaworu redukcyjnego

dukcyjnym. Widoczne jest, że $L_3 > L_4$, a więc jeżeli stan (4) osiągnęliśmy ze stanu (3) w sposób nieodwracalny, czyli proces biegłby po linii (1, 2, 3, 4), w tym (1, 2, 3) odwracalnie, wówczas w porównaniu z odwracalnym procesem (1, 4) konieczna jest nadwyżka wkładu pracy

$$\Delta L_R = L_3 - L_4 \quad [2-381]$$

Nadwyżka ta jest miarą nieodwracalności spowodowanej zaworem. Również łatwo wyznaczyć nieodwracalność zaworu ΔL_R na wykresie (T, S) przedstawionym na rys. 2-52. Stosownie do równania [2-371] praca odwracalnej przemiany (1, 2, 3) wynosi

$$L_3 = T_0(S_1 - S_3) - (i_1 - i_3) \quad [2-382]$$

a dla (1, 4)

$$L_4 = T_0(S_1 - S_4) - (i_1 - i_4) \quad [2-383]$$

Odejmując od siebie te wyrażenia, przy uwzględnieniu, że ($i_3 = i_4$), otrzymamy wyrażenie nieodwracalności zaworu

$$\Delta L_R = T_0(S_4 - S_3) \quad [2-384]$$

Wartości tej odpowiada na rys. 2-52 zakreskowane pole pod izotermą T_0 (temperatury kompresji) w zakresie zmian entropii w zaworze dławiącym, tj. od stanu 3 do 4.

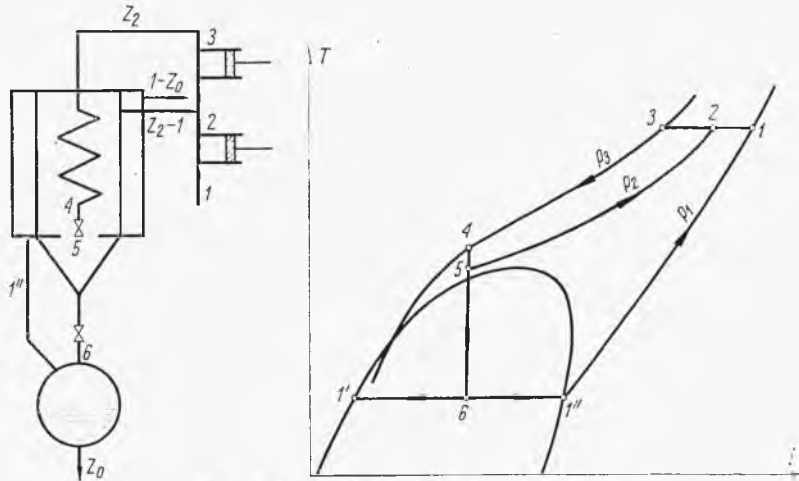
Jeszcze prościej wynika to z równania prawa Gouya-Stodoli [2-373], jeżeli weźmie się pod uwagę, że podczas procesu dławienia zachodzi wzrost entropii tylko przepływającego płynu, a nie otoczenia, gdyż proces jest adiabatyczny. Stąd wartość ΔS tego równania jest równoznaczna z różnicą $S_4 - S_3$.

Znając nieodwracalności ogólne ΔL oraz nieodwracalności zaworu dławiącego ΔL_R , z równania znajdziemy nieodwracalność wymiennika ΔL_w .

2.3.8. Ulepszenia cyklu Lindego

Ulepszenia te polegają na zredukowaniu nieodwracalności procesowych. Nieodwracalności zaworu można zredukować przez zastosowanie cyklu dwustopniowego (rys. 2-53).

Stosuje się tu dwustopniową kompresję i dwustopniową ekspansję w zaworach dławiących. W stopniu pierwszym spręża się gaz do ciśnienia pośredniego p_2 (dla powietrza 100 at). Do tak sprężonego gazu dołącza



Rys. 2-53. Cykl Lindego dwustopniowy

się pewną ilość gazu z wewnętrznego wymiennika ciepła, tak że w stopniu drugim ulega sprężeniu ilość z_2 (licząc na 1 kg gazu surowego). Ta ilość gazu po przejściu przez wewnętrzny wymiennik ciepła rozpręża się od ciśnienia pośredniego p_2 w pierwszym zaworze. Część tego gazu ($z_2 - 1$)

Bilans wymiennika wraz z chłodnicą przedstawia następujące równanie:

$$i_2 = Q_c + (1-z) i_1 + i_1' z' \quad [2-385]$$

Stąd można określić stopień kondensacji z'

$$z' = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_1'} + \frac{Q_c}{i_1 - i_1'} \quad [2-386]$$

Ale pierwszy ułamek według [2-375] to stopień kondensacji zwykłej cyklu. Skąd wynika

$$z' = z + \frac{Q_c}{i_1 - i_1'} \quad [2-387]$$

A więc wydajność (stopień kondensacji) w cyklu z dochładzaniem jest wyższa niż w cyklu zwykłym.

Zużycie pracy w cyklu z dochładzaniem obejmuje pracę kompresora maszyny Lindego L_k oraz maszyny chłodniczej L_c . Na 1 kg otrzymanej cieczy mamy więc

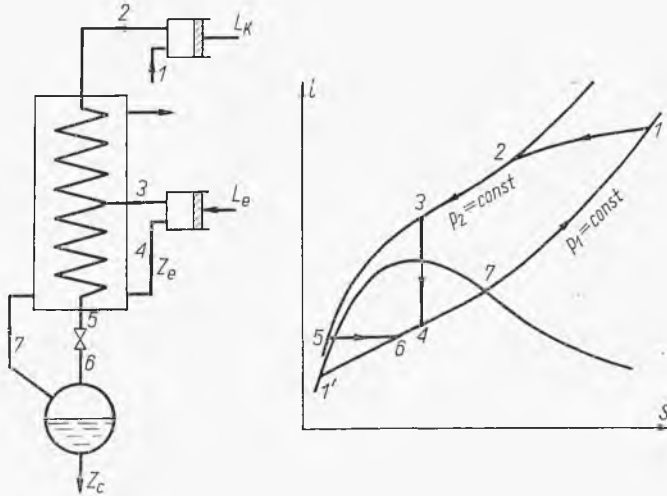
$$L = \frac{L_k}{z'} + \frac{Q_c}{z' \beta} \quad [2-388]$$

gdzie L_k — odnosi się do 1 kg gazu sprężonego, a β — sprawność chłodnicza maszyny dochładzającej, czyli Q_c/L_c .

Uwzględniając wartość z' [2-385] w ostatnim równaniu można wykazać, że zużycie pracy jest ok. 30% niższe niż w maszynie zwykłej (a więc tego rzędu jak w maszynie 2-stopniowej).

2.3.9. Metoda Claud'a

Metoda ta zmniejsza nieodwracalności zaworu redukcyjnego przez ekspansję części gazu w rozprężarce (rys. 2-55) (a więc w sposób niemal odwracalny), dostarczając przez to pracę L_e . Ze względu na trudności



Rys. 2-55. Zasada cyklu Claude'a

techniczne (smarowanie w niskiej temperaturze) nie udaje się rozprężyć w tym silniku całego gazu, ale tylko część i to w temperaturze wyższej od tej, jaka panuje za zaworem redukcyjnym.

Bilans tego procesu (bez sprężarki) przedstawia równanie

$$i_2 = z_c i_1' + (1 - z_c) i_1 + L_c \quad [2-389]$$

Pracę uzyskaną w rozprężarce można przedstawić w postaci iloczynu

$$L_e = z_c (i_3 - i_4) \quad [2-390]$$

gdzie z_c — część gazu, jaka przepływa przez rozprężarkę.

Stąd otrzymujemy stopień kondensacji cyklu Clauda

$$z_c = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_1'} + z_c \left(\frac{i_3 - i_4}{i_1 - i_1'} \right) \quad [2-391]$$

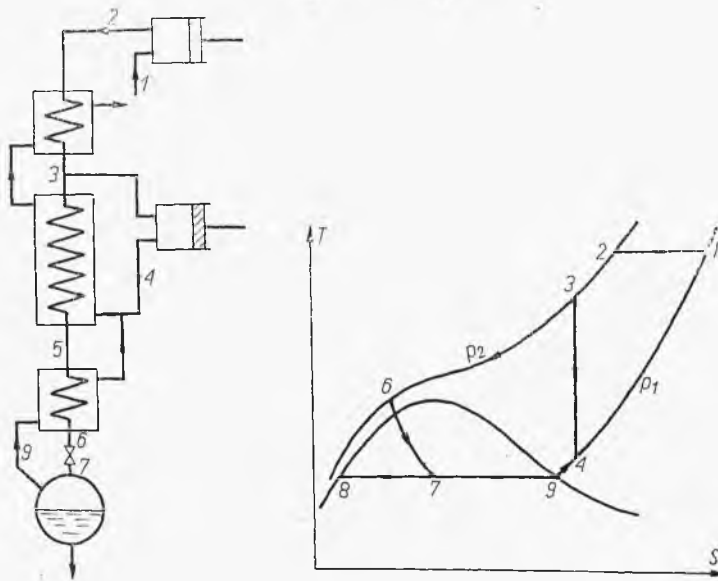
Pierwszy z ułamków to według zależności [2-375] stopień kondensacji w zwykłym cyklu Lindego z , skąd wynika

$$z_c = z + z_e \frac{i_3 - i_4}{i_1 - i_1'} \quad [2-392]$$

A więc stopień kondensacji (wydajność) metody Clauda jest wyższa niż w jednostopniowym cyklu Lindego.

Zużycie pracy w maszynie Clauda można określić następująco:

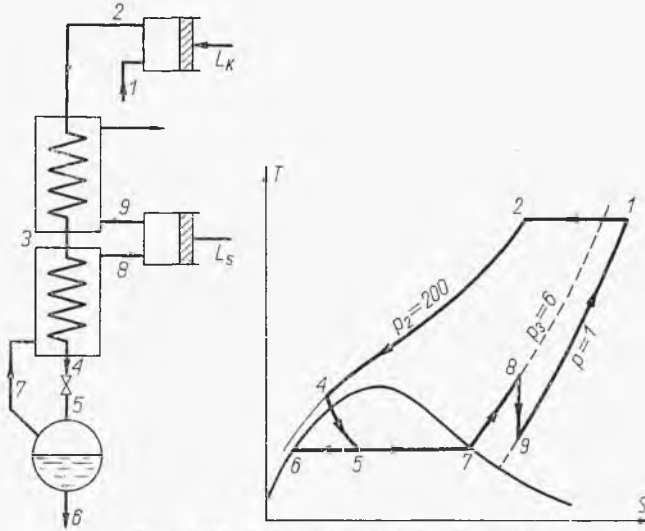
$$L = \frac{L_k}{z_c} - \frac{z_c (i_3 - i_4)}{z_c} \quad [2-393]$$



Rys. 2-56. Schemat cyklu Heylandta

gdzie L_k — praca sprężania 1 kg gazu. Uwzględniając wartość z_c można wykazać, że zużycie pełnej pracy L jest tu tego samego rzędu jak w dwustopniowej maszynie Lindego.

Pewną modyfikacją procesu Clauda jest system Heylandta, gdzie ekspansja w silniku przebiega w rejonie wyższych temperatur. Gaz po ekspansji w rozprężarce wprowadza się tu nie do dolnej części, ale do środkowej części wymiennika, jak to wskazano na rys. 2-56. Unika się



Rys. 2-57. Schemat cyklu Le Rouge'a

przez to trudności technicznych spotykanych przy ekspansji w niższych temperaturach, a osiąga wydajność nieco większą niż w innych cyklach.

Inną modyfikację stanowi proces Le Rouge'a, w którym ekspansja w zaworze dławiącym następuje do ciśnienia ok. 6 ata i pod tym ciśnieniem zbiera się kondensat (rys. 2-57). Opary po przejściu przez część wymiennika ciepła rozprężają się do normalnego ciśnienia w rozprężarce, co pozwala odzyskać część wkładu pracy.

2.3.10. Napelnianie butli skroplonym gazem

Jest to ważny problem techniczny, który najłatwiej wyjaśnić przy pomocy znanego z fizyki wykresu (p, v). Wykres taki, jak wskazano na rys. 2-58, obejmuje zwykle fazę ciekłą i gazową. Linia graniczna OA daje objętość fazy stałej w warunkach topnienia, linia BC — objętość fazy ciekłej krzepnącej (w równowadze z tą fazą stałą), linia BK — objętości cieczy wrzącej v' (w stanie równowagi ze swą parą), a linia KD — objętości właściwe tej pary v'' . Krzywa graniczna ciecz — para ma maksimum w punkcie krytycznym K ($v' = v''$), któremu odpowiada zatem warunek $(\partial p / \partial v)_K = 0$.

Na wykresach tego typu przedstawione są zwykle pęki izoterm. W zakresie dwufazowym ciecz — para (lub ciało stałe — ciecz) mają one przebieg poziomy, pokrywają się z izobarami. Zmiana fazy (parowanie,

Taka przemiana izochoryczna zachodzi właśnie przy napełnianiu butli stalowych skroplonym gazem. Butla taka może być napełniona tylko częściowo, tak że ułamek objętości pary nie może być mniejszy od x_1 . Chodzi o to, by przy przypadkowym ogrzaniu się butli do temperatury t_2 pozostała w niej zawsze faza gazowa. Wówczas ciśnienie osiągnie umiarkowaną wartość p_1 równą prężności tej pary w temperaturze t_2 . Natomiast przy zbyt dużym napełnieniu butli cieczą $x < x_1$ i ogrzaniu jej do t_2 (MR) nastąpi zanik pary. Wobec bardzo stromego przebiegu izoterm w sferze cieczy temperaturze t_2 odpowiada bardzo wysokie ciśnienie p_R , które może przewyższyć wytrzymałość butli i spowodować jej wybuch.

Widoczne jest z wykresu, że jeżeli znane są temperatura otoczenia t_1 oraz maksymalna temperatura t_2 , na jaką może być butla narażona, wówczas wynika stąd maksymalny stopień napełniania butli lub minimalny ułamek objętości parowej w butli x_1 . W rzeczywistości stopień zapełnienia butli cieczą musi być mniejszy od tego granicznego, co też podają opracowane na tej zasadzie normy.

LITERATURA DO ROZDZ. 2

1. *Scott R.B.*: Technika niskich temperatur. WNT. Warszawa 1963.
2. *Stefanowski B.*: Technika bardzo niskich temperatur w zastosowaniu do skraplania gazów. WNT. Warszawa 1964.
3. *Staniszewski B.*: Wymiana ciepła. WNT. Warszawa 1963.
4. *Hobler T.*: Ruch ciepła i wymienniki. WNT. Warszawa 1968.
5. *Bosnjakovic F.*: Technische Thermodynamik. Steinkopf. Dresden 1960.
6. *Jenson V.*: Mathematical Methods in Chemical Engineering. Acad. Press N.Y 1963.
7. *Szargut J.*: Egzergia. WNT. Warszawa 1965.

Rozdział 3

PROCESY PRZEMIAN FAZOWYCH

SYMBOLE DO ROZDZ. 3

a — aktywność
c — ciepło właściwe
d — średnica
f — powierzchnia przekroju otworka
g — przyspieszenie grawitacyjne
i — entalpia
k — współczynnik przenikania ciepła
n — liczba działów
p — prężność pary
q — efekt cieplny, natężenie strumienia cieplnego
r — ciepło parowania
t — temperatura
u — prędkość liniowa
x — ułamek molowy w cieczy
y — ułamek molowy w parze
z — ułamek molowy w surówce

A — oznaczenie roztworu, składnika
B — oznaczenie roztworu, składnika
C — ciepło właściwe, stężenie
D — oznaczenie destylatu
E — oznaczenie „ekstrapary”
F — powierzchnia grzejna
G — ilość destylatu (na 1 kg pary wodnej)
H — wysokość
K — oznaczenie kondensatu, współczynnik równowagi
L — praca techniczna, ilość roztworu w kotle, ciepło molowe parowania
M — oznaczenie mieszaniny, masa, masa cząsteczkowa
N — liczba kryształów, moli
O — oznaczenie odcieku
P — ciśnienie ogólne, oznaczenie pary grzejnej
Q — ciepło
R — oznaczenie roztworu zatężonego, stała gazowa
S — oznaczenie surówki, entropia
T — temperatura czynnika grzejjego, temperatura bezwzględna
V — oznaczenie oparów przy destylacji

W — masa rozpuszczalnika, oznaczenie oparów, masa, oznaczenie cieczy wyczerpanej

X — zawartość składnika rozpuszczonego (ułamek masowy)

Y — zawartość kg rozpuszczalnika na 1 kg składnika rozpuszczonego („soli”)

Z — stopień destylacji (Z_d) lub kondensacji (Z_k)

α — czynnik odparowania, lotność względna

β — czynnik samoodparowania

λ — współczynnik aktywności w roztworze

φ — stopień nasycenia

ε — sprawność chłodziarki absorpcyjnej

Δ — różnica

Σ — suma

Fr — liczba Frouda

3. PROCESY PRZEMIAN FAZOWYCH

3.1. Zateżanie roztworów ciała stałego

3.1.1. Wykresy fazowe i entalpowe dla roztworów

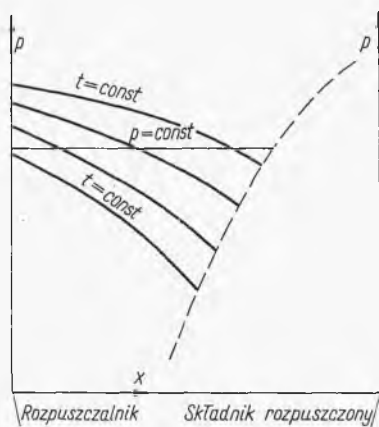
Wobec wpływu całego szeregu parametrów (stężenia, prężności pary, ciepła właściwego, ciepła rozcieńczenia itp.) na przebieg procesu zateżania roztworu nielotnego ciała stałego szczególne znaczenie mieć będą metody graficzne. Stosuje się dwa rodzaje wykresów: fazowe i entalpowe.

Wykresy fazowe można przedstawiać w rozmaitych układach współrzędnych o zmiennych: p — prężność pary nad roztworem, t — temperatura wrzenia, x — zawartość ciała stałego w roztworze (ułamek molowy, stężenie). Prężność pary nad roztworem maleje ze wzrostem jego stężenia. W przypadku niewielkich stężeń obniżenie to w danej temperaturze jest proporcjonalne do ułamka ciała rozpuszczonego (prawo Raoulta). Przy wyższych stężeniach występują odchylenia. Opierając się na danych doświadczalnych prężności pary, można przedstawić pęk izoterm prężności par w zależności od ułamka molowego ciała rozpuszczonego (rys. 3-1). Możliwy jest też inny układ, a mianowicie pęk linii stałego stężenia (rys. 3-2) w zależności od temperatury. Przebieg linii na tych wykresach jest ograniczony stanami roztworu nasyconego (linia przerywana).

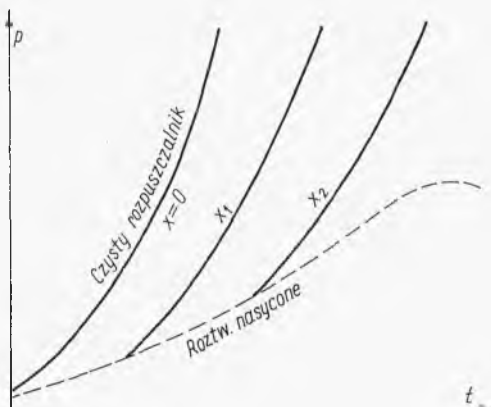
Prowadząc linię stałego ciśnienia ($p = \text{const}$) na wykresie izoterm można określić (z przecięć z tymi izotermami) temperatury wrzenia w zależności od stężenia pod określonym ciśnieniem (na rys. 3-1). Wyniki te można przedstawić na osobnym wykresie (rys. 3-3). Linia AB przedstawia izobarę P_1 . Wykres ten wskazuje, że roztwór o stężeniu x_C — ma temperaturę wrzenia odpowiadającą punktowi C . W stanie równowagi z tym roztworem jest para przegrzana o stanie odpowiadającym punktowi D . Para nasycona pod ciśnieniem P_1 ma temperaturę odpowiadającą

punktowi A (para nad czystym rozpuszczalnikiem $x = 0$). Stąd odcinek DA określa stopień przegrzania pary nad roztworem o stężeniu x_C . Najbardziej przegrzana będzie para nad roztworem nasyconym x_B . Stan tej pary określa punkt E.

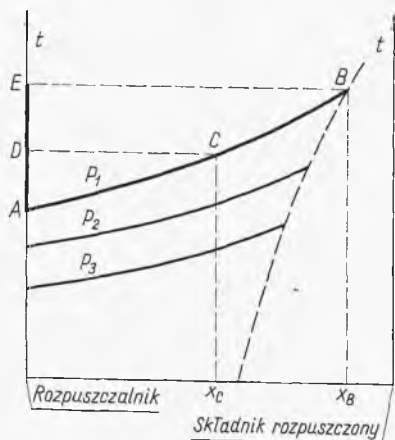
Tak więc układ linii AB i AE określa izobarę równowagi P_1 , przy czym linia AB odnosi się do cieczy (stężenie cieczy w zależności od tem-



Rys. 3-1. Izotermy dla roztworu soli



Rys. 3-2. Prężność pary nad roztworami soli



Rys. 3-3. Izobary dla roztworów soli

peratury wrzenia), a linia AE do pary będącej w równowadze z tą cieczą. Dla innych ciśnień otrzymamy analogiczne krzywe cieczy przedstawiające temperatury wrzenia roztworów w zależności od stężenia pod tymi ciśnieniami.

Wykresy entalpowe są oparte na znajomości danych termodynamicznych, a w szczególności ciepła rozcieńczenia. Przy określaniu entalpii roztworu trzeba zdefiniować stany odniesienia entalpii. Ponieważ interesują nas tylko różnice entalpii (efekty cieplne), stąd stany te można

przyjmować dowolnie, a co więcej inny stan odniesienia można przyjąć dla rozpuszczalnika, a inny dla ciała rozpuszczonego.

Zwykle dla rozpuszczalnika przyjmuje się ten stan przy temp. 0°C, a dla ciała rozpuszczonego stan nieskończonego rozcieńczenia w temperaturze standardowej (20, 18 lub 25°). Chodzi o to, by nie wprowadzać do obliczeń własności fazy stałej.

Wyznaczenie izotermi podstawowej na wykresie stanowi dość zasadniczy problem. Przypuśćmy, że do jednostki masy roztworu (1 kg lub 1 mol), zawierającej ułamki: x — ciała stałego rozpuszczonego oraz x' — rozpuszczalnika, doprowadzamy bardzo dużą ilość: $(W-x')$ rozpuszczalnika, gdzie $W \gg x'$. Po zmieszaniu otrzymamy więc roztwór niemal nieskończenie rozcieńczony zawierający W rozpuszczalnika i x ciała stałego.

Utrzymaniu stałej temperatury w czasie rozcieńczania towarzyszył efekt cieplny Q równy różnicy entalpii układu po zmieszaniu i_m oraz entalpii składników przed zmieszaniami i_s

$$Q = i_m - i_s \quad [3-1]$$

Entalpia roztworu przed zmieszaniami wynosiła i (wartość szukana), rozpuszczalnika zaś wynosiła i_r (na jednostkę masy). Stąd wynika

$$i_s = i + (W-x')i_r \quad [3-2]$$

Po zmieszaniu w roztworze niemal nieskończenie rozcieńczonym wystarczy uwzględnić tylko entalpię rozpuszczalnika, gdyż według założenia entalpia ciała stałego rozpuszczonego jest tu zerowa.

Otrzymamy więc stąd

$$i_m = Wi_r \quad [3-3]$$

Wstawiając te wyrażenia do równania [3-1], otrzymamy

$$Q = Wi_r - [i + (W-x')i_r] = x'i_r - i \quad [3-4]$$

Uwzględniając, że wartość x' jest równa $(1-x)$ oraz oznaczając przez q efekt cieplny na jednostkę masy ciała stałego, czyli Q/x , otrzymamy ostatecznie równanie izotermi podstawowej

$$i = (1-x)i_r - qx \quad [3-5]$$

Literatura termochemiczna podaje wartości q oznaczające ciepło rozcieńczenia roztworu o składzie x_A w stosunku do stanu odpowiadającego składowi x i odniesione do 1 kg ciała rozpuszczonego.

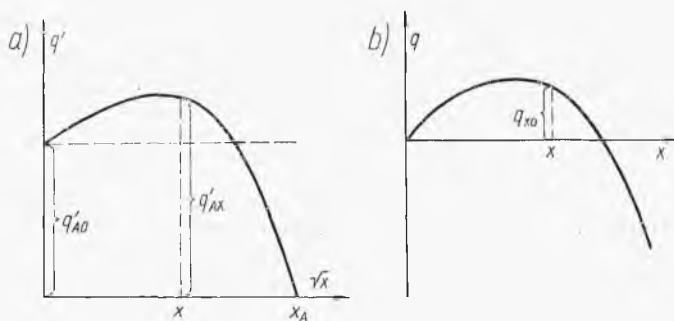
Stąd dla dowolnego x można odczytać q'_{Ax} — czyli ciepło rozcieńczenia roztworu A do stężenia x oraz wyekstrapolowaną wartość q'_{A0} , czyli ciepło nieskończonego rozcieńczenia roztworu A (do $x = 0$).

Różnica tych pozycji to ciepło nieskończonego rozcieńczenia roztworu x

$$q'_{x0} = q'_{A0} - q'_{Ax} \quad [3-6]$$

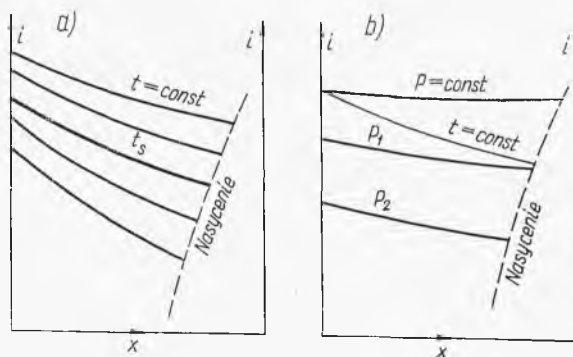
Uwzględniając też zmianę znaku w odniesieniu do rozważań technicznych, gdzie ciepło doprowadzone do układu traktujemy jako dodatnie

(w przeciwieństwie do tabeli termochemicznych), można stąd określić wartość q_{x0} (równe $-q'_{x0}$) i przedstawić je w zależności od x (rys. 3-4). Otrzymany wykres podaje wartości ciepła nieskończonego rozcieńczenia, które możemy wykorzystać w równaniu izotermy podstawowej. Dysponując entalpią rozpuszczalnika i_1 w temperaturze standardowej (np. 20°C)



Rys. 3-4. Ciepło rozcieńczania

względem stanu odniesienia dla rozpuszczalnika (0°C), na zasadzie tego równania $q = f(x)$ możemy wykreślić przebieg izotermy podstawowej (rys. 3-5). Izoterma ta t_s jest ograniczona, co wynika z rozpuszczalności fazy stałej na wykresie fazowym. Zwykle jednak oblicza się tę izotermę



Rys. 3-5. Izotermy na wykresie entalpowym

dla stężeń większych (ekstrapolacja) w celu ułatwienia potem obliczeń innych izoterm.

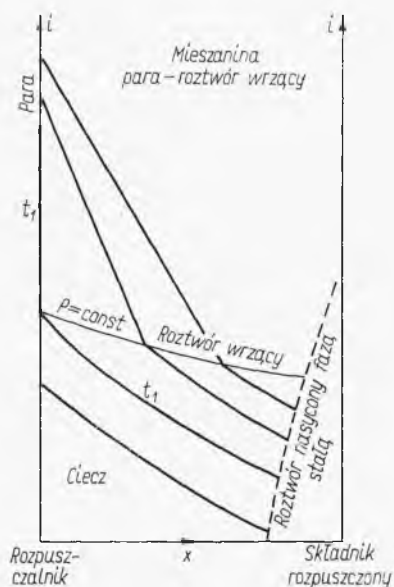
Inne izotermy określa się za pomocą ciepła właściwego roztworu C_x w zależności od stężenia. Dla określonego stężenia różnica współrzędnej izotermy t względem izotermy podstawowej t_s wyrazi się następująco:

$$i - i_s = \int_{t_s}^t C_x dt \approx C_x(t - t_s) \quad [3-7]$$

W przypadku niewielkiej zależności C_x od temperatury można uniknąć całkowania. W ten sposób określamy inne współrzędne tej izotermy (dla innych stężeń). Analogicznie też wykreśla się izotermy dla innych temperatur. Oczywiście podają one entalpie na 1 kg roztworu.

Pole izoterm cieczy jest ograniczone izobarą wrzenia, której przebieg można wyznaczyć na zasadzie wykresu fazowego. Dane zaś entalpii dla pary rozpuszczalnika pozwalają na lewej osi wykresu przedstawić te wartości, a — co więcej — ponieważ entalpia mieszania para — roztwór wrzący musi być addytywna, otrzymamy stąd entalpie proporcjonalne

Rys. 3-6. Izotermy dla roztworu i pary



do stężeń, czyli prostoliniowy przebieg izoterm w sferze dwufazowej (para — roztwór wrzący) — jak to przedstawiono na rys. 3-6. Wykres tego typu odnosi się oczywiście tylko do jednego ciśnienia. Pozwala on przeprowadzić w sposób przejrzysty bilanse materiałowe i cieplne, według dalej omówionych reguł.

3.1.2. Reguły wykresu entalpowego

Bilans materiałowy mieszania A kg roztworu o zawartości składnika rozpuszczonego X_A (ułamek masowy) oraz B kg roztworu o zawartości x_B ma następującą postać:

$$A + B = M \quad [3-8]$$

gdzie M — masa mieszaniny.

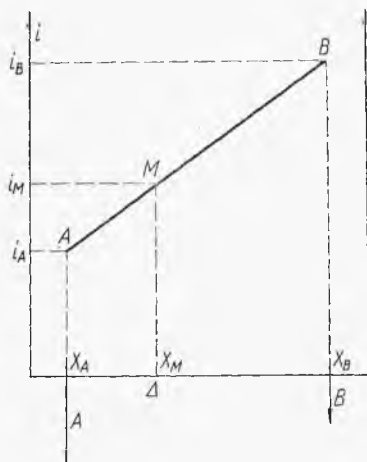
Bilans składnika rozpuszczonego przedstawi się równaniem

$$AX_A + BX_B = MX_M \quad [3-9]$$

gdzie X_M — zawartość składnika rozpuszczonego w powstałej mieszaninie. Eliminując z ostatniego równania M , otrzymujemy po przekształceniu

$$B(X_B - X_M) = A(X_M - X_A) \quad [3-10]$$

Równanie to ma postać równania równowagi dźwigni o ciężarach A i B i ramionach $(X_B - X_M)$ oraz $(X_M - X_A)$, co można przedstawić na wykresie 3-7.



Rys. 3-7. Reguła linii prostej dla mieszania adiabatycznego

Reguła dźwigni aktualna zarówno dla mieszania, jak i rozdziału bardzo ułatwia rachunki bilansu materiałowego.

Bilans cieplny mieszania adiabatycznego przedstawia równanie

$$Ai_A + Bi_B = Mi_M \quad [3-11]$$

Zastępując tu M sumą $(A + B)$, otrzymamy również równanie reguły dźwigni dla entalpii (ale przy mieszaniu tylko adiabatycznym)

$$B(i_B - i_M) = A(i_M - i_A) \quad [3-12]$$

Dzieląc obydwie równania dźwigni (dla składów i entalpii), otrzymamy

$$\frac{i_M - i_A}{X_M - X_A} = \frac{i_B - i_M}{X_B - X_M} \quad [3-13]$$

Jest to równanie linii prostej, które wskazuje, że punkt M na wykresie (X, i) leży na prostej łączącej punkty A i B . Jest to reguła linii prostej dla adiabatycznego mieszania, stanowiąca też ważne ułatwienie obliczeń cieplnych.

W przypadku mieszania nieadiabatycznego, np. przy oddawaniu ciepła, równanie entalpowe ma postać

$$Ai_A + Bi_B = Mi_M + Q \quad [3-14]$$

Gdyby ciepło było doprowadzone, wówczas pozycja Q (dodatnia) figurowałaby po lewej stronie równania.

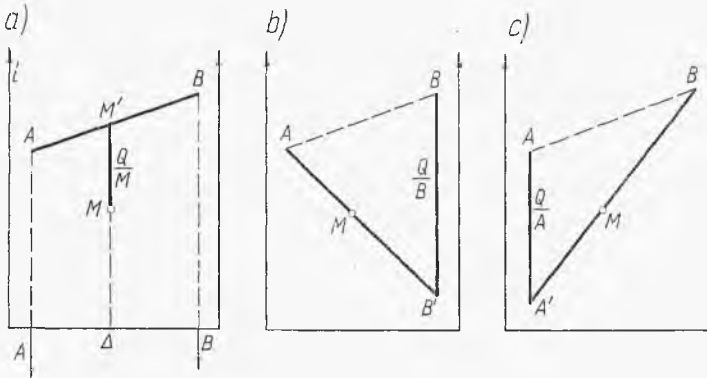
Oznaczmy przez i'_M sumę entalpii i'_M oraz ciepła na 1 kg mieszaniny Q/M

$$i'_M = i_M + \frac{Q}{M} \quad [3-15]$$

Wówczas równanie bilansu cieplnego będzie miało postać

$$Ai + Bi = Mi'_M \quad [3-16]$$

Analogicznie jak dla mieszania adiabatycznego dojdziemy do reguły linii prostej dla punktów A, B, M' (rys. 3-8). A więc od punktu M' zna-



Rys. 3-8. Reguła przeliczania ciepła

lezonego z reguły linii prostej i reguły dźwigni odejmujemy wartość Q/M , znajdując stan M mieszaniny.

Jeżeli jednak wyrażenie ciepła Q połączymy z wyrazem (Bi_B) przez oznaczenie

$$i'_B = i_B - \frac{Q}{B} \quad [3-17]$$

wówczas otrzymamy równanie

$$Ai_A + Bi'_B = Mi'_M \quad [3-18]$$

Stwierdzamy tu aktualność reguły linii prostej dla punktów A, B', M . A więc od punktu B odkładamy „w dół” odcinek (Q/B) , znajdujemy punkt B' . Dalej z reguły linii prostej i reguły dźwigni znajdujemy punkt M (stan mieszaniny) na odcinku AB' (rys. 3-8b).

Wreszcie podstawienie

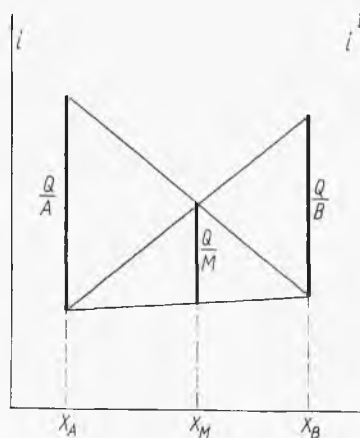
$$i'_A = i_A - \frac{Q}{A} \quad [3-19]$$

prowadzi do równania

$$Ai'_A + Bi_B = Mi'_M \quad [3-20]$$

a więc do reguły linii prostej na odcinku $A'MB$ (rys. 3-8c). Od punktu A można więc odłożyć „w dół” odcinek (Q/A) i z reguły dźwigni i linii prostej określić stan mieszaniny M na odcinku $A'B$.

Rozważania te dają prosty sposób graficzny przeliczania efektu cieplnego towarzyszącego procesowi mieszania (lub rozdzielania) na jednostkę masy składników lub mieszaniny. Jeżeli mamy efekt cieplny na kg składnika A (Q/A), jak wskazano na rys. 3-9, wystarczy odłożyć w dowolnym



Rys. 3-9. Związek między ciepłami przemiany

miejszu dla x_A wartość (Q/A), a dalej według wskazanej konstrukcji łatwo znajdziemy (Q/M) na linii $X_M = \text{const}$ oraz (Q/B) na linii $X_B = \text{const}$. Zależność między wielkościami (Q/A), (Q/B), (Q/M) — ujmuje więc prosta konstrukcja geometryczna (reguła graficzna). Położenie odcinków (Q/A), (Q/B), (Q/M) nie jest w żadnym stopniu związane z wartościami entalpii i_A , i_B , i_M (nie muszą być znane). Reguła ta ma duże znaczenie praktyczne.

3.1.3. Bilans wyparki jednodziałowej

Do wyparki (rys. 3-10) dopływa S kg surówki o zawartości X_S składnika rozpuszczonego. Wyparkę opuszcza R kg roztworu zatężonego do zawartości X_R oraz W kg oparów. Równanie bilansu ogólnego ma tu postać

$$S = R + W \quad [3-21]$$

a bilansu składnika rozpuszczonego

$$SX_S = RX_R \quad [3-22]$$

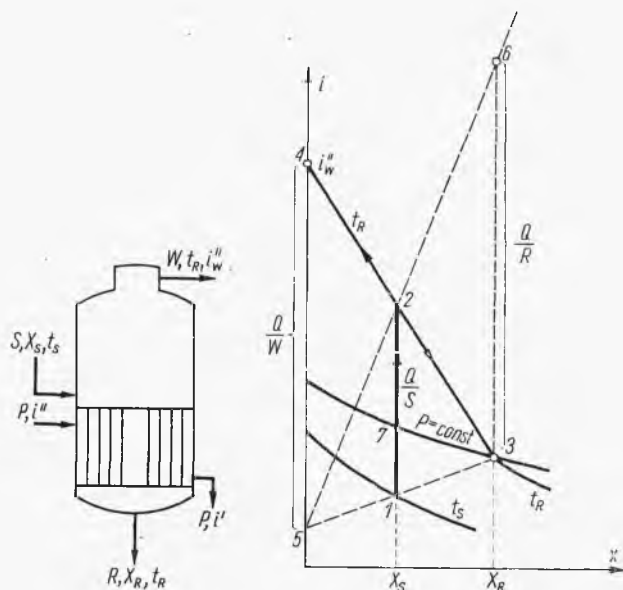
Eliminując z tych równań R , można obliczyć ilość oparów

$$W = S \left(1 - \frac{X_S}{X_R} \right) \quad [3-23]$$

Te ilości oparów są na ogół duże, np. przy zatężeniu $S = 100$ kg roztworu o stężeniu $X_S = 0,05$ do stężenia $X_R = 0,50$ otrzymuje się oparów aż $W = 90$ kg.

Bilans cieplny przedstawia konstrukcja na rys. 3-10. Surówka o składzie X_S i temperaturze t_R jest tak odparowana, że roztwór opuszczający

ma skład X_R i temperaturę t_R . Tę samą temperaturę ma mieszanina cieczy i pary w wyparce, co daje położenie punktu 2. Odcinek (1, 2), oznacza ilość ciepła (Q/S) na 1 kg surówki. Punkt 3 oznacza stan roztworu stężonego, a punkt 4 — oparów. To samo ciepło, ale na 1 kg oparów Q/W , przedstawia

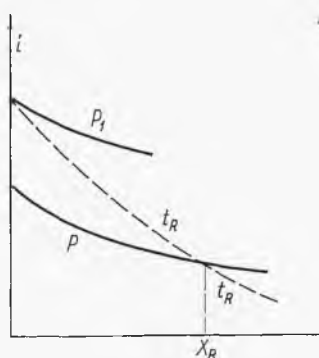


Rys. 3-10. Bilans wyparcki jednodziałowej

według poprzednio podanej reguły odcinek (4, 5), ciepło zaś na 1 kg stężonego roztworu (Q/R) odcinek (3, 6).

Wyparcka jest ogrzewana parą wodną nasyconą. Ciśnienie tej pary musi być wyższe od ciśnienia panującego wewnątrz wyparcki. Kondensat bowiem pary grzejszej musi mieć temperaturę nieco wyższą od temperatury roztworu wrzącego t_R . Przedłużając izotermę t_R w zakresie cieczy aż do $X = 0$ (kondensat), znajdziemy izobarę P_1 przechodzącą przez punkt ($X = 0$) t_R (rys. 3-11). Ciśnienie pary musi być nieco wyższe od tej war-

Rys. 3-11. Określenia spadku ciśnienia w wyparce



tości (dla pokonania oporów konwekcji ciepła). A więc widoczne jest, że w wyparce musi występować różnica ciśnień między parą grzejną i oparami większa niż $(P_1 - P)$.

Ilość zużytej pary grzejnej na 1 kg oparów (P_0/W) może być obliczona przez podzielenie ciepła (Q/W) z wykresu przez ciepło kondensacji pary grzejnej lub $(i'' - i')$

$$\frac{P_0}{W} = \frac{Q/W}{i'' - i'} \quad [3-24]$$

gdzie iloczyn $P(i'' - i')$ oznacza też ilość ciepła doprowadzonego Q .

Jeżeliby surówka była podgrzana przed wejściem do wyparki do temperatury t_R , wówczas ilość ciepła (Q/W) będzie bliska ciepłu kondensacji pary grzejnej $(i'' - i')$, skąd wynika, że $(P_0/W \approx 1)$, czyli że na 1 kg oparów przypada 1 kg pary grzejnej.

Wyparka może pracować w sposób ciągły lub okresowy. Przy sposobie ciągłym w komorze znajduje się roztwór o stężeniu wysokim: X_R , stąd o znacznej lepkości — a więc o względnie niskim współczynniku wnikania ciepła przez konwekcję α , co powoduje umiarkowaną intensywność parowania. Natomiast przy odparowaniu okresowym lub półokresowym (ze stałym dopływem surówki), stężenie cieczy w komorze wyparki stopniowo wzrasta od X_S do X_R , a więc średni współczynnik konwekcji jest wyższy niż w procesie ciągłym. Również temperatura wrzenia w komorze stopniowo wzrasta od t_S do t_R , a więc różnica średnia temperatur Δt pary grzejnej (stała) i cieczy w wyparce jest wyższa niż w procesie ciągłym. Stąd natężenie przepływu ciepła ($\alpha \Delta t$) a więc i średnia intensywność zateżnienia będzie większa w procesie okresowym.

Obliczanie powierzchni grzejnej w wyparce ciągłej jest stosunkowo proste i opiera się na równaniu

$$q = k(T - t_R)F \quad [3-25]$$

gdzie T — temperatura pary grzejnej, t_R — roztworu stężonego (zapełniającego również aparat), a k — współczynnik ogólny przenikania ciepła (wartość stała dla tego procesu ciągłego). Ciepło q może być określone z wykresu przez odczytanie wartości Q/S przy znanym natężeniu przepływu surówki S na godzinę.

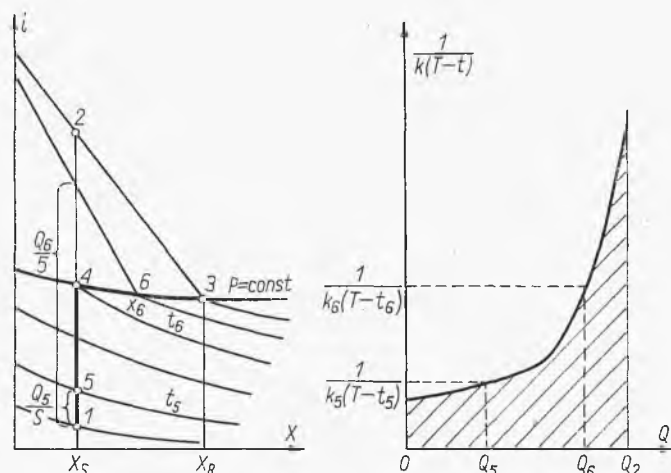
W przypadku procesu okresowego aktualne jest równanie różniczkowe

$$dQ = k(T - t)F dt \quad [3-26]$$

gdzie t — temperatura cieczy w wyparce w danej chwili. Współczynnik przenikania ciepła k jest zmienny w czasie, gdyż zmienia się temperatura i stężenie roztworu, a więc i jego lepkość. Czas trwania procesu okresowego znajdziemy stąd następująco:

$$\tau = \frac{1}{F} \int_0^Q \frac{dQ}{k(T - t)} \quad [3-27]$$

Występują tu dwa etapy procesu. Etap pierwszy to zagrzewanie surówki, któremu odpowiada odcinek (1, 4) na rys. 3-12. Dla kilku stanów pośrednich między punktami 1 i 4, np. dla stanu 5, można odczytać zarówno ciepło Q_5 , jak i temperaturę t_5 . Dysponując wartościami współczynników



Rys. 3-12. Metoda obliczania wyparki okresowej

przenikania ciepła dla roztworu o składzie x_5 , możemy określić wartość k_5 odpowiadającą tej temperaturze. Analogicznie można znaleźć szereg wartości (k, t, Q) dla wielu innych momentów pierwszego etapu procesu, tj. podgrzewania.

Drugiemu etapowi procesu, tj. wrzeniu izobarycznemu, odpowiada odcinek (4, 3) na izobarze. Również i tu dla dowolnego stanu pośredniego, np. wyrażonego punktem 6, można odczytać z wykresu entalpowego zarówno ciepło Q_6 , jak też temperaturę t_6 i skład X_6 . Dysponując danymi współczynników przenikania ciepła, znajdziemy też wartość k_6 odpowiadającą roztworowi o składzie X_6 wrzemu w temperaturze t_6 . Analogicznie dla innych stanów wrzenia izobarycznego można określać szereg wartości (k, t, Q) , charakteryzujących każdy z tych stanów.

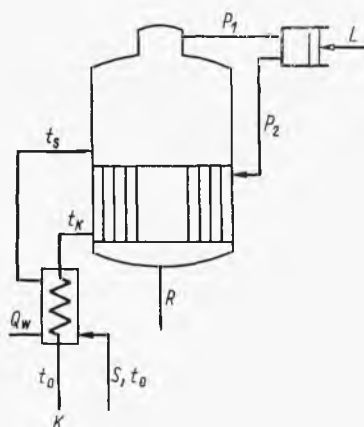
Jeżeli teraz znamy temperaturę pary grzejnej T , wówczas można określić szereg numerycznych wartości funkcji

$$\frac{1}{k(T-t)} = f(Q) \quad [3-28]$$

Wartości te można przedstawić na wykresie (rys. 3-12). Pole pod otrzymaną krzywą w zakresie od 0 do Q_2 stosownie do równania [3-27] daje nam wartość całki. Stąd, jeżeli jest powierzchnia grzejna aparatu, można z tego równania określić czas procesu okresowego lub też, odwrotnie, można obliczyć powierzchnię grzejną dla założonego czasu.

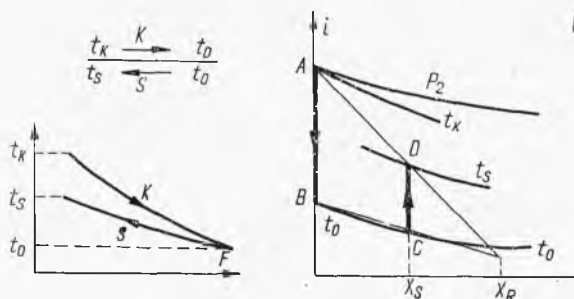
3.1.4. Bilans wyparki mechanicznej

Wyparka mechaniczna jest ogrzewana własnymi oparami po adiabatycznym ich sprężeniu od p_1 do p_2 w celu podwyższenia ich temperatury (rys. 3-13). Zwykle wyparka taka posiada wymiennik ciepła, gdzie kosztem ciepła kondensatu K zostaje podgrzany roztwór surowy S .



Rys. 3-13. Schemat wyparki mechanicznej

Ponieważ ilość kondensatu K jest mniejsza od ilości surowki, więc spadek temperatury kondensatu musi być większy niż wzrost temperatury surowki (rys. 3-14). W przypadku dużej powierzchni wymiennika i dobrych warunków konwekcji można dojść do wyrównania temperatur na „zim-



Rys. 3-14. Bilanse wyparki mechanicznej

nym” końcu wymiennika t_0 . W końcu „gorącym” jest temperatura kondensatu $t_K > t_S$ (t_S — temperatura gorącej surowki). W wymienniku przebiega więc proces typowo nieodwracalny (przepływ ciepła przy skończonej różnicy temperatur).

Temperatura surowki gorącej t_S może być znaleziona graficznie (rys. 3-14). Znając ciśnienie p_2 (po kompresji) można znaleźć temperaturę t_K kondensatu (izoterma przechodząca przez punkt A o współrzędnych

($X = 0, p_2$). Odcinek AB oznacza ciepło oddane w wymienniku przez 1 kg kondensatu podczas jego ochłodzenia do temperatury t_0 (Q_W/K). Ponieważ w wyparce zachodzi rozkład

$$S = K + R \quad [3-29]$$

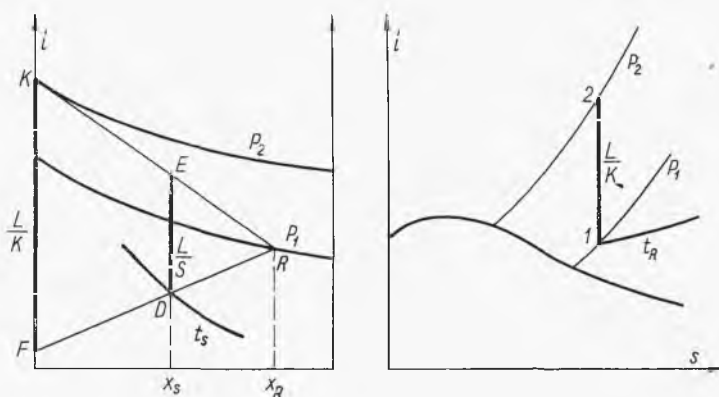
surówki S o składzie X_S na roztwór stężony R ciała stałego („soli”) X_R oraz kondensat K , więc aktualna jest poprzednio poznana reguła wykresu entalpowego. Odcinek CD oznacza więc to samo ciepło wymiennika na 1 kg roztworu surowego. Stąd izoterma przechodząca przez punkt D daje temperaturę zagranego roztworu przed jego wejściem do wyparki.

Zużycie pracy w wyparce może być znalezione z bilansu cieplnego (bez wymiennika)

$$Si_S + L = Ki_K + Ri_R \quad [3-30]$$

gdzie i_S — entalpia surówki wchodzącej do wyparki, i_K — entalpia kondensatu opuszczającego komorę wyparki, i_R — entalpia zatężonego roztworu, a L — zużycie pracy w kompresorze.

Bilans ten można rozwiązać graficznie. Entalpię i_K oznacza punkt K na izobarze p_2 ($X = 0$) na rys. 3-15. Entalpię i_R oznacza zaś punkt R na

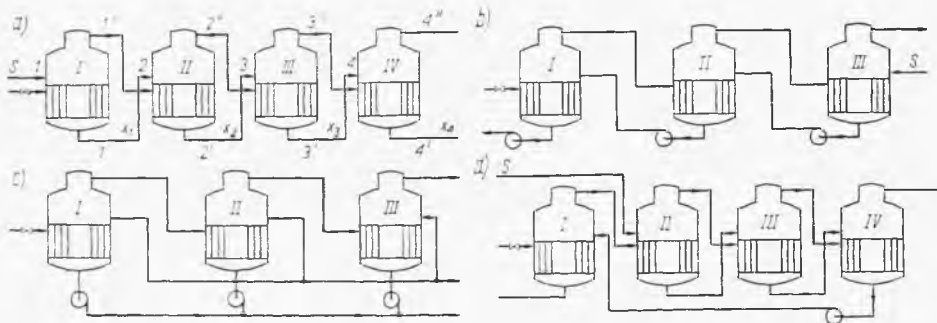


Rys. 3-15. Sprawdzenie obliczenia wyparki mechanicznej

izobarze $p_1(X_R)$. Stąd według poznanych reguł graficznych wykresu entalpowego odcinek DE będzie oznaczał doprowadzoną energię sprężania na 1 kg surówki (L/S), natomiast odcinek KF — pracę na 1 kg kondensatu (L/K) lub na 1 kg oparów sprężonych (rys. 3-15). To samo zużycie pracy (L/K) musi być równe odcinkowi (1, 2) na wykresie (i, S) dla pary wodnej, jeżeli opary o ciśnieniu p_1 i temperaturze t_R zostają adiabatycznie ($S = \text{const}$) sprężone do ciśnienia p_2 (praca jest równa zmianie entalpii w procesie adiabatycznym). Porównanie to stanowi kryterium sprawdzające przyjęte ciśnienie p_2 .

3.1.5. Wyparowanie wielostopniowe

Koncepcja polega na przeprowadzeniu zateżenia w kilku szeregowo połączonych wyparkach, z których pierwsza jest ogrzewana parą grzejącą (kotłową lub odlotową z turbiny), każdy zaś następny dział jest ogrzewany oparami z działu poprzedniego. Przez to osiąga się kilkakrotne zmniejszenie



Rys. 3-16. Wyparki wielostopniowe

zenie zużycia pary grzejącej w porównaniu z tym samym zateżeniem w wyparce jednodziałowej.

Najczęściej stosuje się baterię współprądową (rys. 3-16a). Ponieważ, jak poprzednio wyjaśniono, ciśnienie pary grzejącej dany dział musi być wyższe od ciśnienia oparów, stąd występuje spadek ciśnienia w całej baterii. Pod wpływem tych różnic ciśnienia następuje samoczynny przepływ roztworu. W ostatnim dziale ciśnienie może być niskie (próżnia). Wtedy skraplacz kondensujący pod działaniem zimnej wody (przeponowo lub bezprzeponowo) musi być podłączony do pompy próżniowej. Wadą tego układu jest to, że roztwór w miarę zateżenia przechodzi do działów o coraz to niższym ciśnieniu. Maleje stąd temperatura wrzenia, a wzrasta lepkość. W ostatnim dziale współczynniki kondensacji są względnie niskie, co wymaga odpowiedniego zwiększenia powierzchni grzejącej, o ile chcemy utrzymać wydajność odparowania współmierną we wszystkich działach.

Wady tej nie posiada układ przeciwpłomowy (rys. 3-16b), gdzie do działu ostatniego o najniższym ciśnieniu wchodzi roztwór surowy. Wskutek niskiego stężenia lepkość jest tu mała, co daje dobry współczynnik konwekcji. Natomiast w dziale I roztwór jest ostatecznie zateżony, ale wskutek wysokiej temperatury tego działu lepkość pozostaje niewysoka, a więc dobra jest też konwekcja. Wadą tego układu jest jednak konieczność pompowania roztworu z działu do działu (przepływ w kierunku rosnącego ciśnienia).

Niekiedy stosuje się też system równoległego zasilania każdego działu (rys. 3-16c), względnie stosuje się system mieszany (rys. 3-16d) łączący w sobie zalety baterii współprądowej i przeciwpłomowej.

Zjawiskiem charakterystycznym są straty temperatury w wyparce. Para powstająca z roztworu wrzącego w temperaturze t_1 (rys. 3-17) jest parą przegrzaną. W przewodach prowadzących ją do komory skraplacza traci ona niewielkie na ogół ciepło przegrzania i przechodzi w stan pary nasyconej w temperaturze t' . W skraplaczu pracującym z czynnikiem chłodzącym o temperaturze t_k , różnica temperatur Δt warunkująca konwekcję jest równa $(t' - t_k)$. Jest to użytkowa różnica temperatur w przeciwieństwie do $(t_1 - t'_1)$ straty temperaturowej. Zjawisko strat temperaturowych ogranicza liczbę działów wyparki wielodziałowej. Ustalone są temperatury; pary grzejnej nasyconej t_0 oraz czynnika chłodzącego w kondensatorze t_k . Ogólna różnica temperatur $(t_0 - t_k)$ rozkłada się na kolejne działy. Temperatury w każdym z działów ustalają się samoczynnie

$$t_0 - t_k = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 \dots \quad [3-31]$$

gdzie $\Delta t_1, \Delta t_2 \dots$ — to spadki temperaturowe przypadające na każdy dział (różnica temperatur wrzenia w sąsiednich działach). Gdyby nie było strat temperaturowych, wówczas te różnice Δt decydowałyby o konwekcji. W przybliżeniu bowiem ilość ciepła przenikająca w każdym z działów (jednakowa) wyrażałaby się równaniem

$$q_n = k_1 \Delta t_1 F_1 = k_2 \Delta t_2 F_2 = k_3 \Delta t_3 F_3 = \dots \quad [3-32]$$

Ze zwiększeniem liczby działów n ilość ciepła q_n jest w przybliżeniu n razy mniejsza od ciepła potrzebnego w wyparce jednostopniowej q_1

$$q_n = \frac{q_1}{n} \quad [3-33]$$

W tym samym też stosunku maleć będzie Δt w każdym z działów (jeżeli przyjmiemy jednakowe współczynniki konwekcji)

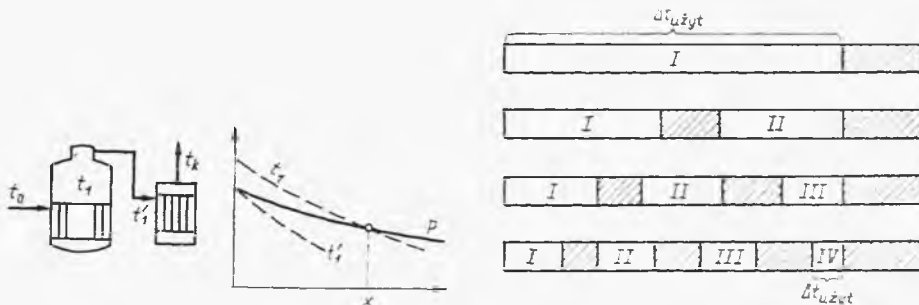
$$\Delta t = \frac{t_0 - t_k}{n} \quad [3-34]$$

Stąd wynika, że powierzchnia F w każdym z działów pozostanie w przybliżeniu stała, gdyż

$$q_n = \frac{q_1}{n} = \frac{k(t_0 - t_k)}{n} \quad [3-35]$$

a stąd suma powierzchni $\Sigma F = nF$.

Jeżeli jednak uwzględnimy straty temperaturowe (rys. 3-17), wówczas



Rys. 3-17. Straty temperaturowe w wyparce

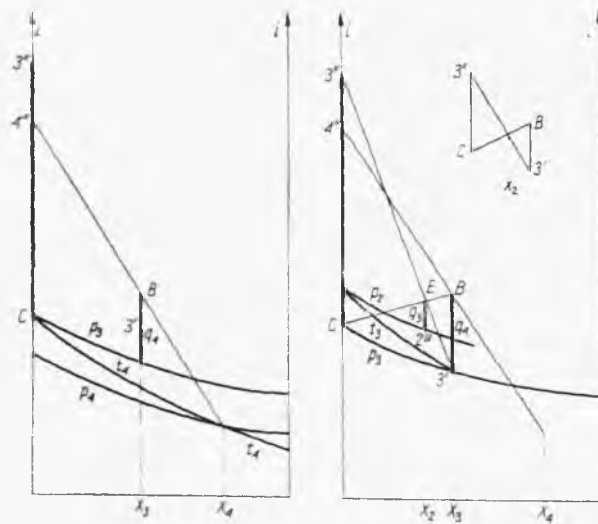
widoczne jest, że ze wzrostem liczby działów użytkowa różnica temperatur maleje znacznie szybciej od liczby działów, a nawet przy pewnej maksymalnej ich liczbie może spaść do zera. Oznacza to konieczność wzrostu powierzchni grzejnych każdego działu (zwłaszcza ostatniego), a stąd bardzo szybki wzrost kosztów inwestycyjnych ze zwiększeniem liczby działów.

Znaną metodą obliczania sumy kosztów inwestycyjnych K_i oraz produkcyjnych K_p (głównie ciepła zużytego w pierwszym dziale) można określić optymalną liczbę działów n_0 (zwykle $n_0 = 3 \div 5$).

3.1.6. Metoda graficzna obliczania wyparki wielodziałowej

Obliczanie wyparki wielodziałowej pozwala przeprowadzić analizę termodynamiczną pracy wyparki wielodziałowej przy pomocy wykresu entalpowego (2). W wyparce wielodziałowej (rys. 3-16a) występują różnice ciśnień między oparami grzejącymi każdy z działów i oparami w nim powstającymi, co było uprzednio omawiane ($p_1 > p_2 > p_3 > p_4$). Roztwory opuszczające każdy z działów tracą ciśnienie w przewodach (efekt dławiący), a więc można przyjąć stałość entalpii ($i'_1 = i_2, i'_2 = i_3, i'_3 = i_4$). Metoda polega na założeniu składu roztworu w dziale przedostatnim (X_3 — ułamek masowy składnika rozpuszczonego).

Znane jest ciśnienie p_4 i skład roztworu X_4 opuszczającego ostatni dział. Według znanej metody określamy ciśnienie w dziale trzecim (założenie



Rys. 3-18. Metoda graficzna obliczania wyparki

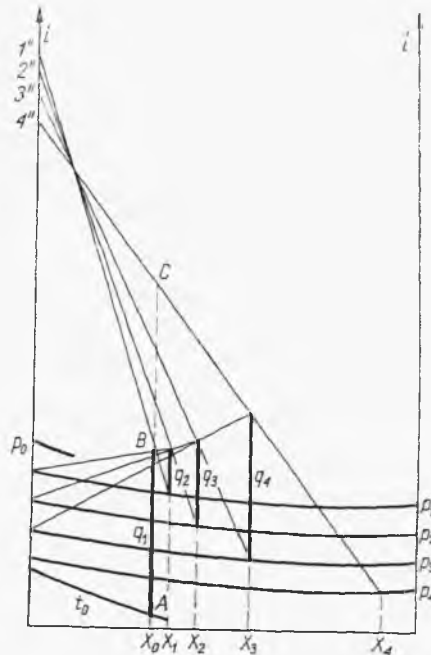
o bardzo dobrej konwekcji ciepła), a następnie znajdujemy ciepło q_4 równe odcinkowi ($3', B$), aby z roztworu wrzącego X_3 otrzymać opary $4''$ i roztwór X_4 w dziale czwartym (rys. 3-18). Odcinek ($3', B$) oznacza ciepło q_4 na 1 kg roztworu $3'$. To samo ciepło na 1 kg oparów kondensujących się w dziale czwartym $3'$, a pochodzących z działu trzeciego, oznacza odcinek

($3''$, C), gdzie $3''$ — entalpia tych oparów grzejnych, a C — entalpia powstałego z nich kondensatu.

Zwróćmy jednak uwagę, że w dziale trzecim ma miejsce rozkład roztworu zasilającego o składzie X_2 na roztwór zatężony (X_3) oraz opary. Jeżeli teraz odcinki (B, $3'$) oraz ($3''$, C) oznaczają to samo ciepło liczone na 1 kg każdego z tych produktów rozkładu, wówczas na zasadzie poznanych reguł wykresu entalpowego można wnioskować, że przecięcie linii CB oraz ($3'$, $3''$) da skład roztworu o składzie X_2 . Dalej według znanego sposobu znajdujemy ciśnienie w dziale drugim p_2 , a stąd ciepło q_3 odpowiadające odcinkowi ($D'2'$), gdyż w dziale trzecim roztwór o stanie $2'$ ulega rozkładowi na opary $3''$ oraz roztwór $3'$ (rys. 3-18).

Analogicznie określamy dla działów drugiego i pierwszego wartości ciepła q_2 i q_1 , przy czym q_1 zależy od temperatury t_0 roztworu surowego,

Rys. 3-19. Bilans graficzny wyparki wielodziałowej



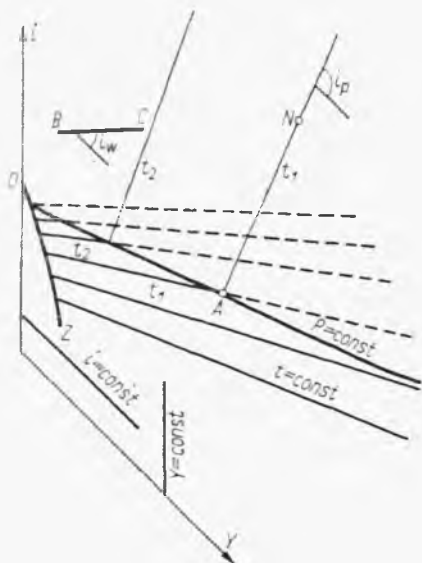
doprowadzanego do baterii (rys. 3-19). Podobnie też znajdujemy ciśnienie p_1 , oraz stężenie X_1 i X_0 . Jeżeli X_0 jest zgodne z aktualnym składem roztworu surowego, wówczas założona wartość X_3 w dziale przedostatnim była prawidłowa. W razie różnicy należy przyjąć inną wartość X_3 i obliczenie powtórzyć (metoda prób i błędów).

Metoda ta pozwala określić efekty cieplne, w każdym z działów (na 1 kg odpowiedniego roztworu zasilającego dany dział) a zwłaszcza zużycie ciepła w dziale pierwszym decydujące o ekonomice procesu (AB). Możliwe jest też porównanie tego ciepła z jego zużyciem w wyparce jednodziałowej, czemu odpowiada odcinek AC (rys. 3-19).

Dalszym etapem zagadnienia jest obliczenie powierzchni grzejnych w oparciu o znane współczynniki konwekcji, zależne od stężenia roztworu i ciśnienia w każdym dziale. Wymaga to uwzględnienia występujących jednak różnic Δt temperatur pary grzejnej i cieczy wrzącej w każdym dziale, co oznacza pewne przesunięcie (korektę) położenia izobar. Stąd również wynika odpowiednie ciśnienie p_0 pary grzejnej działu pierwszego. Stanowi to zatem dalsze rozwinięcie zagadnienia.

3.1.7. Zażęzanie wielostopniowe na wykresie (i, Y)

Można zastosować wykres typu (i, Y) — analogiczny do suszarniczego, gdzie i oznacza entalpię $(1+Y)$ kg roztworu, zawierającego 1 kg składnika rozpuszczonego lub „soli” oraz Y kg rozpuszczalnika. Dla wygody sto-



Rys. 3-20. Wykres ukośnokątny i, Y dla roztworów

suje się wykres ukośnokątny, linie stałej entalpii są też tak nachylone, jak jedna z osi współrzędnych (rys. 3-20).

Entalpia $(1+Y)$ kg roztworu przedstawia równanie

$$i = i_s + Y i_w + q(1+Y) \quad [3-36]$$

gdzie i_s — entalpia 1 kg „soli”, i_w — 1 kg rozpuszczalnika, a q — ciepło rozpuszczania soli na 1 kg roztworu w tych samych temperaturach. Dysponując takimi danymi można przedstawić pęk izoterm cieczy na wykresie, ograniczonych z jednej strony rozpuszczalnością soli (linią OZ). Na zasadzie danych wykresu fazowego można też skonstruować przebieg izobary, która zawsze dąży asymptotycznie do jednej z izoterm (temperatura wrzenia czystego rozpuszczalnika).

Jeżeli teraz do roztworu o stanie A, tj. o temperaturze wrzenia pod

danym ciśnieniem P , dodamy parę o tej samej temperaturze, wówczas entalpia powstałej mieszaniny wyrazi się następująco:

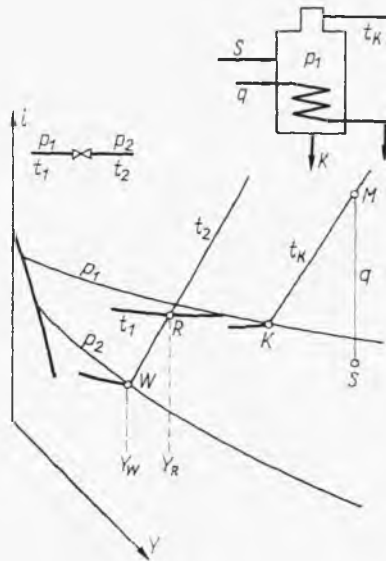
$$i_N = i_A + (Y_N - Y_A) i_p \quad [3-37]$$

gdzie $(Y_N - Y_A)$ — ilość dodanej pary (na 1 kg soli), a i_p — entalpia dodanej pary. Widoczne jest, że izotermie takiego mieszania (przy zmiennej ilości Y_N), musi odpowiadać linia prosta o nachyleniu równym entalpii pary i_p . W ten sposób otrzymamy przebieg izoterm w zakresie pary wilgotnej. Rozumowanie to można rozszerzyć na ogólną regułę mieszania. Jeżeli np. do mieszaniny w stanie B dodamy $(Y_C - Y_B)$ rozpuszczalnika o entalpii i_w (ciekłego lub parowego), wówczas mieszanie ilustruje odcinek BC o nachyleniu równym entalpii i_w dodawanej fazy.

Na wykresie takim można zilustrować też przemianę dławienia w zakresie dwóch ciśnień p_1 i p_2 (rys. 3-21).

Jeżeli punkt R ilustruje stan ciekłego roztworu przed dławieniem (ciśnienie p_1 , temperatura t_1), wówczas po izoentalpowym procesie dławienia

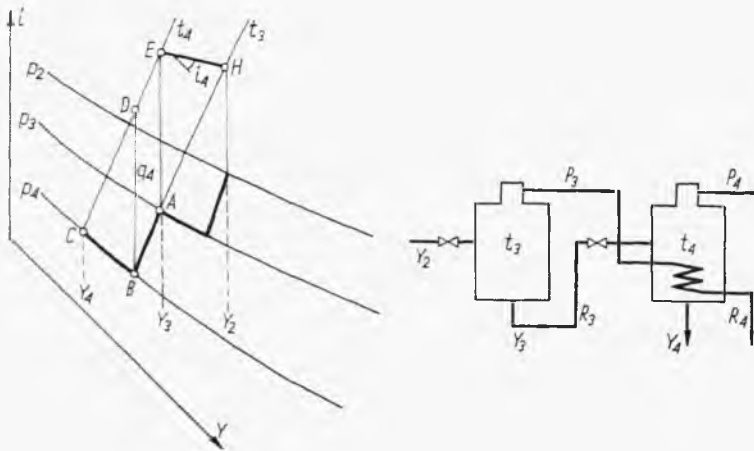
Rys. 3-21. Przemiany na wykresie ukośnokątnym i, Y



stan po zdławieniu będzie ilustrował ten sam punkt R , z tym jednak, że odnosi się on do izobary p_2 . A więc obecnie aktualna jest izobara t_2 , a ponadto widoczne jest, że nastąpiło tu samooparowanie ilości $(Y_R - Y_W)$ rozpuszczalnika.

Również na tym wykresie można zilustrować odparowanie w wyparce jednostopniowej. Roztwór surowy S (t_s, Y_s) zagrzewa się i wrze w wyparce pod ciśnieniem p_1 , dając roztwór stężony o składzie Y_K . Z położenia punktu K na izobarze, wynika przebieg izotermy t_K , a także położenie punktu M oznaczającego stan mieszaniny produktów (opary i roztwór za-tężony) opuszczających wyparkę. Stąd odcinek MS oznacza ciepło q , które trzeba było doprowadzić do wyparki w przeliczeniu na 1 kg soli.

W odniesieniu do wyparki wielodziałowej weźmy pod uwagę dwa ostatnie działy (rys. 3-22). Ciecz o składzie Y_3 wrząca pod ciśnieniem p_3 , określona punktem A , ulega dławieniu do ciśnienia p_4 (linia AB), a następnie odparowaniu do stężenia Y_4 (punkt C). Odcinek BD (do izotermy pary wilgotnej t_4) będzie tu oznaczał ciepło q_4 przeniesione przez powierzchnię grzejącą w dziale czwartym. Jednakże musi być też zachowana następująca zgodność bilansowa. Punkt E na izotermy t_1 dla stężenia Y_3 oznacza sumę oparów grzejszych P_4 z działu trzeciego i roztworu R_4 opuszczającego ten dział. Te dwa strumienie powstały bowiem z rozdzielenia roztwo-



Rys. 3-22. Analiza pracy wyparki na wykresie i, Y

ru o składzie Y_3 , doprowadzonego do tego działu. Jeżeli teraz do tych strumieni dodamy jeszcze kondensat K o entalpii i_4 , odpowiadającej temperaturze równej co najmniej t_4 , wówczas otrzymamy rozchód entalpowy z działu czwartego. Stosownie do reguł mieszania entalpię rozchodu oznacza punkt H (na izotermy t_3), gdzie odcinek EH ma nachylenie równe i_4 entalpii kondensatu, a w przybliżeniu równe temperaturze t_n . Stąd w przybliżeniu odcinek EH jest też równoległy do izotermy t_n w sferze cieczy. Równość bilansowa oznacza tu, że punkt H musi oznaczać stan sumy oparów i roztworu zasilających dział czwarty, i posiadających właśnie temperaturę t_3 . Ponieważ obydwa te strumienie powstały z rozkładu roztworu zasilającego dział trzeci (o składzie x_2), stąd punkt H wyznacza nam też skład x_2 tego roztworu.

Na zasadzie tej analizy można przeprowadzić konstrukcję graficzną wyparki wielodziałowej (rys. 3-23). Po dokonaniu rozdzielenia temperatur na kolejne działy (o czym będzie mowa w rozdz. 3.1.10) wynikają panujące w nich ciśnienia. Znamy składy: Y_0 — roztworu surowego oraz Y_4 — roztworu stężonego opuszczającego dział ostatni (czwarty w tym przykładzie). Zakładamy orientacyjnie stężenie Y_3 roztworu opuszczającego dział przed-

W dopływająca do danego działu jest mniejsza od ilości pary W opuszczającej dział poprzedni (rys. 3-25)

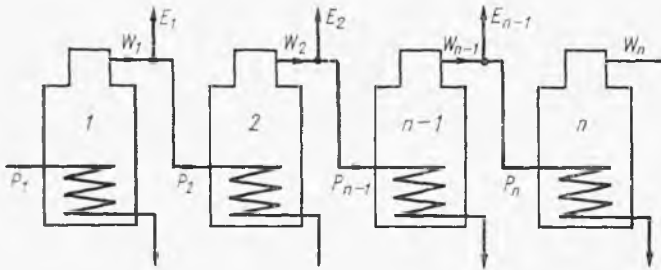
$$W' = W - E \quad [3-38]$$

gdzie E — ilość pary odprowadzonej na bok.

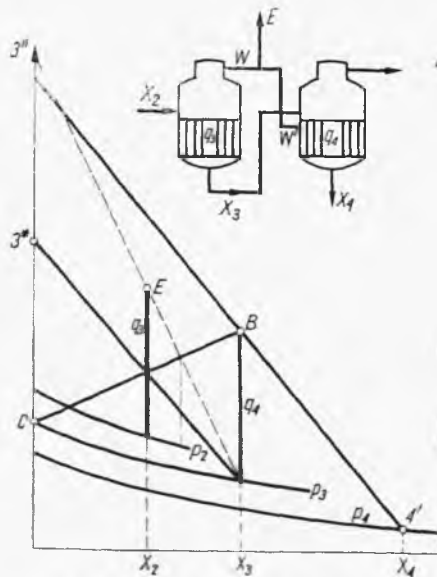
Ciepło w działu czwartym przypadające obecnie na 1 kg pary opuszczającej dział trzeci nie równa się ciepłu kondensacji pary z działu trzeciego ($3''C$), lecz jest mniejsze. Wyraża się odcinkiem (3^*C), przy czym

$$3^*C = \frac{q_4}{W' + E} = (3''C) \frac{W'}{W' + E} \quad [3-39]$$

Oznacza to modyfikację sposobu określania stężenia X_2 , (przecięcie odcinka CB oraz 3^*C , a nie $3''C$). Ciepło q_3 wyraża się odcinkiem między



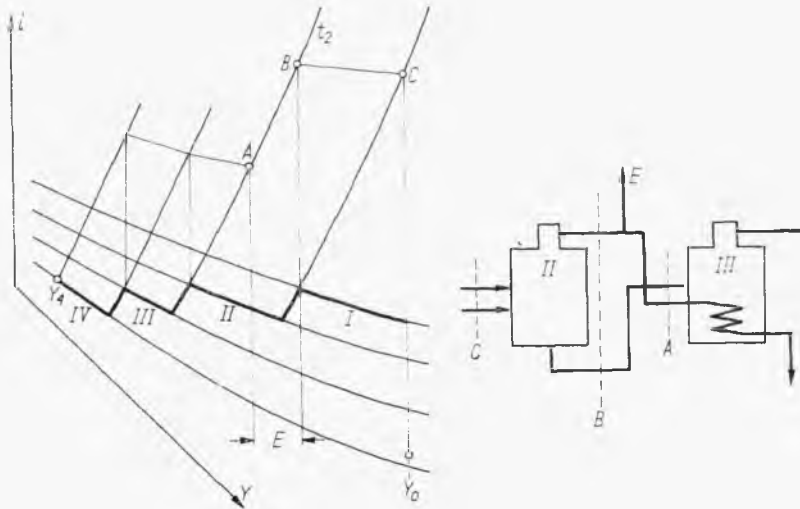
Rys. 3-24. Schemat wyparki z odbiorem „ekstrapary”



Rys. 3-25. Boczny odbiór pary

izobarą p_2 , oraz izotermą ($3''$) dla tego znalezionej stężenia X_2 . Analogicznie określa się działły inne przy pobieraniu bocznym pary.

Również zagadnienie to można rozwiązać przy pomocy wykresu ukośnego (i, Y) (rys. 3-26). Przy odbiorze ekstrakary z działu drugiego punktu A oznacza sumę strumieni pary grzejjnej i roztworu, dopływających do działu trzeciego (o temperaturze t_2 — działu drugiego). Dodając do tego



Rys. 3-26. Obliczanie wyparki z odbiorem „ekstrapary” na wykresie i, Y

strumień ekstrakary E też o temperaturze t_2 , uzyskuje się punkt B , oznaczający sumę strumieni oparów i roztworu, opuszczających dział drugi. Oczywiście ilość ekstrakary E jest równa różnicy $(Y_B - Y_A)$. Łatwo zmodyfikować dalej ten wykres, gdy ekstrakarę odbiera się z innych działów.

Jeżeli założymy, że efekt samoodparowania roztworu przez redukcję ciśnienia (przy przejściu z działu do działu) równoważy się ze stratami ciśnienia, wówczas można przyjąć że 1 kg pary grzejjnej odparowuje 1 kg cieczy i roztworu. Pozwala to ułożyć bilans materiałowy wyparki n -działowej z odprowadzaniem ekstrakary. Każdy z działów opuszcza kolejno $W_1, W_2 \dots W_n$ oparów, a z nich odprowadza się na bok $E_1, E_2 \dots E_n$ ekstrakary, natomiast do każdego działu dopływa $P_1, P_2 \dots P_n$ oparów grzejjnych (rys. 3-24). Bilanse materiałowe kolejnych odcinków baterii zawierających działły (n), ($n, n-1$), ($n, n-1, n-2$)... przedstawia układ równań

$$W_n = W_n \text{ (brak odciągu z działu ostatniego)} \quad [3-40]$$

$$W_{n-1} = W_n + E_{n-1} \quad [3-41]$$

.....

$$W_2 = W_n + E_{n-1} + \dots E_2 \quad [3-42]$$

$$W_1 = W_n + E_{n-1} + \dots E_2 + E_1 \quad [3-43]$$

Suma ilości W_1, W_2, \dots, W_n opuszczających baterię oznacza ogólną ilość W odparowanego rozpuszczalnika

$$W = W_1 + W_2 + \dots + W_{n-1} + W_n \quad [3-44]$$

Sumując poprzedni układ równań, otrzymamy

$$W = nW_n + (n-1)E_{n-1} + (n-2)E_{n-2} + \dots + 2E_2 + E_1 \quad [3-45]$$

Stąd znajdujemy ilość oparów opuszczających ostatni dział

$$W_n = \frac{W}{n} - \frac{(n-1)}{n} E_{n-1} - \frac{n-2}{n} E_{n-2} - \dots - \frac{2E_2}{n} - \frac{E_1}{n} \quad [3-46]$$

Wstawiając to wyrażenie do równania określającego W_1 , uzyskamy ilość oparów opuszczających dział pierwszy, równą według założenia ilości pary świeżej P_1 dopływającej do tego działu

$$P_1 = \frac{W}{n} + \frac{E_{n-1}}{n} + \frac{2}{n} E_{n-2} + \dots + \frac{n-2}{n} E_2 + \frac{n-1}{n} E_1 \quad [3-47]$$

Gdyby ekstrapara z wyparki nie była pobierana, ale zapotrzebowanie na nią ($E_1 + E_2 + \dots + E_{n-1}$) było pokryte świeżą parą z kotła, wówczas stosownie do ostatniego równania wyparka pobierałaby tylko (W/n) świeżej pary. Pełne zaś zużycie świeżej pary z kotła wyniosłoby

$$P_0 = \frac{W}{n} + E_1 + E_2 + \dots + E_{n-1} \quad [3-48]$$

Redukcja zużycia pary przy zastosowaniu odciążu ekstrapary z wyparki, a nie z kotła wyniesie stąd

$$P_0 - P_1 = \frac{E_1}{n} + \frac{2}{n} E_2 + \dots + \frac{(n-2)}{n} E_{n-2} + \left(\frac{n-1}{n}\right) E_{n-1} \quad [3-49]$$

Stąd jest widoczne, że tym większa będzie redukcja zużycia pary świeżej, im z działu o wyższym numerze będziemy czerpali „ekstraparę”.

Jeżeli bowiem czerpać całą ekstraparę E z działu pierwszego wyparki trzydziałowej, wówczas oszczędność pary świeżej wyniosłaby $E/3$, natomiast jeżeli tę samą ilość ekstrapary czerpać z działu drugiego, wówczas oszczędność ta według ostatniego równania wyniesie $2E/3$, a przy czerpaniu z działu trzeciego oszczędność wyniesie E .

Ponieważ jednak im wyższy numer działu, tym niższa jest temperatura opuszczających go oparów, wymagania temperaturowe dotyczące ekstrapary mogą zmusić do czerpania jej z działów o numerach niższych. Często stosuje się zagrzewacze ogrzewane ekstraparą dwustopniowo: w stopniu pierwszym z działu ostatniego, a w drugim — jednego z działów początkowych.

3.1.9. Metoda analityczna obliczania wyparki wielodziałowej

(Tiszczenko) — Bilans cieplny dowolnego (n -tego) działu wyparki można przedstawić równaniem:

$$P_n i_n'' + S_{n-1} C_{n-1} t_{n-1} = W_n i_{Wn}'' + S_n C_n t_n + P_n i_{kn}' \quad [3-50]$$

gdzie P — ilość pary grzejszej z działu n -tego, a także ilość kondensatu z tego działu, i_n'' , i_{kn}' — entalpie tej pary i tego kondensatu, S_{n-1} , S_n — ilość roztworu dopływającego i odpływającego z tego działu, C_{n-1} , C_n — ciepła właściwe, a t_{n-1} , t_n — temperatury tych roztworów. Wreszcie W_n — oznacza ilość oparów opuszczających dział n -ty, a i_{Wn}'' — entalpię tych oparów.

Ilości roztworu S_n , S_{n-1} są związane z ilością roztworu surowego S_0 wchodzącego do działu pierwszego. Uwzględniając bowiem ilości rozpuszczalnika odparowane w kolejnych działach, mamy

$$S_n = S_0 - (W_1 + W_2 \dots + W_{n-1} + W_n) \quad [3-51]$$

Analogiczną zależność można ułożyć dla działu ($n-1$)-go.

Entalpie roztworów wlotowego i odlotowego można również obliczyć za pomocą ciepła właściwego C_0 i ilości S_0 roztworu surowego. Wyobraźmy sobie, że roztwór surowy został podgrzany do temperatury t_n , a następnie zaś oddzielono zeń w fikcyjnym procesie ($W_1 + W_2 \dots + W_n$) wody o temperaturze t_1 . Entalpia powstałego roztworu (przy zaniedbaniu ciepła rozcieńczenia) będzie stąd równa różnicy

$$S_n C_n t_n = S_0 C_0 t_n - (W_1 + W_2 \dots + W_n) t_n \quad [3-52]$$

A więc uzyskujemy zależność

$$S_n C_n = S_0 C_0 - W_1 - W_2 \dots - W_n \quad [3-53]$$

Analogiczną zależność otrzymamy dla iloczynu: $S_{n-1} \cdot C_{n-1}$. Uwzględniając te wyniki w równaniu bilansowym, możemy go przekształcić do postaci następującej:

$$W_n = P_n \left(\frac{i_n'' - i_{kn}'}{i_{Wn}'' - t_n} \right) + (S_0 C_0 - W_1 - W_2 - \dots - W_{n-1}) \left(\frac{t_{n-1} - t_n}{i_{Wn}'' - t_n} \right) \quad [3-54]$$

Pierwszy z ułamków to tzw. czynnik odparowania

$$\alpha_n \equiv \frac{i_n'' - i_{kn}'}{i_{Wn}'' - t_n} \quad [3-55]$$

Jest on równy stosunkowi ciepła kondensacji 1 kg pary grzejszej do ciepła pobranego przez 1 kg oparów. Jak było poprzednio omówione, jest on w przybliżeniu równy jedności.

Drugi ułamek to tzw. czynnik samoodparowania

$$\beta_n \equiv \frac{t_{n-1} - t_n}{i_{Wn}'' - t_n} \quad [3-56]$$

Jest to stosunek przegrzania roztworu wchodzącego ($t_{n-1} - t_n$) w dziale n -tym do ciepła parowania roztworu w tym dziale. Stąd oznacza to też ilość dodatkowo wytworzonych w tym dziale oparów przez samoodparowanie roztworu (kosztem ciepła jego przegrzania).

A więc ilość oparów opuszczających dział n -ty wyrazi się następująco

$$W_n = P_n \alpha_n + (S_0 C_0 - W_1 - W_2 - \dots - W_{n-1}) \beta_n \quad [3-57]$$

Jeżeli zaś z n -tego działu odprowadza się E_n „ekstrapary”, wówczas pozostałość, czyli ilość pary grzejącej dział następny ($n-1$) wyniesie,

$$P_{n+1} = W_n - E_n \quad [3-58]$$

W dopuszczalnym przybliżeniu można przyjąć współczynnik odparowania α_n jako równy jedności. Stąd dla wyparki jednodziałowej mamy

$$W_1 = P_1 + S_0 C_0 \beta_1 \quad [3-59]$$

Dla wyparki dwustopniowej otrzymamy analogicznie

$$W_2 = P_2 + (S_0 C_0 - W_1) \beta_2 \quad [3-60]$$

Eliminując W_1 przy pomocy poprzedniego równania, przy uwzględnieniu jednocześnie, że P_2 jest równe różnicy ($W_1 - E_1$), po przekształceniach otrzymamy

$$W_2 = P_1(1 - \beta_2) + S_0 C_0(\beta_1 + \beta_2 - \beta_1 \beta_2) - E_1 \quad [3-61]$$

Analogicznie można wyprowadzić wyrażenie dla W_3

$$W_3 = P_1[(1 - \beta_2) - (2 - \beta_2) \beta_3] + S_0 C_0[(\beta_1 - \beta_1 \beta_2 + \beta_3) + \\ - (2\beta_1 - \beta_1 \beta_2 + \beta_2) \beta_3 + \beta_3] - E_1(1 - \beta_3) - E_2 \quad [3-62]$$

Ostatnie równanie dla $W_1, W_2, W_3, W_4 \dots W_n$ — można napisać w postaci następującej:

$$W_1 = P_1 x_1 + S_0 C_0 Y_1 \quad [3-63]$$

$$W_2 = P_1 x_2 + S_0 C_0 y_2 - E_1 \quad [3-64]$$

$$W_3 = P_1 x_3 + S_0 C_0 y_3 - E_1 k_{1,3} - E_2 \quad [3-65]$$

$$W_4 = P_1 x_4 + S_0 C_0 y_4 - E_1 k_{1,4} - E_2 k_{2,4} - E_3 \quad [3-66]$$

.....

$$W_n = P_1 x_n + S_0 C_0 y_n - E_1 k_{1,n} - \dots - E_{n-2} k_{n-2,n} - E_{n-1} \quad [3-67]$$

gdzie x_n, y_n, k_n oznaczają wyrazy w nawiasach równań [3-61], [3-62].

Można wyprowadzić ogólne wyrażenie dla współczynników x_n ($x_1 = 1$)

$$x_n = x_{n-1} - (x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1}) \beta_n \quad [3-68]$$

Analogiczne wyrażenie dla y_n przy ($y_1 = \beta_1$) ma postać następującą:

$$y_n = y_{n-1} - (y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1}) \beta_n + \beta_n \quad [3-69]$$

Również i współczynniki przy wyrażeniu E_i mogą być przedstawione równaniem ogólnym

$$k_{i,n} = k_{i,n-1} - (k_{i,i+1} + k_{i,i+2} + \dots + k_{i,n-1})\beta_n \quad [3-70]$$

gdzie i — indeks przy wyrazie E_i , a n — indeks przy W_n .

Oznaczmy przez W sumę oparów opuszczających wszystkie działy

$$W = W_1 + W_2 + \dots + W_n \quad [3-71]$$

Sumując poprzednio podane wyrażenia dla W_1, W_2, \dots, W_n , otrzymamy stąd

$$W = P_1(x_1 + x_2 + \dots + x_n) + S_0 C_0(y_1 + y_2 + \dots + y_n) - E_1(1 + k_{1,3} + k_{1,4} + \dots + k_{1,n}) - E_2(1 + k_{2,4} + \dots + k_{2,n}) - \dots - E_{n-2}(1 + K_{n-2,n}) - E_{n-1} \quad [3-72]$$

Oznaczając sumę $(x_1 + x_2 + \dots + x_n)$ przez X_n , sumę $(y_1 + y_2 + \dots + y_n)$ przez Y_n , a odpowiednio współczynnik przy E przez K otrzymamy dla wyparki n -działowej

$$W = P_1 X_n + S_0 C_0 Y_n - E_1 K_{1,n} - E_2 K_{2,n} - \dots - E_{n-2} K_{n-2,n} - E_{n-1} \quad [3-73]$$

Wyrażenie to pozwala określać zużycie pary grzejszej P_1 w wyparce n -działowej przy znanej ilości odparowanego roztworu W oraz znanych odbiorach ekstrakary E , a także znanych efektach samoodparowania β , co jest równoznaczne ze znajomością rozkładów temperatur na kolejne działy.

3.1.10. Określanie rozkładu temperatur w wyparce

Jeżeli na zasadzie bilansu cieplnego ustalone zostaną ilości roztworu W_1, W_2, \dots, W_n odparowane w każdym z działów (zależne od ilości ekstrakary E_1, E_2, \dots, E_n), wówczas jest to równoznaczne ze znajomością ciepła q_1, q_2, \dots, q_n przeniesionego przez powierzchnie grzejne w każdym z działów.

Mamy pewną swobodę w wyborze rozkładu temperatur na poszczególne działy. Po dokonaniu takiego wyboru można będzie określać współczynniki samoodparowania $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ w kolejnych działach, a także określać powierzchnie grzejne F_1, F_2, \dots, F_n tych działów.

Ogólna różnica temperatur dla baterii wyparnej jest równa różnicy temperatury pary grzejącej dział pierwszy t_p oraz temperatury kondensacji t_k w dziale ostatnim. Odejmując od tej różnicy temperatury cmówione poprzednio straty temperaturowe Δt_s , uzyskamy ogólną użyteczną różnicę temperatur Δt

$$\Delta t = t_p - t_k - \Delta t_s \quad [3-74]$$

Ta różnica może być rozdzielona w różny sposób na poszczególne działy.

Najprostsza jest sytuacja, gdy mamy postawione wymagania temperaturowe dla ekstrakary. Wówczas po uwzględnieniu strat temperaturowych wynikają stąd użyteczne różnice temperatur w każdym z działów.

W większości jednak przypadków mamy pewną swobodę w rozdziale ogólnej użytecznej różnicy temperatur Δt na poszczególne działy

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots + \Delta t_n = \sum \Delta t \quad [3-75]$$

W rozdziale tym można kierować się różnymi warunkami

a) Warunek równości powierzchni każdego z działów ($F_1 = F_2 = \dots = F_n$).

Dla każdego z działów obowiązuje podstawowa zależność cieplna

$$q_i = k_i \Delta t_i F_i \quad [3-76]$$

gdzie k_i — współczynnik przenikania ciepła w danym dziale.

Uwzględniając warunek równości powierzchni, mamy stąd

$$\frac{q_1}{k_1 \Delta t_1} = \frac{q_2}{k_2 \Delta t_2} = \dots = \frac{q_n}{k_n \Delta t_n} \quad [3-77]$$

Stąd dla dwóch dowolnych działów, np. i oraz 1, wynika

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_i} = \frac{q_1/k_1}{q_i/k_i} \quad [3-78]$$

Analogiczna zależność obowiązuje dla działów 2, 3, ... n skąd wyniki dla sumy różnic temperaturowych

$$\frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots + \Delta t_n}{\Delta t_i} = \frac{\sum \Delta t}{\Delta t_i} = \frac{\sum q/k}{q_i/k_i} \quad [3-79]$$

Stąd różnica temperatur w dowolnym dziale i wyraża się zależnością następującą:

$$\Delta t_i = \sum \Delta t \frac{q_i/k_i}{\sum q/k} \quad [3-80]$$

W wyrażeniu tym $\sum q/k$ oznacza sumy wyrażań q/k dla wszystkich działów:

b) Warunek minimum ogólnej powierzchni całej wyparki:

$\sum F$. Weźmy pod uwagę wyparkę dwudziałową. Wówczas sumę powierzchni można przedstawić następująco:

$$\sum F = F_1 + F_2 = \frac{q_1}{k_1 \Delta t_1} + \frac{q_2}{k_2 (\Delta t - \Delta t_1)} \quad [3-81]$$

gdzie Δt oznacza ogólną różnicę temperatur dla całej baterii, a więc $(\Delta t - \Delta t_1)$ oznacza spadek temperatury dla stopnia drugiego.

W celu znalezienia warunków dla minimum sumy powierzchni $\sum F$ różniczkujemy powyższą funkcję względem zmiennej Δt_1 i przyrównujemy znaną pochodną do zera

$$\frac{d(\sum F)}{d(\Delta t_1)} = \frac{-q_1}{k_1 (\Delta t_1)^2} + \frac{q_2}{k_2 (\Delta t - \Delta t_1)^2} = 0 \quad [3-82]$$

Stąd wynika warunek

$$\frac{q_1}{k_1(\Delta t_1)^2} = \frac{q_2}{k_2(\Delta t_2)^2} \quad [3-83]$$

Analogicznym rozumowaniem można wykazać, że tego typu zależność będzie też obowiązywać przy większej liczbie działów. Stąd dla dwóch dowolnych działów mamy

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_i} = \frac{\sqrt{q_1 k_1}}{\sqrt{q_i k_i}} \quad [3-84]$$

Analogiczne będzie dla różnicy temperatur $\Delta t_2, \Delta t_3, \dots, \Delta t_n$, a stąd wynika suma

$$\frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots + \Delta t_n}{\Delta t_i} = \frac{\sum \Delta t}{\Delta t_i} = \frac{\sum \sqrt{q k}}{\sqrt{q_i k_i}} \quad [3-85]$$

A więc różnica temperatur w dowolnym dziale i wyraża się następująco:

$$\Delta t_i = \sum \Delta t \frac{\sqrt{q_i k_i}}{\sum \sqrt{q k}} \quad [3-86]$$

W równaniu tym wyraz występujący w mianowniku oznacza sumę wyrażen: $\sqrt{q_1/k_1}, \sqrt{q_2/k_2}, \dots, \sqrt{q_n/k_n}$ dla wszystkich działów baterii wyparnej.

c) Jeżeli nie mamy ograniczeń bilansem materiałowym w sensie narzuconych ilości oparów W_1, W_2, W_3, \dots każdego działu, wówczas można tak zaprojektować baterię wyparną, by spełniony był warunek zarówno jednakowej powierzchni każdego z działów, jak też i minimum ogólnej powierzchni całej baterii. Oznacza to spełnienie zarówno warunku [3-78], jak też i warunku [3-84], co prowadzi do równości

$$\frac{q_1/k_1}{q_i/k_i} = \frac{\sqrt{q_1/k_1}}{\sqrt{q_i/k_i}} \quad [3-87]$$

Warunek ten może być spełniony tylko wtedy, gdy każde z tych wyrażen będzie równe jedności, a więc gdy równy jedności będzie stosunek $\Delta t_1/\Delta t_i$ lub gdy jednakowe będą różnice temperatur w każdym dziale

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = \dots = \Delta t_n \quad [3-88]$$

Uwzględniając założony warunek jednakowych powierzchni, otrzymamy stąd — dla tego typu baterii wyparnej

$$\frac{q_1}{k_1} = \frac{q_2}{k_2} = \dots = \frac{q_n}{k_n} \quad [3-89]$$

Ponieważ ciepło przeniesione q jest w przybliżeniu proporcjonalne do ilości roztworu odparowanego W , otrzymamy stąd

$$\frac{W_1}{k_1} = \frac{W_2}{k_2} = \dots = \frac{W_n}{k_n} \quad [3-90]$$

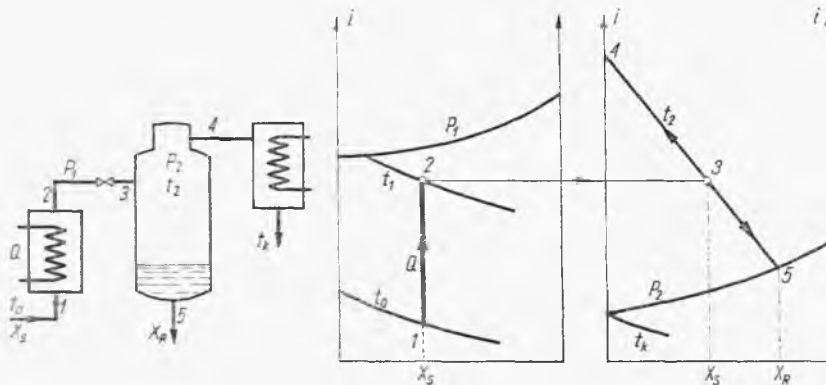
Znając zatem współczynniki przenikania ciepła można określić wzajemne proporcje odparowanego roztworu w każdym z działów, a jeżeli jest dana ogólna ilość odparowana $\sum W_i$, wynikają stąd wartości $W_1, W_2 \dots W_n$ dla kolejnych działów. Dla utrzymania tego odparowania niezbędne jest odprowadzenie określonej ilości ekstrakary. I tak z działu pierwszego należy odprowadzić jej ilość równą

$$E_1 = W_1 - W_2 \quad [3-91]$$

Analogicznie można określić ilość ekstrakary odprowadzoną z każdego z działów.

3.1.11. Zateżanie przez samoodparowanie

Roztwór surowy podgrzany pod wyższym ciśnieniem P_1 ekspanduje przez zawór dławiący ($i = \text{const}$) do niższego ciśnienia P_2 . W tych warunkach ($X = \text{const}, i = \text{const}$) przechodzi on w mieszaninę pary i roztworu stężonego (rys. 3-27). Ciśnienie P_2 jest wytworzone przez działanie skraplacza kondensującego parę w temperaturze t_k .

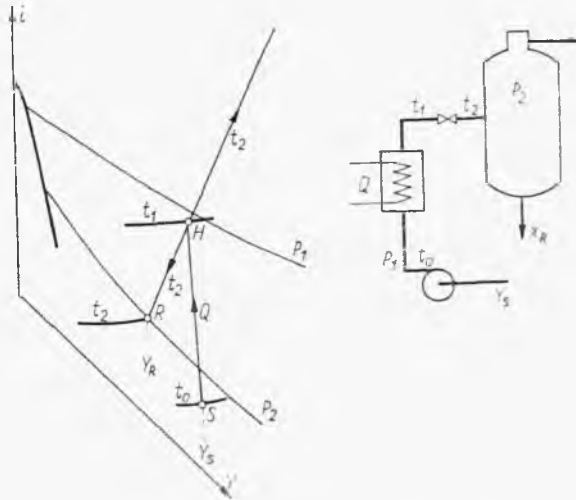


Rys. 3-27. Zateżanie przez samoodparowanie

placza kondensującego parę w temperaturze t_k . Ponieważ dławienie przebiega przy stałej entalpii i bez zmiany stężenia ($i = \text{const}, X = \text{const}$), więc punkt 2 przedstawiający stan roztworu przed dławieniem (ciśnienie P_1) ma to samo położenie jak punkt 3 oznaczający stan po zdławieniu do ciśnienia P_2 . Punkt 3 znajdzie się na odpowiedniej izotermie t_2 (ciecz-para). Stąd reguła dźwigni pozwoli określić ilość roztworu otrzymanego o stężeniu X_R — oraz ilość pary (przegrzanej), którą trzeba skroplić.

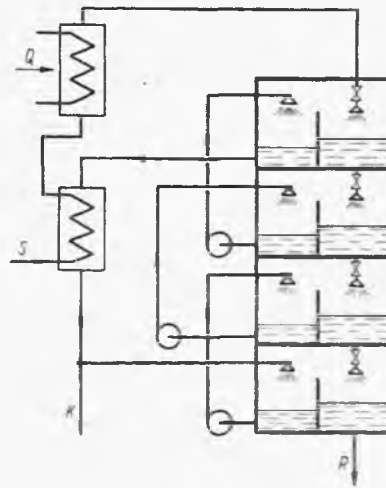
Z wykresu można również odczytać ilość ciepła Q , jaką zużywa zagrzewacz. Zwykle ciśnienie P_1 jest wyższe lub równe ciśnieniu atmosferycznemu, ciśnienie zaś P_2 niższe, zależne od temperatury wody chłodzącej w skraplaczu. Im niższe ciśnienie P_2 , tym większe będzie stężenie roztworu X_R .

Proces ten można zinterpretować na wykresie ukośnokątnym (i, Y) jak to przedstawiono na rys. 3-28. Surówka S o parametrach (t_0, Y_s, P_1) zostaje podgrzana do stanu $H(P_1, t_1, Y_s)$ kosztem ciepła Q (odpowiadającego odcinkowi SH). Następnie ten sam punkt H przedstawia stan po zdławie-



Rys. 3-28. Zateżnienie przez samoodparowanie na wykresie ukośnokątnym i, Y

Rys. 3-29. Samoodparowanie wielostopniowe



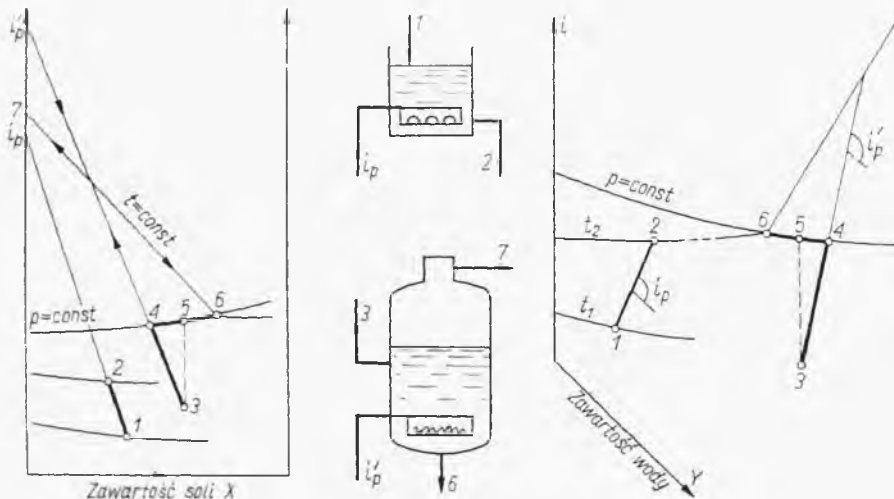
niu, z tym że obecnie odnosi się on do ciśnienia P_2 i wynikającej z przebiegu izoterm pary względnej pod tym ciśnieniem temperatury t_2 (P_2, t_2, Y_s). W wyniku rozkładu powstaje ciecz wrząca R o parametrach (Y_R, t_2, P_2), a więc składu Y_R , który możemy łatwo odczytać z wykresu. Ilość odparowanego rozpuszczalnika na 1 kg soli wyraża się różnicą ($Y_s - Y_R$).

Proces stężenia przez odparowanie może być też prowadzony wielostopniowo (np. przy odsalaniu wody morskiej). Schemat takiego układu przedstawiono na rys. 3-29. Działy umieszczone jeden nad drugim tworzą

kolumnę. Roztwór surowy S po przejściu przez wymiennik i zagrzewacz jest dławiony i ulega samoodparowaniu w dziale pierwszym. Opary są skraplane przez zetknięcie z kondensatem z działu niższego. Proces ulega powtórzeniu (przeciwną). Najniższy dział jest zasilany częścią zawracanego kondensatu, opuszczającego układ K . Najniższy dział opuszcza roztwór zatężony R . Ciepło Q jest zużywane w zagrzewaczu do roztworu surowego.

3.1.12. Bezpośrednie ogrzewanie roztworu za pomocą pary przegrzanej

Roztwór soli można ogrzewać za pomocą pary wodnej wprowadzanej bezpośrednio przez bełkotkę do tego roztworu. Zależnie od stopnia przegrzania tej pary, jej ilości w stosunku do ilości roztworu, różne mogą być skutki tego typu ogrzewania: może nastąpić rozcieńczenie, lub zatężenie roztworu. Pełną orientację można tu uzyskać dopiero przy pomocy wykresów entalpowych (rys. 3-30). Doprowadzenie pary o entalpii i_p do zim-



Rys. 3-30. Bezpośrednie ogrzewanie roztworu pary

nego roztworu 1 powoduje przejście tego roztworu w stan 2 oznaczający rozcieńczenie tegoż roztworu. Znajomość zawartości wody Y lub soli X w obu tych stanach pozwala ułożyć bilans materiałowy procesu. Zużycie pary grzejszej na 1 kg soli wynosi bowiem: $(Y_2 - Y_1)$.

Jeżeli natomiast wprowadzać większe ilości pary w stosunku do roztworu, wówczas nastąpi początkowo zagrzewanie połączone z rozcieńczeniem ($3, 4$) aż do osiągnięcia stanu wrzenia. Przy jeszcze większej proporcji pary zacznie następować wydzielanie się pary z roztworu, a stąd towarzyszące temu zatężenie roztworu. W stanie 5 osiągnięte jest to samo stężenie

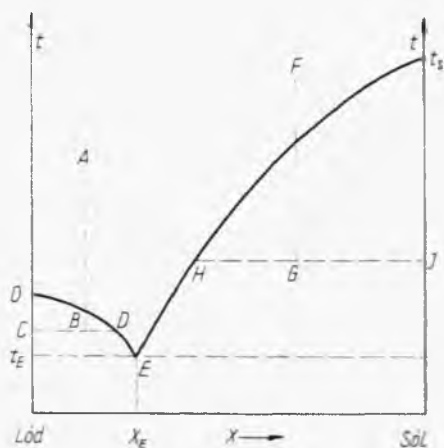
nie jak roztworu surowego 3 (a więc zagrzanie do wrzenia bez rozcieńczenia). Przy dalszym zwiększaniu proporcji pary grzejnej następować będzie dalsze zateżnienie roztworu wrzącego 5, 6, a więc w bilansie ogólnym nastąpi zateżnienie roztworu surowego. Za pomocą reguły dźwigni można łatwo ustalić pełny bilans materiałowy dla każdego z omawianych przypadków.

3.2. Krystalizacja

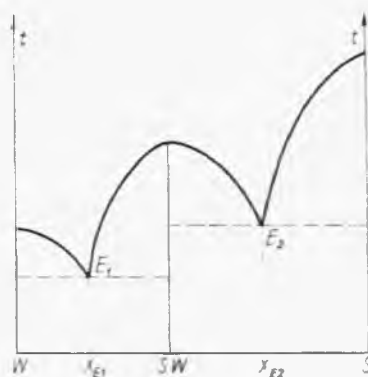
3.2.1. Wykresy dla krystalizacji

Na zasadzie danych rozpuszczalności konstruuje się wykresy fazowe krystalizacji. Pozwalają one stwierdzić rodzaj wydzielonej fazy stałej oraz układać przy pomocy reguły dźwigni bilans materiałowy tego procesu.

Najprostszy wykres tego typu (rys. 3-31) wskazuje, że jeżeli roztwór *A* będzie rozcieńczony ($X < X_E$), wówczas przy ochłodzeniach temperatury odpowiadających stanowi *B* wykrystalizuje lód *C* i zostanie roztwór



Rys. 3-31. Wykres fazowy dla krystalizacji



Rys. 3-32. Wykres dla układu z solą uwodnioną

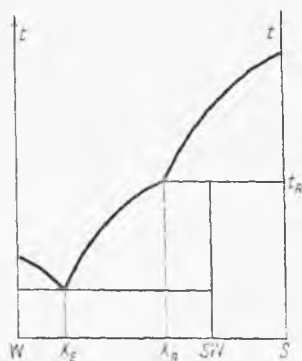
bardziej stężony *D*. Ilość tych produktów rozdziału można określić przy pomocy reguły dźwigni. Natomiast chłodzenie roztworu stężonego *F* ($X > X_E$) do stanu *C* powoduje krystalizację soli *I* oraz powstanie roztworu bardziej rozcieńzonego *H*.

Możliwe są też układy bardziej złożone, w których rozpuszczalnik (woda) tworzy sole uwodnione (rys. 3-32). W najprostszym przypadku mamy jakby dwa złożone wykresy dla układów (sól uwodniona, sól bezwodna). Może też występować kilka stopni uwodnienia, co daje kilka maksimum na krzywej rozpuszczalności. Zależnie od doboru początkowego stężenia można w takim układzie otrzymać kryształy o określonym owodnie-

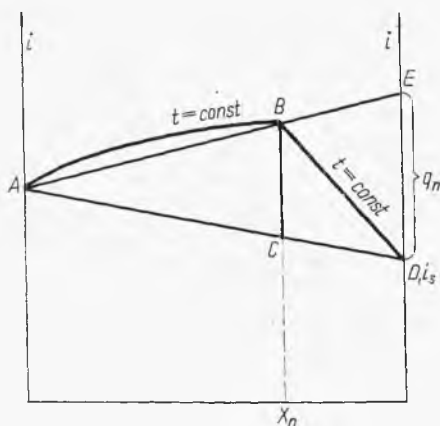
niu lub sól bezwodną. W zakresie ($X_{E1}-X_{E2}$) krystalizuje sól uwodniona, a w zakresie ($X_{E2}-1$) — sól bezwodna.

Może się też zdarzyć, że sól uwodniona rozkłada się w temperaturze t_R niższej od temperatury jej topnienia (rys. 3-33). Wówczas sól uwodnioną można otrzymać, jeżeli roztwór surowy ma skład zawarty w granicach od X_E do X_R , gdzie X_R odpowiada rozpuszczalności w temperaturze rozkładu. Układ taki ma dość charakterystyczny przebieg krzywej rozpuszczalności soli w układzie (t, C) — temperatura—stężenie roztworu nasyconego.

Zdarzają się też przypadki, że ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność soli bezwodnej (w pewnym przynajmniej zakresie temperatur). Wówczas wykresy mają nieco odmienny charakter. Mogą wtedy za-



Rys. 3-33. Układ z nietrwiałą solą uwodnioną



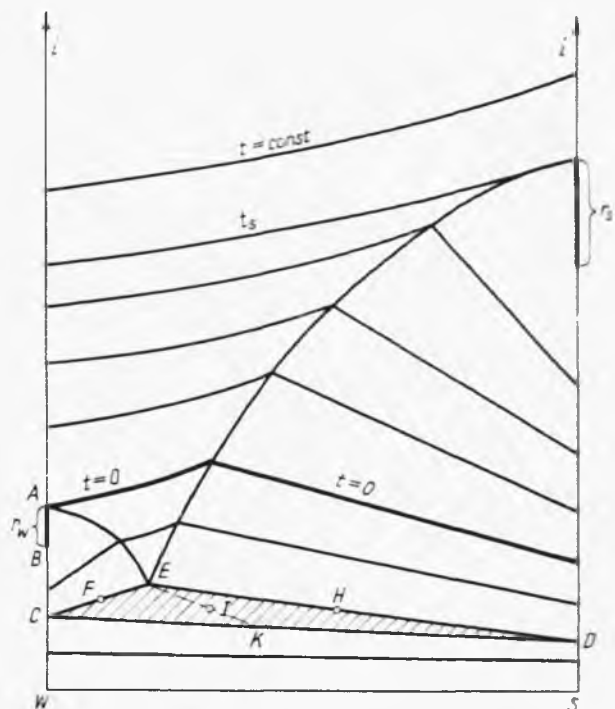
Rys. 3-34. Izoterma na wykresie entalpowym

chodzić przemiany dość nieoczekiwane, np. rozpuszczanie się mieszaniny soli bezwodnej i uwodnionej we własnej wydzielonej wodzie krystalizacyjnej.

Dysponując wykresem entalpowym dla roztworu (izotermę), wykresem gazowym rozpuszczalności oraz danymi ciepła rozpuszczania, można przedłożyć przebieg izoterm na zakres dwufazowy: ciało stałe — roztwór nasycony. Schemat takiej izotermi przedstawiono na rys. 3-34, gdzie linia AB — izoterma roztworu nienasyconego, a BD — mieszaniny kryształów i roztworu nasyconego. Odcinek BC według reguł wykresu entalpowego oznacza zatem ciepło rozpuszczania na jednostkę masy roztworu nasyconego, a odcinek DE — na jednostkę masy kryształów. Oczywiście punkt D oznacza entalpię czystej fazy stałej i_s .

W zakresie dwufazowym izoterma jest linią prostą BD , gdyż przy dodawaniu soli do roztworu nasyconego o tej samej temperaturze nie ma efektów cieplnych, stąd aktualna jest reguła linii prostej.

Znając ciepło właściwe fazy stałej, można określić jej entalpię w innych temperaturach, a stąd wykreślić szereg innych prostych izoterm w zakresie: roztwór nasycony — faza stała (rys. 3-35). Wykreślenie izoterm w zakresie roztwór — lód (stały rozpuszczalnik) jest prostsze. Przebieg krzywej granicznej AE wykreśla się na zasadzie znajomości izoterm roztworu nienasyconego na wykresie entalpowym i przebiegu linii nasycenia



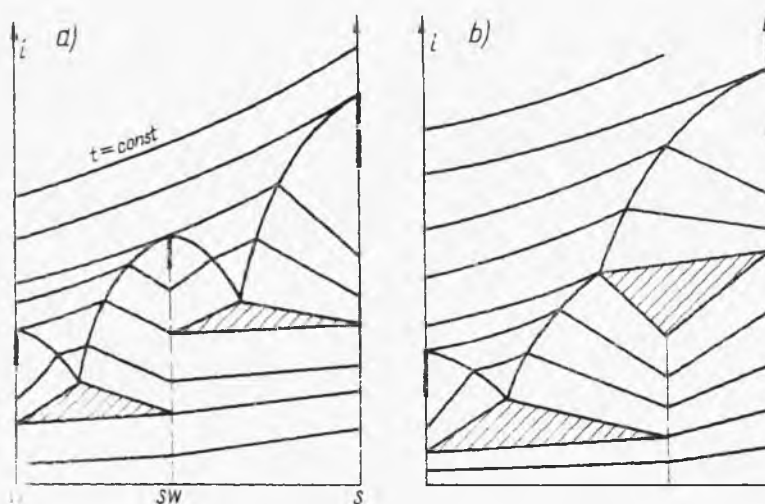
Rys. 3-35. Wykres entalpowy dla krystalizacji

lodu z wykresu fazowego. Wartość entalpii dla rozpuszczalnika ciekłego A w temperaturze jego krzepnięcia może być łatwo obliczona (dla wody równa zero) przy założeniu, że w temp. 0°C entalpia rozpuszczalnika jest równa zero. Punkt B oznacza entalpię rozpuszczalnika w postaci stałej o temperaturze krzepnięcia, a więc odcinek AB jest równy znanemu ciepłu krzepnięcia. Znając ciepło właściwe stałego rozpuszczalnika (lodu), znajdziemy jego entalpię w dowolnych temperaturach, co pozwala przedstawić odpowiednie izotermy.

Poniżej temperatury eutektycznej izotermy w całym zakresie stężeń są prostymi, gdyż wtedy może mieć miejsce tylko mieszanie stałych składników bez efektu cieplnego. Wynika stąd, że izotermę eutektyczną przedstawia pole CDE, gdzie E oznacza tu roztwór ciekły, C — lód w temperaturze t_E , D — sól o tej samej temperaturze, a ponadto F — mieszaninę

lodu i roztworu eutektycznego, H — soli i roztworu eutektycznego, K — mieszaninę soli lodu o temperaturze t_E . Punkt I — oznacza mieszaninę trzech faz: rozkładu eutektycznego i obu faz stałych. Na zasadzie reguły linii prostej i reguły dźwigni możemy rozdzielić mieszaninę I na roztwór eutektyczny E oraz mieszaninę faz stałych K i obliczyć ilość produktów rozdziału. Dalej można rozdzielić mieszaninę K na fazy stałe C i D oraz określić ich ilości.

Przedstawiony wykres entalpowy (rys. 3-35) dotyczył najprostszego układu. W przypadku występowania soli uwodnionej wykres będzie miał



Rys. 3-36. Wykresy entalpowe układów z solą uwodnioną

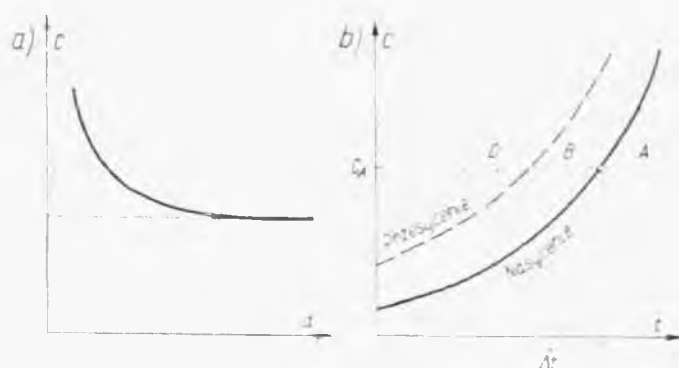
charakter przedstawiony na rys. 3-36 zarówno dla przypadku występowania obu eutektyków (a), jak i rozkładu soli uwodnionej (b). W tym ostatnim przypadku izotermą rozkładu t , jest odpowiednie pole na wykresie.

3.2.2. Kinetyka krystalizacji

Stwierdzono, że rozpuszczalność bardzo małych (mikroskopowych) kryształów jest większa niż kryształów o wymiarach makroskopowych (rys. 3-37a). Jest to zjawisko analogiczne do dużej prężności pary nad bardzo małymi kropelkami cieczy. Stąd też, aby mogło nastąpić utworzenie się pierwszych kryształów, roztwór musi być w pewnym stopniu przechłodzony w stosunku do równowagi (aktualnej dla kryształów makroskopowych). Stąd też można stwierdzić krzywą „przesycenia” (rys. 3-37b). Zeby w roztworze o stężeniu C_A mogły powstawać nowe zarodki kryształów, musi on być nie tylko schłodzony do stanu nasycenia, ale i przechłodzony

o Δt , np. do stanu D . Przy mniejszym przechłodzeniu, np. do stanu B , zarodki nie będą powstawać, ale rosnąć będą tylko istniejące już kryształy.

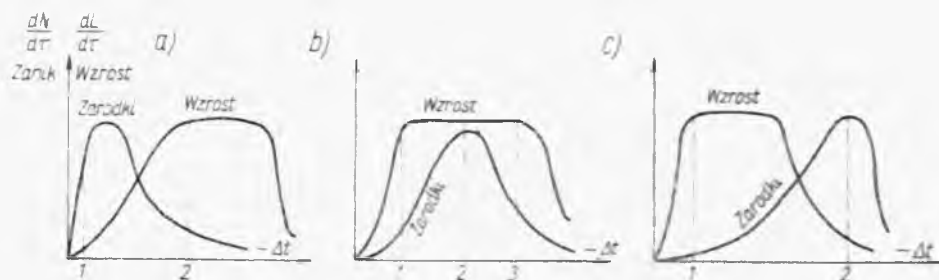
Szybkość powstawania zarodków zależy więc od stopnia przechłodzenia roztworu. Poniżej pewnej wartości jest ona znikomo mała (wskutek wysokiej rozpuszczalności mikroskopijnych zarodków). Przy zbyt jednak



Rys. 3-37 Rozpuszczalność małych kryształów

dużym przechłodzeniu (względem nasycenia) — Δt znowu maleje wskutek wzrostu lepkości cieczy otaczającej zarodki (rys. 3-38).

Szybkość wzrostu kryształu zależy od stopnia przesylenia roztworu czyli nadwyżki jego stężenia C w stosunku do stężenia C_0 — odpowiada-



Rys. 3-38. Szybkość tworzenia się i wzrostu kryształów

jącego roztworowi nasyconemu w danej temperaturze. Ma tu miejsce proces konwekcji masy (składnika z roztworów do ściany F kryształu).

Szybkość osadzania się ciała stałego można wyrazić podstawowym równaniem przenikania masy

$$\frac{dM}{dt} = k(C - C_0)F \quad [3-92]$$

gdzie $(C - C_0)$ — aktualna różnica potencjału, k — współczynnik kinetyczny „przenikania masy”, F — powierzchnia ściany kryształu, a dM — masa osadzona w czasie dt .

Analogiczne równanie można ułożyć dla każdej ze ścian kryształu

$$\frac{dM_1}{dr} = k_1(C - C_0)F_1 \quad [3-93]$$

$$\frac{dM_2}{dr} = k_2(C - C_0)F_2 \quad [3-94]$$

Ze względu na prawidłowość formy geometrycznej kryształu każda ze ścian stanowi pewien ułamek całej powierzchni kryształu

$$F_1 = a_1F, F_2 = a_2F \text{ itd.} \quad [3-95]$$

Suma wzrostu poszczególnych ścian jest miarą szybkości wzrostu całego kryształu

$$\frac{dM}{dr} = \frac{dM_1}{dr} + \frac{dM_2}{dr} \dots = (k_1a_1 + k_2a_2 \dots)(C - C_0)F \quad [3-96]$$

Powierzchnia kryształu jest proporcjonalna do kwadratu charakterystycznego wymiaru liniowego L (np. głównej osi)

$$F = BL^2 \quad [3-97]$$

Objętość zaś będzie analogicznie proporcjonalna do L^3

$$V = BL^3 \quad [3-98]$$

Stąd różniczkową masę kryształu można przedstawić następująco:

$$dM = 3\rho BL^2 dL \quad [3-99]$$

Uwzględniając to w równaniu szybkości wzrostu kryształu, otrzymamy

$$\frac{dL}{dr} = \frac{(k_1a_1 + k_2a_2 + \dots)}{3\rho B} A(C - C_0) \quad [3-100]$$

Oznaczając wszystkie stałe symbolem K , otrzymamy

$$\frac{dL}{dr} = K(C - C_0) \quad [3-101]$$

A więc w danym roztworze wszystkie kryształy (małe i duże) rosą z jednakową szybkością liniową. W ciągu tego samego czasu wszystkie kryształy powiększają swój charakterystyczny wymiar liniowy o tą samą wartość.

Charakterystyczny jest wpływ stopnia przesylenia ($C - C_0$) lub przechłodzenia ($-\Delta t$) na szybkość wzrostu kryształu. Według ostatniego równania, szybkość ta jest proporcjonalną do przesylenia ($C - C_0$). Przy większych przesyleniach zależność ta zawodzi, gdyż wskutek wzrostu lepkości roztworu maleje współczynnik kinetyczny. Otrzymuje się dość charakterystyczny przebieg zależności szybkości wzrostu kryształu od stopnia przesylenia lub przechłodzenia (rys. 3-38). Przy bardzo szybkim przechłodze-

niu można zahamować w ogóle wzrost kryształów. Roztwór przybiera zaś bardzo wysoką lepkość dając szkliwo o własnościach ciała stałego. Łatwość tworzenia się szkliva jest tym większa, im niższa jest regularność form kryształów.

Wielkość otrzymanych kryształów zależy od stopnia przechłodzenia, a także od wzajemnego położenia krzywej wzrostu kryształu i krzywej powstawania zarodków (rys. 3-38). W sytuacji (a) przy małym przechłodzeniu (1) tworzy się dużo wolno rosnących kryształów, co daje drobnoziarnisty produkt. Przy silniejszym zaś przechładzaniu (2) mamy sytuację odwrotną, czyli otrzymamy małą liczbę gruboziarnistych kryształów.

W sytuacji (b) małe przechłodzenie (1) i duże (3) dają produkt gruboziarnisty, przechładzanie zaś średnie (2) — produkt drobny. W sytuacji (c) małe przechłodzenie (1) daje produkt gruboziarnisty, duże zaś przechłodzenie (2) — drobnoziarnisty.

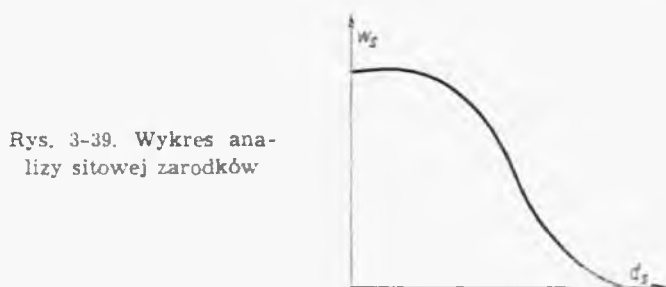
Należy nadmienić, że dodatki pewnych substancji mogą powodować hamowanie wzrostu pewnych ścian kryształu, a stąd dawać inne formy kryształów.

Zgodnie też z zasadami krystalografii ściany o szybkim wzroście (dL/dr) prędko zanikają przy wzroście kryształu, a pozostają ściany rosnące wolno.

Na zasadzie prawa szybkości wzrostu kryształów można przewidywać wynik procesu krystalizacji wywołanej zaszczeniem przesyconego roztworu pewną ilością sztucznych zarodków (drobnych kryształków). Znany jest wynik analizy sitowej tych zarodków w postaci krzywej całkowitej (rys. 3-39)

$$W_s = f(d_s) \quad [3-102]$$

gdzie W_s — oznacza masę materiału o ziarnach większych lub równych d_s . Dla różniczkowej masy kryształów dW_s , objętość jej wyniesie dW_s/ρ , gdzie



Rys. 3-39. Wykres analityczny zarodków

ρ — gęstość kryształów. Objętość jednego kryształu można wyrazić jako ad_s^3 , gdzie współczynnik proporcjonalności a zależy od typu kryształu. Liczba kryształów w rozpatrywanej porcji wynosi stąd

$$dN_s = \frac{dW_s}{\rho a d_s^3} \quad [3-103]$$

Analogicznie można określić liczbę kryształów w produkcie po zakończeniu procesu krystalizacji. Wówczas według prawa kinetycznego średnica każdego kryształu zwiększy się o tę samą wartość Δd . Otrzymamy stąd dla produktu

$$dN_p = \frac{1}{\rho a} \frac{dW_p}{(d_s + \Delta d)^3} \quad [3-104]$$

Ponieważ liczba kryształów w procesie ze sztucznym zarodkowaniem nie ulega zmianie ($dN_s = dN_p$), wynika równanie różniczkowe

$$\frac{dW_s}{\rho a d_s^3} = \frac{dW_p}{\rho a (d_s + \Delta d)^3} \quad [3-105]$$

Całkując uzyskamy wyrażenie na masę produktu

$$W_p = \int_0^{W_s} \left(1 + \frac{\Delta d}{d_s}\right)^3 dW_s \quad [3-106]$$

Znając ogólną ilość otrzymanego produktu, przy pomocy ostatniego równania (zależność d_s od W_s — z analizy sitowej zarodków), można określić wartość Δd — czyli przyrost liniowy wszystkich kryształków. Stąd przy pomocy tego samego równania można przedstawić zależność W_p od W_s . Ponieważ jednak według danych analizy sitowej zarodków (rys. 3-39) każdej wartości W_s — odpowiada pewna wartość d_s , stąd otrzymana też zależność W_p od d_s . Według prawa kinetycznego zaś kryształ o wielkości d_s przed procesem, po jego zakończeniu ma wielkość

$$d_p = d_s + \Delta d \quad [3-107]$$

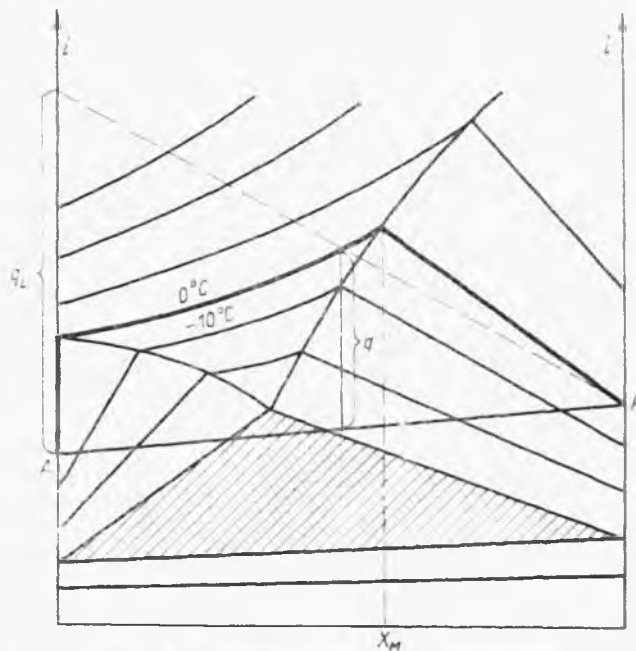
Stąd każdej wartości d_s — odpowiada określona wartość d_p . Ostatecznie dochodzi się do zależności W_p od d_p , czyli można przewidzieć przebieg krzywej analizy sitowej otrzymanego produktu.

3.2.3. Mieszanki mrożące

Jeżeli zmieszamy adiabatyczny lód w temp. 0°C i sól o tej samej temperaturze, wówczas według reguły linii prostej stany po zmieszaniu będą przedstawione punktami leżącymi na linii prostej AR (rys. 3-40).

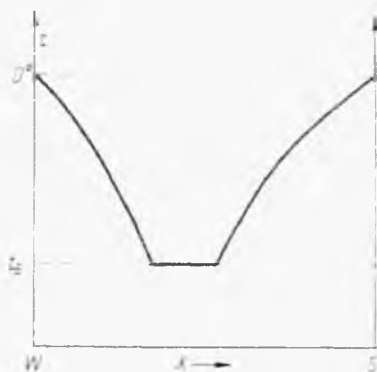
Widoczne jest, że przy każdej ilości dodanej soli mieszanina będzie miała temperaturę niższą od 0°C . Otrzymujemy w ten sposób mieszaninę mrożącą. Można też przedstawić wykres temperatur tej mieszaniny w zależności od jej składu, czyli proporcji lodu i soli (rys. 3-41). Łatwo wywnioskować, że najniższą temperaturę, jaką można osiągnąć, jest temperatura eutektyku.

Odległości adiabaty mieszania AR od izotermy zerowej na wykresie entropowym dają ciepło, jakie mieszanina mroząca może pobrać ogrzewając się do temp. 0°C , przypadające na jednostkę masy mieszaniny (rys. 3-40). Ciepło to łatwo przeliczyć na jednostkę masy lodu q_L . Można



Rys. 3-40. Działanie mieszanin mrozących

Rys. 3-41. Temperatura mieszanin mrozących



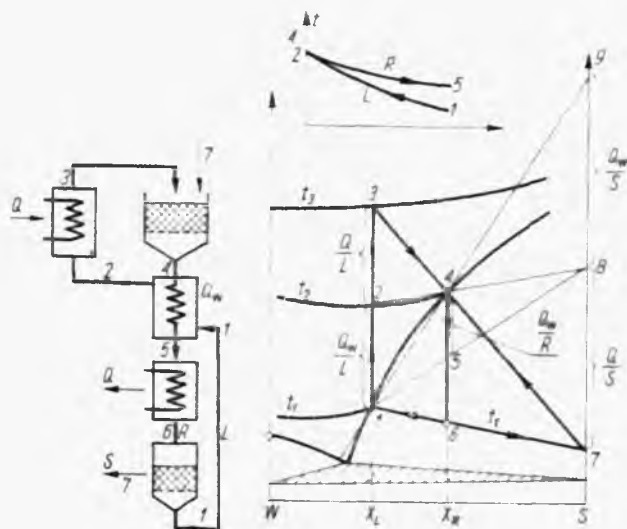
stwierdzić, że największą zdolność pochłaniania ciepła na 1 kg lodu ma mieszanina o zawartości soli równej lub większej niż w roztworze nasyconym w temp. 0°C (X_m).

Analogicznie można przewidzieć wyniki procesu, jeżeli lód w temp. 0°C zmieszany jest z solą o wyższej temperaturze.

zrównania temperatur na „gorącym” końcu wymiennika. A więc punkty 2, 4 w przybliżeniu leżą na tej samej izotermie t_2 .

Stąd odcinek (1, 2) na wykresie oznacza ciepło w wymienniku na 1 kg ługu (Q_w/L). Według reguł wykresu entalpowego odcinek (4, 5) oznacza to samo ciepło na kg roztworu stężonego (Q_w/R). Pozwala to znaleźć stan (5)

Rys. 3-43. Proces lęgowania soli



roztworu stężonego. Według tych reguł wynika również, że ciepło to na kg wykrystalizowanej soli (W_w/S) jest równe odcinkowi (8, 9).

Odcinek (2, 3) oznacza ciepło pobrane w zagrzewaczu parowym (Q/L) na kg ługu, odcinek zaś (5, 6) — to samo ciepło oddane w chłodnicy na kg roztworu stężonego (Q/R). Stan (6) jest określony izotermą t_1 . To samo ciepło na kg otrzymanej soli wyraża odcinek (7, 8).

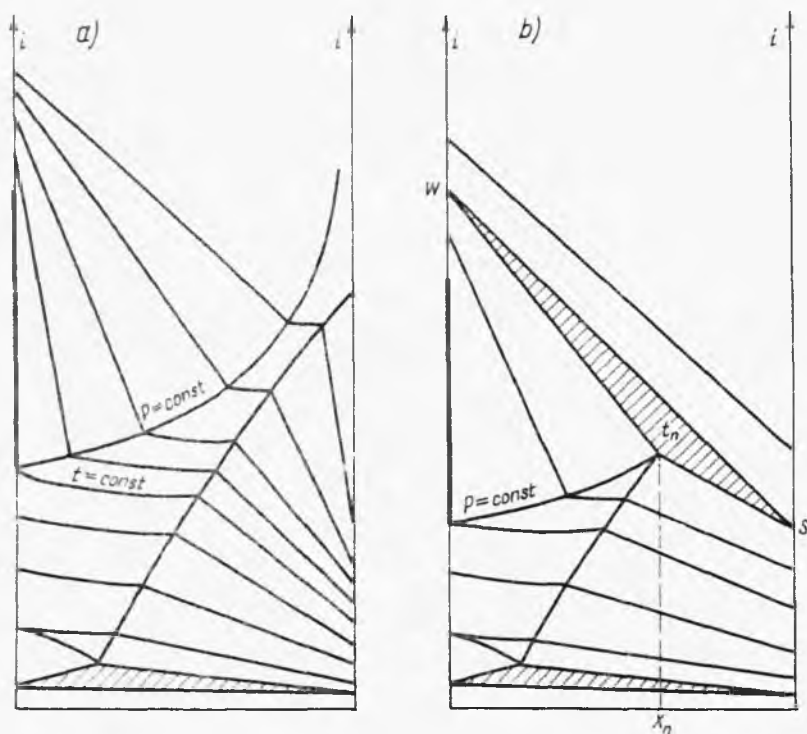
W filtrze następuje rozdział w temperaturze t_1 mieszaniny (6) na ług (1) oraz sól (7). Z reguły dźwigni można określić wydajność krystalizacji.

W ten sposób wykres daje kompletny bilans cieplny i materiałowy procesu oraz wszystkich jego etapów.

3.2.5. Krystalizacja przez odparowanie

Znając charakter wykresu entalpowego dla roztworów nienasyconych z fazą parową, możemy je złączyć z wykresami krystalizacyjnymi w jedną całość (rys. 3-44). Dla soli o wysokiej temperaturze topnienia i wrzenia pod wysokim ciśnieniem izobara nie przecina się z linią rozpuszczalności (a). Natomiast dla ciśnienia niższego otrzymujemy charakterystyczne przecięcia izobary z krzywą rozpuszczalności soli. Odpowiada ona roztwo-

rowi nasyconemu X_n wrzącemu pod ciśnieniem P . Izoterma t_n ma postać pola. Punkty na niej leżące oznaczają mieszaniny trójfazowe pary, roztworu nasyconego i soli stałej S . Z reguły linii prostej i reguły dźwigni można



Rys. 3-44. Wykres entalpowy z fazą parową

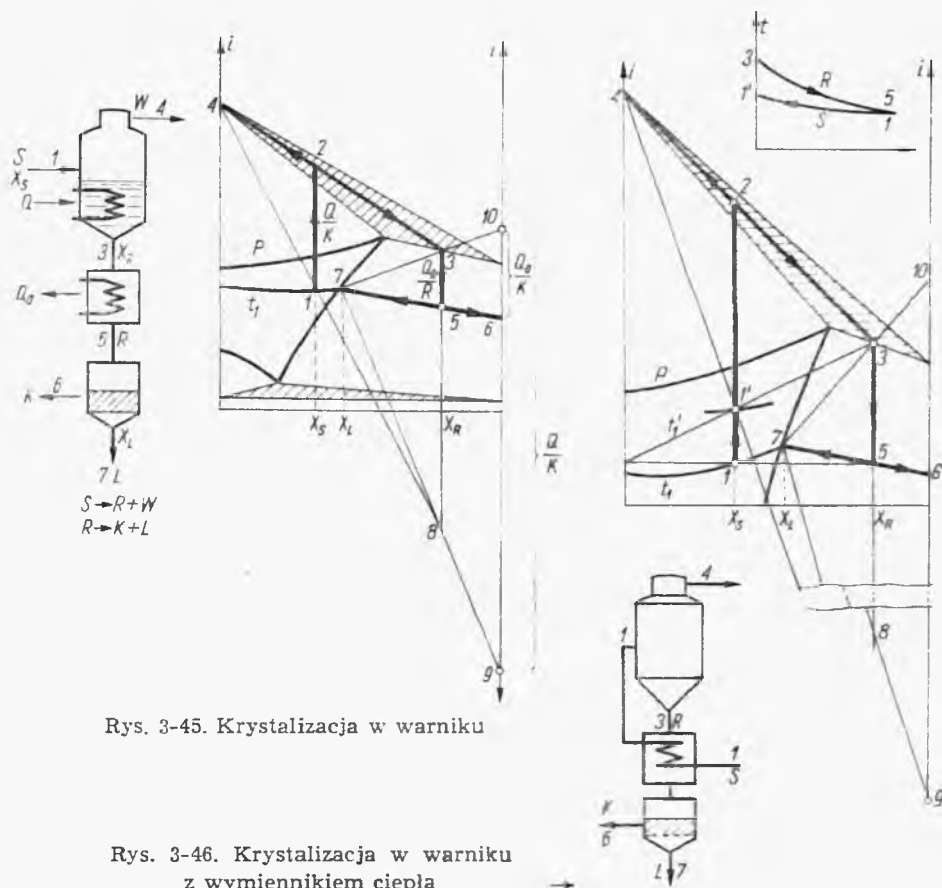
znaleźć ilości tych faz. Wyższe izotermy $t > t_n$ odpowiadają mieszaninom pary oraz stałej soli (bez cieczy).

Na wykresie takim można rozwiązywać bilanse procesu krystalizacji polegającego na odparowaniu rozpuszczalnika. Do wurnika (rys. 3-45) doprowadzona zostaje taka ilość ciepła, że surówka (1) osiąga stan (2), a więc rozkłada się na opary (4) oraz na mieszaninę ciekłą (3). Ciecz ta ulega chłodzeniu do temperatury t_1 (jak surówka) i w filtrze ulega rozłożeniu na roztwór nasycony (7) i kryształy (6). Ilość doprowadzonego ciepła na kg surówki wyraża się odcinkiem (1, 2). Stąd według reguł wykresu entalpowego to samo ciepło na 1 kg mieszaniny R opuszczającej wurnik wyraża się odcinkiem (3, 8), ma bowiem miejsce rozkład ($S \rightarrow W + R$). Ponieważ mieszanina R rozkłada się na ląg L i kryształy K , więc skoro odcinek (3, 8) oznacza zużycie ciepła na 1 kg mieszaniny, to odcinek (9, 10) da ciepło na 1 kg otrzymanych kryształów.

Od ilości tego doprowadzonego ciepła zależy skład X_R mieszaniny R , a stąd wydajność krystalizacji fazy stałej (reguła dźwigni).

Odcinek (3, 5) oznacza ciepło Q_0 oddane w chłodnicy na 1 kg mieszaniny R , a to samo ciepło oddane na 1 kg otrzymanej soli przedstawia odcinek (10, 6).

Proces taki może być ulepszony przez zastosowanie wymiennika ciepła (rys. 3-46). W wymienniku tym mieszanina R kryształów i roztworu nasy-



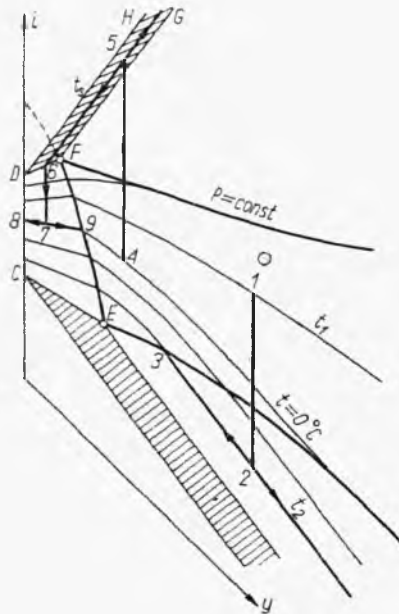
Rys. 3-45. Krystalizacja w wanniku

Rys. 3-46. Krystalizacja w wanniku z wymiennikiem ciepła

conego o temperaturze wrzenia (3) chłodzi się do temperatury t_1 , osiąga stan (5). Ilość ciepła oddana w wymienniku na 1 kg roztworu wyraża się odcinkiem (3, 5). Ponieważ surówka S rozkłada się na opary W i mieszaninę R , więc według reguł wykresu to samo ciepło na 1 kg surówki wyraża się odcinkiem (1, 1'). Znając stan surówki (1), znajdziemy jej stan po zagrzaniu (1'), a więc i temperaturę t_1' . Zużycie ciepła w samym wanniku będzie o tyle mniejsze niż w procesie poprzednim (bez wymiennika), a mianowicie wyrazi się odcinkiem (1', 2) — licząc na 1 kg surówki S . To samo ciepło na 1 kg mieszaniny R wyrazi się odcinkiem (3, 8). Zużycie ciepła na 1 kg otrzymanych kryształów wyraża odcinek (9, 10) stosownie do rozkładu ($R \rightarrow L+K$).

3.2.6. Krystalizacja na wykresie (i , Y)

Stosuje się też ukośnokątny wykres (i , Y) dla krystalizacji, gdzie i oznacza entalpię $(1+Y)$ kg mieszaniny zawierającej 1 kg soli oraz Y kg wody (rozpuszczalnika). Wykres ten w części omówiono przy procesie za-
tężania roztworów, a obecnie uzupełniono w zakresie krzepnięcia i przed-
stawiono na rys. 3-47. Linie izoterm oraz linie rozpuszczalności soli AE ma-



Rys. 3-47. Wykres i , Y dla krystalizacji i ważniejsze przemiany

ją tu przebieg znany. Linia rozpuszczalności lodu EB dąży asymptotycznie do izoterm 0°C (dla wody). Izoterma eutektyczna przedstawia pole zakreskowane poniżej linii CE z dwoma bokami równoległymi. Punkty na tym polu oznaczają układy trójfazowe (sól, lód i roztwór eutektyczny). Ilość tych faz można określić dla każdego punktu na tym polu przy pomocy reguły linii prostej i reguły dźwigni. Izotermy w zakresie sól — roztwór nasycony są liniami prostymi o różnych nachyleniach (jak też na innych wykresach dla krystalizacji).

Izobara P wyznacza izotermę t_r wrzenia roztworu nasyconego DF (mieszaniny soli z tym roztworem) oraz pole kreskowane nad linią DF (mieszaniny trójfazowe: para, roztwór nasycony wrzący, sól). Ponieważ entalpie par występujących w każdej z mieszanin reprezentowanych punktami na linii DF są takie same, więc oba ramiona tego pola izotermicznego są równoległe, a każda linia rozdziału pary z tych mieszanin

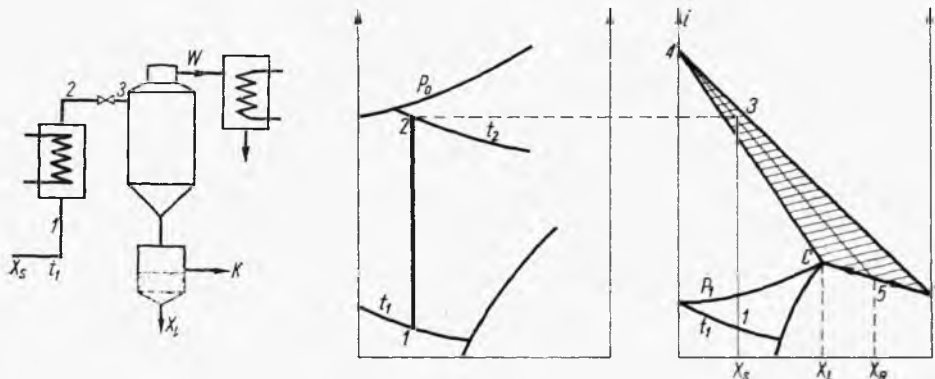
trójskładnikowych (o tej temperaturze t_s) ma to samo nachylenie co odcinki DH lub FG . Również równoległe są izotermy dla układu lód — roztwór nasycony ze względu na nieskończoną długość osi.

Na wykresach tego typu można też przedstawić omówione poprzednio procesy krystalizacyjne. W szczególności jest on przydatny do interpretacji wymrażania rozpuszczalnika lub inaczej zateżenia roztworu przez krystalizację lodu. Roztwór 1 po ochłodzeniu do stanu 2 ulega rozkładowi na roztwór nasycony 3 i lód (punkt lodu leży nieskończenie daleko). Ilość wydzielonego lodu na 1 kg soli wynosi $(Y_2 - Y_3)$.

Analogicznie można też zinterpretować proces krystalizacji przez odparowanie, a mianowicie linia (4, 5) oznacza zagrzewanie, a długość tego odcinka — ciepło doprowadzone (na 1 kg soli). Linia (5, 6) oznacza separację oparów, przy czym ilość tych oparów wynosi $(Y_5 - Y_6)$. Linia (6, 7) oznacza chłodzenie po warniku, a (8, 9) — separację kryształów 8 od roztworu nasyconego 9 (o składzie Y_9).

3.2.7. Krystalizacja przez samoodparowanie

Krystalizacja może nastąpić też przez samoodparowanie. Proces polega na wstępnym ogrzaniu surówki pod ciśnieniem P_0 do temperatury t_2 , a następnie na ekspansji tej cieczy w zaworze redukcyjnym do ciśnienia niższego P (rys. 3-48). Ciśnienie P jest regulowane pracą skraplacza, w któ-

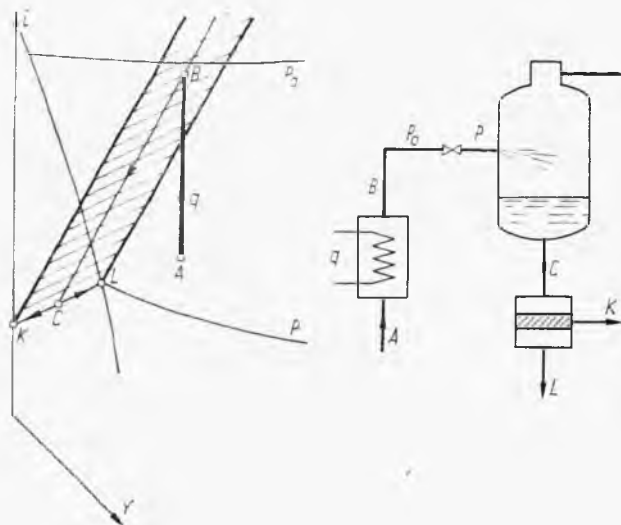


Rys. 3-48. Krystalizacja przez samoodparowanie

rym woda ma temperaturę t_1 , skąd wynika wartość P . W czasie dławienia entalpia i skład nie ulegają zmianie, więc punkty 2 i 3 mają te same położenie na wykresie dla ciśnienia P_0 i P . Otrzymuje się mieszaninę (5) złożoną z soli i roztworu o temperaturze nieco wyższej od t_1 (para nad roztworem jest przegrzana) i zawartości soli X_R . Mieszanina ta rozkłada się na roztwór nasycony (6) i kryształy (7). Zużycie ciepła w zagrzewaczu na 1 kg surówki określa odcinek (1, 2). Ciepło to możemy przeliczyć analo-

giczne jak w poprzednich przykładach na 1 kg otrzymanej soli. Od ilości tego ciepła zależec będzie wydajność krystalizacji.

Proces ten można też zinterpretować na wykresie (i, Y) (rys. 3-49). Surowiec A zostaje zagrzany pod ciśnieniem P_0 do stanu B . Ciepło doprowadzane mierzy się odcinkami AB . Następnie ciśnienie ulega redukcji do wartości P . Wskutek izentalpowości procesu dławienia punkt B przedsta-



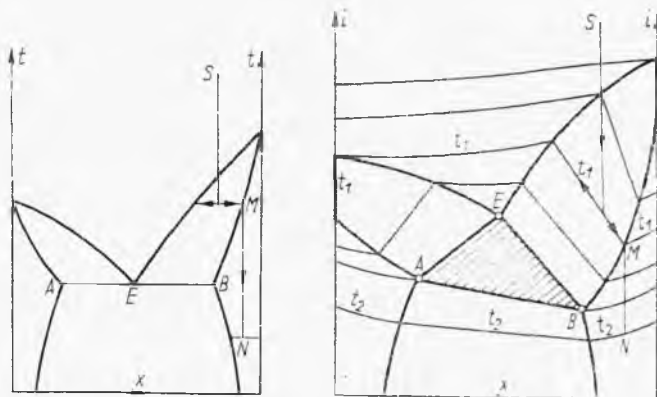
Rys. 3-49. Interpretacja krystalizacji przez samoodparowanie na wykresie i, Y

wia też stan po zdławieniu. Jednakże obecnie aktualna jest izoterma t_2 (odnosząca się do ciśnienia p_2). W separatorze oddzielają się opary o tej temperaturze oraz powstaje mieszanina ciepla C złożona z kryształów K i roztworu nasyconego L . Posługując się znanymi regułami, można stąd łatwo określić ilości poszczególnych produktów każdego z rozdzielów.

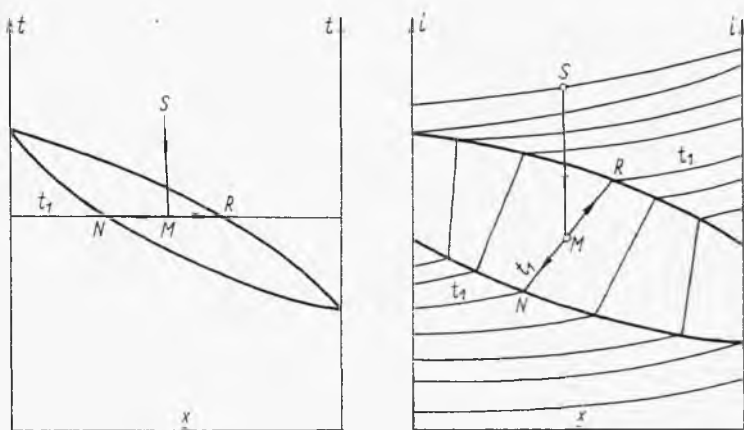
3.2.8. Szczególne układy krystalizacyjne

W niektórych układach może występować ograniczona rozpuszczalność składników w fazie stałej. W tym przypadku nie krystalizują czyste składniki, ale tzw. kryształy mieszane (roztwory stałe). Jak wskazano na rys. 3-50, skład otrzymanych kryształów M podczas procesu krystalizacji przez chłodzenie będzie zależny od końcowej temperatury procesu. Ze względu jednak na powolność zmian w fazie stałej trzeba się liczyć z możliwościami tworzenia się stanów nietrwałych, tj. stopniowego dochodzenia do stanu K przez szereg stanów pośrednich. Maksymalne stopnie wzajemnej rozpuszczalności obu składników w fazie stałej reprezentują punkty A i B odpowiadające temperaturze eutektycznej. W tej temperaturze po-

wstaje układ złożony z roztworu eutektycznego E oraz kryształów o składach odpowiadających punktom A i B . Po ochłodzeniu kryształów do niższej temperatury, np. do stanu N , pozostaje faza stała w postaci rozkładu stałego bez rozkładu na składniki. Przy pomocy reguły dźwigni można



Rys. 3-50. Krystalizacja układów z ograniczoną rozpuszczalnością w fazie stałej

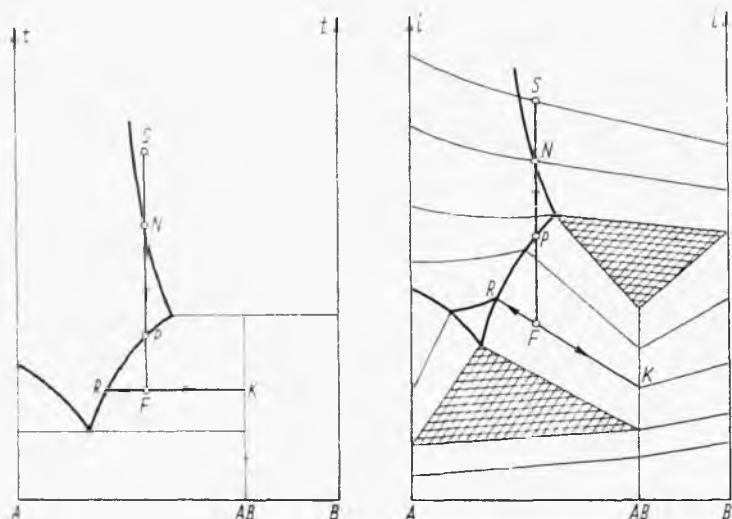


Rys. 3-51. Krystalizacja układu z niepełną rozpuszczalnością w fazie stałej

ułożyć bilans materiałowy, przy czym odpowiednie odcinki pionowe na wykresie entalpowym podają pozycje bilansu cieplnego.

Skrajnym przypadkiem jest, zresztą rzadko spotykany układ, z nieograniczoną rozpuszczalnością (rys. 3-51), gdzie po ochłodzeniu można otrzymać kryształy mieszane w całym zakresie skali stężeń. Po ochłodzeniu ciekłej surówki S do temperatury t_1 następuje rozkład na kryształy mieszane (roztwór stały) N oraz roztwór pozostały ciekły R .

Możliwe są też układy, gdy jedna z postaci, np. sól uwodniona, wykazuje anormalną rozpuszczalność, tj. ze wzrostem temperatury jej rozpuszczalność maleje (np. układy: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$). Otrzymuje się wówczas wykresy fazowe i entalpowe typu przedstawionego na rys. 3-52. Rozpuszczalność składnika *B* wykazuje wzrost przy spadku temperatury. Przy ochłodzeniu surówki *S* złożonej z roztworu oraz kryształów *B* nie występuje dalsze wydzielanie się tych kryształów, ale ich rozpuszczanie. Po osiągnięciu stanu *N* faza stała w ogóle zanika, a w stanie *P* poja-



Rys. 3-52. Krystalizacja układu z anormalną rozpuszczalnością

wia się ona znowu, ale w postaci kryształów uwodnionych *AB*. Po ochłodzeniu do stanu *F* ilość kryształów soli uwodnionej rośnie. Ostatecznie uzyskuje się produkty *K* (kryształy *AB*) oraz roztwór *R*, nasycony względem tej soli uwodnionej.

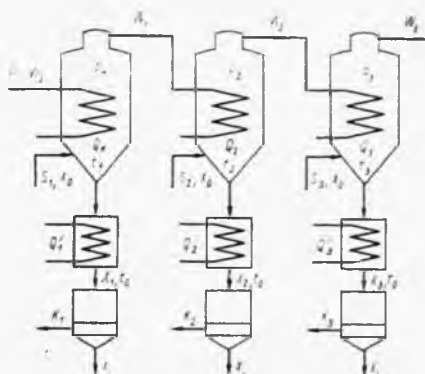
3.2.9. Krystalizacja wielostopniowa

Poznanie zasady graficznego rozwiązywania krystalizacji z odparowaniem oraz znana zasada wyparki wielodziałowej pozwalają określić przebieg procesu krystalicznego wielostopniowego.

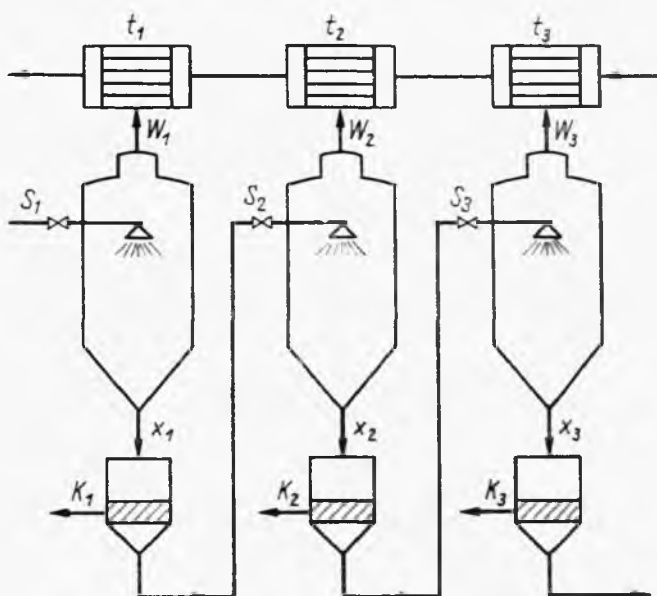
Proces może przebiegać według schematu przedstawionego na rys. 3-53. Każdy dział jest osobno zasilany surówką o składzie X_0 i produkty z każdego działu o składach X_1 , X_2 , X_3 są chłodzone do temperatury t_0 . Ciśnienie w ostatnim dziale jest regulowane temperaturą skraplania t_n . Ciśnienie w działach P_1 , P_2 , P_3 jest określone w ten sam sposób jak w wyparce działowej.

Ilości surowca S_1, S_2, S_3 dopływające do każdego działu są odpowiednio regulowane, aby ciepło kondensacji oparów z działu poprzedniego pokryło zapotrzebowanie ciepła na żądany rozkład.

Inny system krystalizacji wielostopniowej może polegać na samoodparowaniu, co przedstawiono na rys. 3-54. Ciśnienie w każdym dziale odpo-



Rys. 3-53. Krystalizacja wielostopniowa

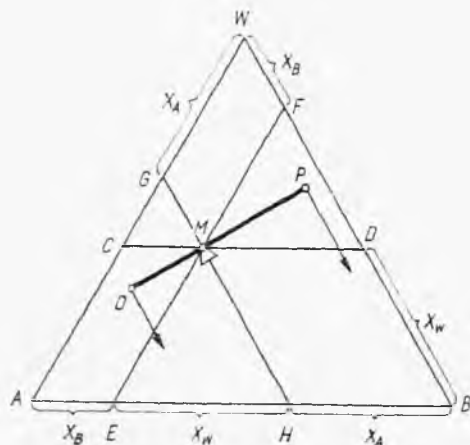


Rys. 3-54. Krystalizacja wielostopniowa przez samoodparowanie

wiada temperaturom kondensacji t_1, t_2, t_3 w odpowiednim skraplaczu. Rozkład tych temperatur zależy od ilości wody chłodzącej. W każdym dziale w wyniku dławienia zachodzi samoodparowanie. Kryształy zostają oddzielone na filtrze i w ilościach K_1, K_2, K_3 — odprowadzone z każdego działu jako produkt.

3.2.10. Krystalizacja z roztworu dwóch soli

W przypadku roztworu dwóch soli A i B w rozpuszczalniku W skład roztworu nie może być przedstawiony na osi, lecz na trójkącie (rys. 3-55). Wierzchołki oznaczają składniki A , B , W . Boki określają roztwory lub mieszaniny dwuskładnikowe AB , AW , BW . Punkty na powierzchni trójkąta określają składy mieszanin trójskładnikowych (A , B , W). Oś AB oznacza



Rys. 3-55. Reguły wykresu entalpowego

stany, gdy ułamek (lub procent) składnika W , czyli $X_W = 0$. Stąd linia CD przechodząca przez punkt M określająca dany roztwór odpowiada określonej wartości X_W , którą można odczytać na bokach AW lub BW .

Analogicznie EF równoległa do AW przechodząca przez punkt M odpowiada stałym wartościom X_B , co też odczytujemy na odpowiednim boku. To samo tyczy się linii GH dającej możliwość znalezienia wartości X_A . Ponieważ jest $AC - EM - EH$, stąd EH jest równe X_W , skąd też wynika, że

$$X_A + X_B + X_W = 1 \quad [3-107]$$

jeżeli przyjmiemy każdy bok trójkąta za jednostkę.

Przypuśćmy, że roztwór trójskładnikowy O mieszamy z roztworem trójskładnikowym P . Bilans ogólny materiałowy ma postać

$$O + P = M \quad [3-108]$$

gdzie M — to masa otrzymanej mieszaniny. Analogicznie można ułożyć bilans składnika A i B

$$OX_{AO} + PX_{AP} = MX_{AM} \quad [3-109]$$

$$OX_{BO} + PX_{BP} = MX_{BM} \quad [3-110]$$

Dla składnika W równania nie układamy, gdyż jego zawartości wynikają z danych X_A i X_B . Eliminując w tych równaniach M , otrzymamy

$$P(X_{AP} - X_{AM}) = O(X_{AO} - X_{MO}) \quad [3-111]$$

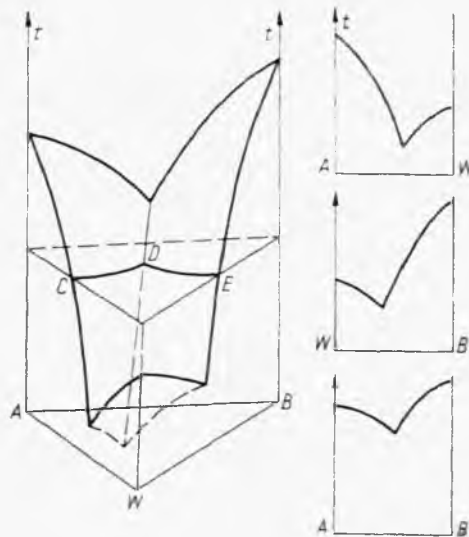
$$P(X_{BP} - X_{BM}) = O(X_{BO} - X_{MO}) \quad [3-112]$$

Otrzymujemy dwa równania odpowiadające regule dźwigni. Dzieliąc zaś je przez siebie, mamy

$$\frac{X_{AP} - X_{AM}}{X_{BP} - X_{BM}} = \frac{X_{AO} - X_{MO}}{X_{BO} - X_{MO}} \quad [3-113]$$

Jest to równanie linii prostej, wskazujące, że reguła linii prostej obok reguły dźwigni ma zastosowanie w wykresie trójkątnym. Sposób ich zastosowania przedstawiono na rys. 3-55. Punkt M leży na prostej OP , odległości zaś OM i MP mają się do siebie jak masy składnika P do O .

Stosunki fazowe (temperatury nasycenia, topnienia) ilustruje model przestrzenny (rys. 3-56), gdzie na podstawie trójkąta składów (ABW) wzno-



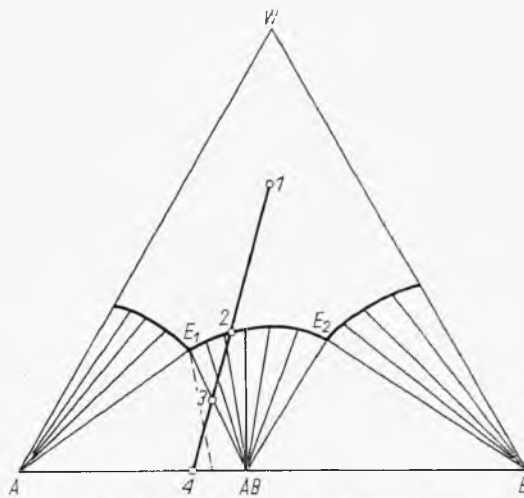
Rys. 3-56. Model fazowy dla układu z dwiema solami

są się osie temperatur. Ściany boczne tego modelu dają wykresy fazowe dwuskładnikowe AB , AW , BW . Przekrój poziomy daje trójkąt izotermiczny (rys. 3-57), gdzie linia CD oznacza roztwory nasycone względem soli A , linia DE — roztwory nasycone (w tej stałej temperaturze) względem soli B , punkt zaś „eutoniczny” D — stan nasycenia względem obu soli. Stan N oznacza roztwór nienasycony, F — według reguły linii prostej i reguły dźwigni oznacza mieszaniny soli stałej A i roztworów nasyconych G . Analogicznie H — to mieszaniny soli B i roztworu nasyconego I . Punkt K oznacza układ trójfazowy złożony z roztworu nasyconego D względem obu soli

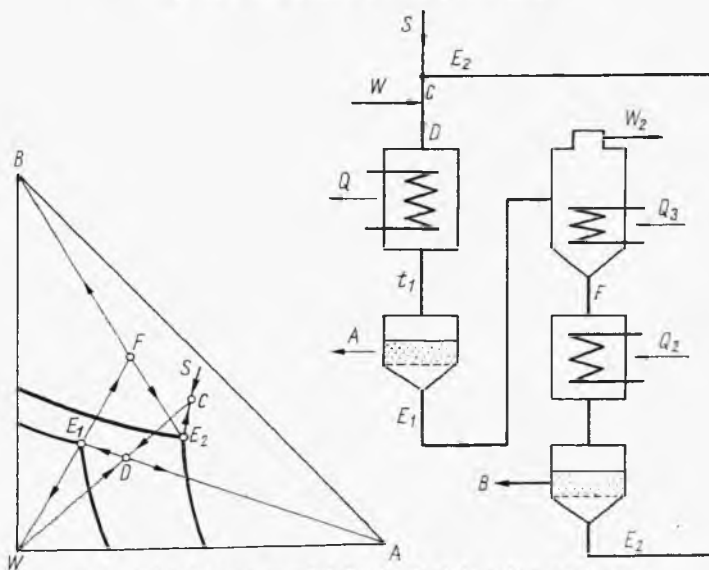
oddawanie wody krystalizacyjnej i stopniowe przechodzenie soli uwodnionej (w jej mieszaninie z solą F) w sól bezwodną B .

Możliwe są też przypadki tworzenia się soli podwójnej AB (rys. 3-59). W tym przypadku przy zateżeniu roztworu 1 następuje stan nasycenia 2 w sól podwójną AB . Następnie krystalizuje ta sól aż po długim osiągnięciu stanu 3 zaczyna obok tej soli podwójnej AB krystalizować również sól A . Skład roztworu E_1 powstaje wówczas stały (pierwszy roztwór eutoniczny nasycony względem soli AB i A).

Proces rozdzielania układu dwóch soli zilustrowano na rys. 3-60. Dla celów obliczeń procesowych dogodniej jest przekształcić wykres równowagi



Rys. 3-59. Układ z solą podwójną



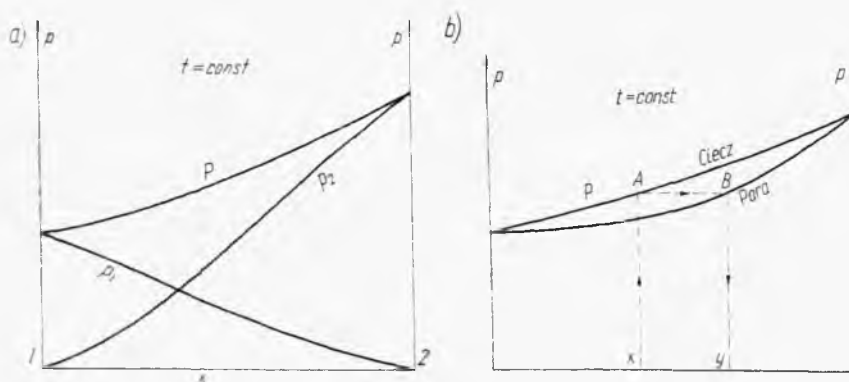
Rys. 3-60. Proces rozdzielania dwóch soli z roztworu

na układ trójkątno-prostokątny. Wówczas współrzędne na osiach podają wprost zawartości składnika A i B. Wykorzystuje się tu różne położenie układu linii nasycenia w dwóch temperaturach t_1 i t_2 (np. rozdzielanie KCl i NaCl). Roztwór surowy dwóch soli S miesza się z ługiem zawierającym E_2 , dając roztwór C . Dodaje się teraz określoną ilość rozpuszczalnika W_1 , aby osiągnąć stan D . Po ochłodzeniu do temperatury t_1 możliwy jest rozkład na sól A , oraz ług E_1 . Ług ten zatęże się przez odparowanie, osiągając stan roztworu stężonego F . Po ewentualnym ogrzaniu do temperatury t_2 uzyskuje się możliwość rozdzielania kryształów B oraz otrzymanie ługu E_2 , który zawraca się do obiegu. Bilans materiałowy każdego strumienia można określić przy pomocy reguły dźwigni.

3.3. Destylacja

3.3.1. Sposoby przedstawiania równowagi destylacyjnej

Proces destylacji opiera się na wykorzystaniu różnicy między składem cieczy i pary w stanie równowagi. Stąd znaczenie metod określania równowag destylacyjnych, doświadczalnych lub obliczeniowych, które po-



Rys. 3-61. Izotermy destylacyjne

daje termodynamika procesowa. W przypadku roztworów dwuskładnikowych równowagi te można przedstawiać na wykresach.

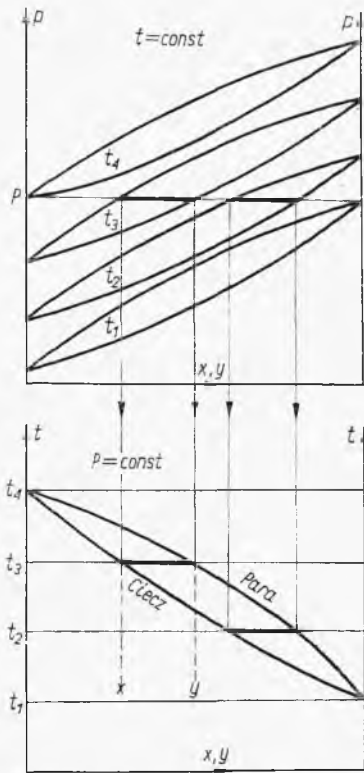
Podstawowe dane równowagi przedstawiono w postaci izoterm (rys. 3-61) podających wartości ciśnień cząstkowych p_1 i p_2 — składników oraz ich sumę P , czyli ogólną prężność pary nad roztworem, zależnie od jego składu wyrażonego ułamkiem molowym x_1 bardziej lotnego składnika (rys.

3-61a). Skład pary y_1 (ułamek molowy bardziej lotnego składnika) jest równy stosunkowi ciśnień

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \quad [3-115]$$

Stąd znając izobarę cieczy (krzywa prężności P na rys. 3-61a), można określić skład pary y dla każdego składu cieczy x , a stąd obok tej izobary cieczy, przedstawić izobarę pary (rys. 3-61b). Poziome odcinki między tymi krzywymi ilustrują składy faz x, y , będących w równowadze.

Dysponując pękiem takich izoterm, można skonstruować izobarę równowagi dla określonego ciśnienia, tak to ilustruje rys. 3-62 (przeniesienie danych z układu p, x na układ t, x). Wykres izobary podaje więc tempera-



Rys. 3-62. Konstrukcja izobary destylacyjnej

tury wrzenia t cieczy o składzie x , pod danym ciśnieniem P , oraz skład pary y będącej w stanie równowagi z tą cieczą. Dolna linia podaje składy cieczy górna zaś — składy pary (wyrażone ułamkiem molowym bardziej lotnego składnika).

W wielu problemach znajomość temperatury wrzenia nie jest konieczna co pozwala uprościć sposób przedstawienia równowagi, a mianowicie od-

czytane z przebiegu izobary wartości x , y (poziome odcinki między obu krzywymi) można przedstawić w postaci jednej krzywej równowagi w układzie x , y (rys. 3-63).

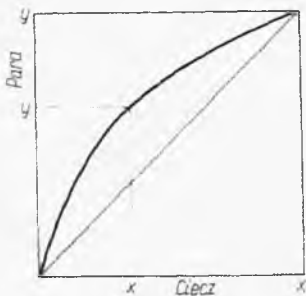
Krzywe równowagi w układzie (x, y) można przedstawić równaniem:

$$y = \frac{\lambda x}{1 + (\lambda - 1)x} \quad [3-116]$$

Równanie to jest konsekwencją definicji lotności względnej

$$\alpha = \frac{p_1/x_1}{p_2/x_2} \quad [3-117]$$

Jeżeli lotność względna jest stała w całym zakresie stężeń, stosowność równania jest łatwa. Jednakże przeważnie jest ona zmienna ze skła-



Rys. 3-63. Równowaga w układzie x, y

dem cieczy. Termodynamika procesowa przedstawia równania izoterm równowagi (składników) w postaci następującej:

$$p_1 = \gamma_1 x_1 P_1 \quad [3-118]$$

$$p_2 = \gamma_2 x_2 P_2 \quad [3-119]$$

gdzie P_1 i P_2 — prężności par nasyconych czystych składników, a γ_1 i γ_2 — tzw. współczynniki aktywności składników w roztworze. Równania te aktualne zresztą dla niezbyt wysokich ciśnień (zwykle stosowanych w destylacji) prowadzą do następującego wyrażenia lotności względnej:

$$\alpha = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2} \quad [3-120]$$

Współczynniki aktywności określa się przy pomocy jednej z wielu metod termodynamiki. Najbardziej znane są równania van Laara:

$$\ln \gamma_1 = \frac{B/T}{\left(1 + A \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad [3-121]$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{AB/T}{\left(A + \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad [3-122]$$

gdzie A i B — stałe dla danego układu znajduwane z tabeli lub obliczone z minimum danych równowagi, a T — temperatura bezwzględna.

W przypadku wyższych ciśnień równania [3-118] i [3-119] modyfikują, gdyż zamiast ciśnień należy tam wstawić aktywności fazy gazowej, określone metodami termodynamicznymi. Izoterma przedstawia wtedy równanie

$$y_1 a_{1P} = \gamma_1 x_1 a_{1P_1} \quad [3-123]$$

gdzie a_{1P} — oznacza aktywność składnika pod ciśnieniem ogólnym, P , a a_{1P_1} — pod ciśnieniem P_1 równym prężności jego pary nasyconej.

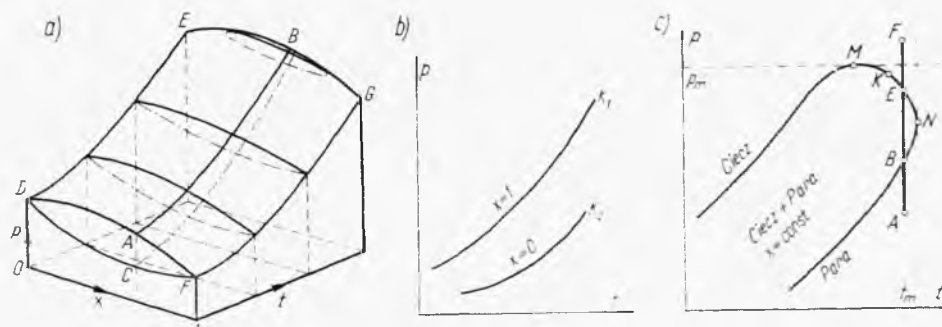
Metodyka obliczeń izobary równowagi destylacji rzeczywistego roztworu ma przebieg następujący. Dla danego ciśnienia P wybieramy temperaturę (leżącą między temperaturami wrzenia obu składników pod tym ciśnieniem). Z wykresów uogólnionych znajdujemy aktywności fazy gazowej (dla tej temperatury oraz ciśnienia P oraz ciśnień równych prężności pary składników tej temperaturze). Następnie zakładamy przypuszczalny skład roztworu x_1 wrzącego w tej temperaturze i przy pomocy równań van Laara określamy γ_1 i γ_2 , a następnie z równania aktywności określamy y_1 i y_2 . Jeżeli suma $(y_1 + y_2)$ różni się od jedności, należy założyć ponownie inny skład roztworu x_1 aż do uzyskania zgodności $(y_1 + y_2 = 1)$. W ten sposób określimy inne współrzędne (x_1, y_1) punktów izobary równowagi.

W przypadku układów wieloskładnikowych ograniczamy się najczęściej do układów homologowych, gdzie równowagę można przedstawić w postaci równań (dla każdego składnika)

$$y_i = K_i x_i \quad [3-124]$$

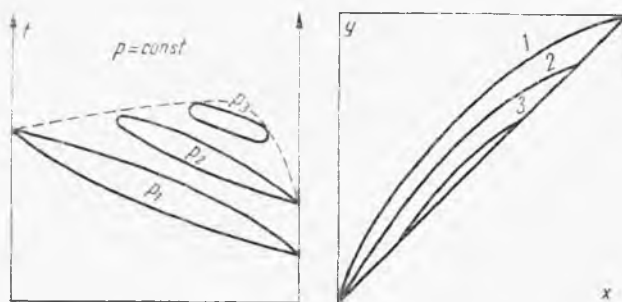
gdzie K_i — funkcja ciśnienia i temperatury niezależna jednak od zawartości innych składników (tablice). W przypadkach bardziej ogólnych trzeba stosować specjalne metody obliczeniowe termodynamiki roztworów (np. skomplikowane równania van Laara dla układów wieloskładnikowych) lub też opierać się na bezpośrednich danych doświadczalnych.

Szczególne zjawiska zachodzą w bliskości stanu krytycznego. Krzywe prężności pary dla czystych składników kończą się w odpowiednich stanach krytycznych K_1, K_2 (rys. 3-64b), natomiast roztwory wykazują wła-



Rys. 3-64. Równowaga w bliskości stanu krytycznego

ściwe im inne stany krytyczne. Przekrój modelu przestrzennego: p , t , x (rys. 3-64a) przy $x = \text{const}$ daje krzywą „prężności” pary dla mieszaniny posiadającej 2 gałęzie (rys. 3-64c). Okazuje się, że dla mieszaniny dwuskładnikowej stan krytyczny nie odpowiada ani maksimum temperatury t_m , ani maksimum ciśnienia p_m . Z tego też względu możliwe jest zjawisko „wstecz-



Rys. 3-65. Izobary w bliskości stanu krytycznego

nej kondensacji”, a mianowicie gaz F przy izotermicznej ekspansji do stanu A przechodzi przez zakres dwufazowy (między krzywymi), co oznacza częściową kondensację.

Można też wywnioskować, że w bliskości stanów krytycznych charakter izobar ulega zmianie (rys. 3-65). Mogą być one ograniczone tylko do pewnego zakresu składów, poza tym zakresem nie występuje już faza ciekła.

Oprócz wykresów fazowych w obliczeniach destylacyjnych stosuje się też wykresy entalpowe.

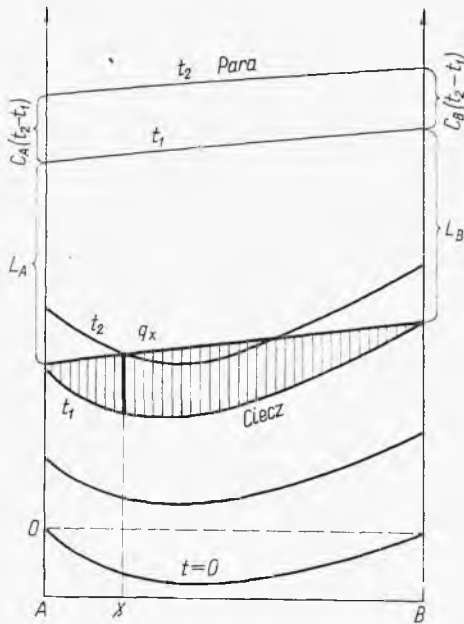
Przebieg izoterm dla fazy ciekłej konstruuje się na wykresie entalpowym analogicznie jak przy krystalizacji w oparciu o dane ciepła rozpuszczenia i rozcieńczania.

Dysponując przebiegiem izoterm można określić ciepła mieszania (rys. 3-66) izotermicznego q_x lub też zmiany temperatury ($t_1 \rightarrow t_2$) przy mieszanii adiabatycznym.

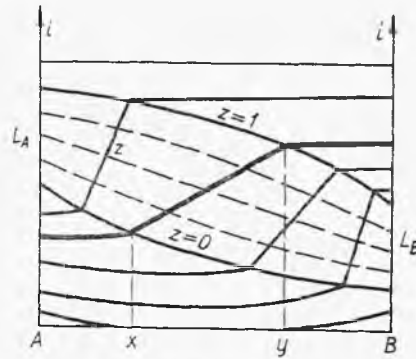
Wpływ ciśnienia na entalpię cieczy jest niewielki. W przybliżeniu można przyjąć wartość tych samych izoterm cieczy nawet dla dużego zakresu ciśnień.

W zakresie fazy parowej izoterm są liniami prostymi, gdyż przy mieszaniu gazów nie występują efekty cieplne. Entalpia pary czystego składnika może być określona przez dodanie ciepła molowego parowania L (rys. 3-66) do entalpii cieczy w tej samej temperaturze, np. podstawowej. Dysponując ciepłami molowymi składników parowych w różnych temperaturach, można stąd określić przebieg innych izoterm fazy gazowej. Również i dla fazy gazowej pomija się na ogół wpływ ciśnienia na entalpię, tzn. że dany pęk izoterm może być aktualny w pewnym zakresie ciśnień.

Na wykresie tym można też przedstawić przebieg izobary, równowagi ciecz — para dla określonego ciśnienia. Współrzedną tej izobary można przenieść z wykresu równowagi fazowej (rys. 3-67). Odcinki izoterm między izobarą pary ($z = 1$) i cieczy ($z = 0$) są prostymi, gdyż w składzie ciecz — para zmiana entalpii jest proporcjonalna do stosunku tych faz.



Rys. 3-66. Ciepło mieszania cieczy



Rys. 3-67. Izobary cieczy pary

Dzieląc te odcinki izoterm w pewnej proporcji, można otrzymać linie stałej wilgotności pary ($z = \text{const}$). Na osiach układu odległości między izobarą są równe ciepłom parowania składników.

3.3.2. Destylacja równowagowa dwuskładnikowa

Proces destylacji równowagowej polega na częściowym odparowaniu surówki S w ten sposób, aby powstałe opary D stykały się z cieczą pozostałą W . Zwykle odbywa się to podczas przepływu surówki przez ogrzaną z zewnątrz rurę (rys. 3-68). W układzie takim w każdym przekroju rury panują warunki zbliżone do równowagowych.

Przebieg tego procesu dla mieszaniny dwuskładnikowej można przedstawić na wykresie (rys. 3-69). Znając ciśnienie procesu oraz temperaturę t_1 , do której została zagrzana surówka S o stanie (t_0, x_0) , z wykresu odczytamy składy x — „cieczy wyczerpanej” W oraz y — destylatu D .

Bilansując cały proces, oraz jeden składnik otrzymamy równania

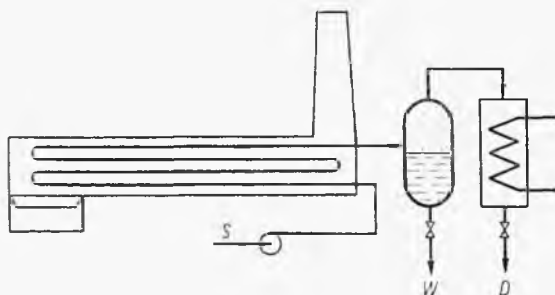
$$S = W + D \quad [3-125]$$

$$Sx_0 = Wx + Dy \quad [3-126]$$

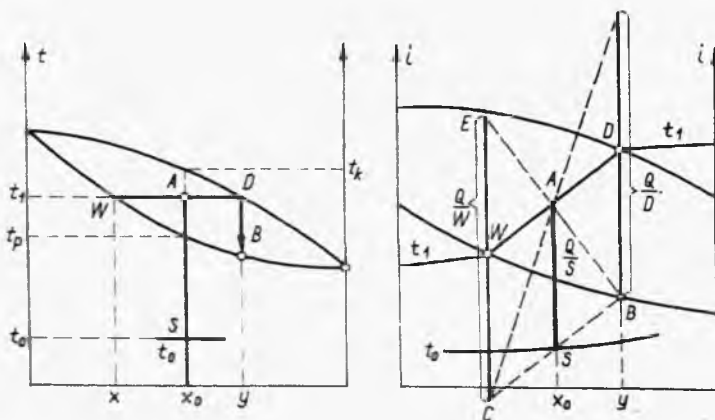
Stąd wynika stopień destylacji Z_d , czyli stosunek ilości destylatu (w molach) do ilości surówki

$$Z_d = \frac{D}{S} = \frac{x_0 - x}{y - x} \quad [3-127]$$

Z wykresu entalpowego (rys. 3-69) można określić ilość ciepła doprowadzoną podczas procesu Q . Odcinek AS wyraża ciepło na 1 mol surówki



Rys. 3-68. Destylacja równowagowa: S — surówka, W — „ciecz wyczerpana”, D — destylat



Rys. 3-69. Bilans destylacji równowagowej

(Q/S) , odcinek FB — to samo ciepło na 1 mol destylatu, a odcinek EC na 1 mol cieczy wyczerpanej. Ciepło skroplenia 1 mol destylatu wyraża odcinek DB .

Z wykresu fazowego można też łatwo odczytać początkową temperaturę destylacji t_p , odpowiadającą początkowemu momentowi destylacji ($Z_d = 0$), wynikającą z przecięcia się izobary cieczy z linią skład surówki

x_0 . Analogicznie można też znaleźć końcową temperaturę destylacji t_k , w której zanika ostatnia kropla cieczy ($Z_d = 1$). Temperatura ta odpowiada przecięciu linii składu surówki x_0 z izobarą pary. Oczywiście do stanu tego się nie dochodzi, ale proces zakończy się przy $Z_d < 1$.

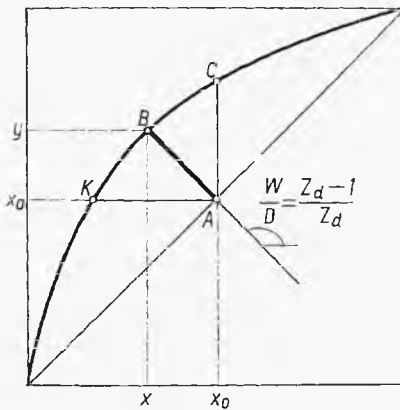
Proces destylacji równowagowej można też zinterpretować na wykresie x, y . Z równań bilansowych [3-125] i [3-126] lub z reguły dźwigni wynika zależność

$$W(x_0 - x) = D(y - x_0) \quad [3-128]$$

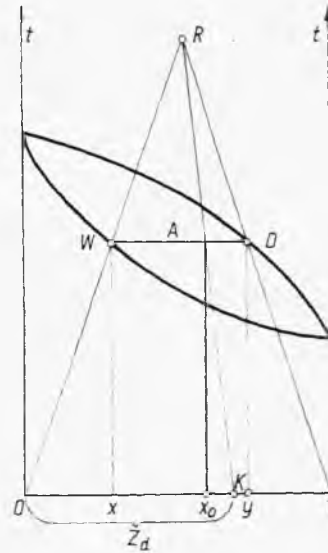
Wynikający stąd stosunek W/D można przedstawić w postaci zależności

$$\frac{W}{D} = \frac{S - D}{D} = \frac{1 - D/S}{D/S} = \frac{1 - Z_d}{Z_d} = \frac{y - x_0}{x - x_0} \quad [3-129]$$

Ostatniej zależności odpowiada linia AB na wykresie (rys. 3-70). Z punktu A na dwuosiowym układzie o współrzędnych odpowiadających składowi surówki kreślimy linie AB o nachyleniu $— (W/D)$ obliczonym



Rys. 3-70. Interpretacja destylacji równowagowej na wykresie (x, y)



Rys. 3-71. Określenie graficzne stopnia destylacji

według ostatniego równania dla żądanego stopnia destylacji Z_d . Przecięcie tej linii z krzywą równowagi daje skład odcieku x i oparów y , czyli produktów destylacji (współrzędne punktu B).

Przy zmianie stopnia destylacji Z_d zmienia się też nachylenie tej linii operacyjnej. W skrajnym przypadku $Z_d = 0$ będzie ona miała położenie AC , a przy $Z_d = 1$ przybierze ona postać linii AK .

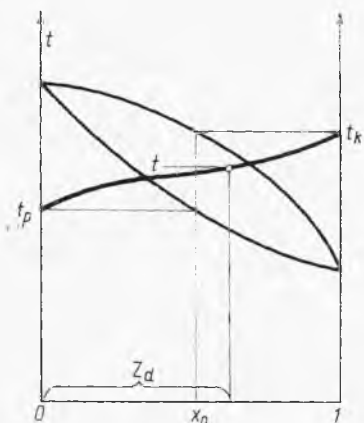
Wartości stopnia destylacji Z_d można też odczytać z wykresu fazowego (Tregubow). Jeżeli jest określona temperatura końcowa procesu, wynika wtedy linia równowagi WD na rys. 3-71. Prowadząc dwa promienie przez

punkty O , W oraz D , 1 , uzyskamy z ich przecięcia punkt operacyjny R . Linia RA wyznacza na osi składów odcinek OK równy stopniowi destylacji. Konstrukcję tę łatwo udowodnić metodą geometryczną, gdyż z proporcji wynika równość stosunków $OK/O1$ oraz WA/WD . Ale uwzględniając znaczenie tych odcinków oraz wyrażenie [3-127], otrzymamy

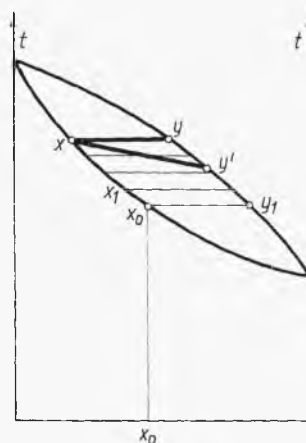
$$\frac{OK}{O1} = Z_d = \frac{WA}{WD} = \frac{x_0 - x}{y - x} \quad [3-130]$$

Wykonując serię takich oznaczeń dla różnych temperatur (różnych położen cięciwy równowagi w granicach temperatur od t_p do t_k) można uzyskać tzw. linie jednokrotnego odparowania, przedstawiającego zależność stopnia odparowania od temperatury dla określonej surówki x_0 (rys. 3-72).

Należy wreszcie zwrócić uwagę, że w warunkach rzeczywistego przebiegu tego typu destylacji, proces zbliża się do warunków równowagi, ale jej w pełni nie osiąga. Tak więc początkowo ciecz o składzie x_0 daje opary y_1 , a skład jej zmienia się przez to do wartości x_1 . Stąd powstają nowe opa-



Rys. 3-72. Linia jednokrotnego odparowania



Rys. 3-73. Odchylenie dla procesu rzeczywistego destylacji równowagowej

ry o składzie y_2 itd. (rys. 3-73). Jeżeli przepływ jest powolny, tj. czas zetknięcia faz długi, wówczas u wylotu aparatu powinna opuszczać ciecz o składzie x oraz będące z nią w równowadze opary y . Przy ograniczonym jednak czasie procesu mieszanina wytworzonych oparów nie zdąży zmienić swego składu zgodnie z prawami równowagi i aparat opuści para o składzie y' pośrednim między wartościami y_0 i y . To odchylenie, oznaczające większe rozfrakcjonowanie, niż to wynika z równowagi (a więc korzystne), będzie tym większe, im szybszy będzie przepływ cieczy przez rurę.

3.3.3. Destylacja równowagowa wieloskładnikowa

Stopień rozfrakcjonowania (różnica $y-x$) w procesie destylacji równowagowej jest na ogół niewielki ze względu na ograniczenia równowagi. Jednakże osiągnięte korzyści będą dość istotne w przypadku procesu destylacji wieloskładnikowej, zwłaszcza gdy składniki wykazują dość znaczne różnice w lotności. W tym przypadku najczęściej mamy do czynienia z układami, których fazę ciekłą można traktować jako roztwór doskonały. Stąd równowagę dla składnika i przedstawia równanie

$$y_i = K_i x_i \quad [3-131]$$

gdzie współczynnik równowagi K_i jest funkcją (P, T). Dla każdego składnika aktualne jest również równanie stopnia destylacji [3-127]

$$Z_d = \frac{x_{0i} - x_i}{y_i - x_i} \quad [3-132]$$

Z obu tych równań można określić zawartość tego składnika w destylacie

$$y_i = \frac{x_{0i}}{Z_d + \frac{1}{K_i}(1 - Z_d)} \quad [3-133]$$

Również suma Σy_i musi być równa jedności, stąd mamy

$$\sum_1^n \frac{x_{0i}}{Z_d + \frac{1}{K_i}(1 - Z_d)} = 1 \quad [3-134]$$

Posługiwanie się tym równaniem dla danego ciśnienia polega na obiorze temperatury końcowej procesu. Stąd wynikają wartości współczynników równowagi K_1, K_2 i K_3 (wartości te podane są w odpowiednich tablicach). Z ostatniego równania można wtedy określić (np. graficznie) stopień destylacji Z_d .

Stąd można określić każdy człon sumy ostatniego równania, będący ułamkiem y_i w destylacie. Znajdujemy więc pełny skład destylatu jako funkcję Z_d . Skład cieczy wyczerpanej możemy określić z bilansu każdego ze składników, gdyż

$$x_{0i} = Z_d y_i + (1 - Z_d) x_i \quad [3-135]$$

Stąd znajdujemy kolejne zawartości x_i składników w cieczy wyczerpanej.

W podobny sposób może być prowadzony proces częściowej kondensacji.

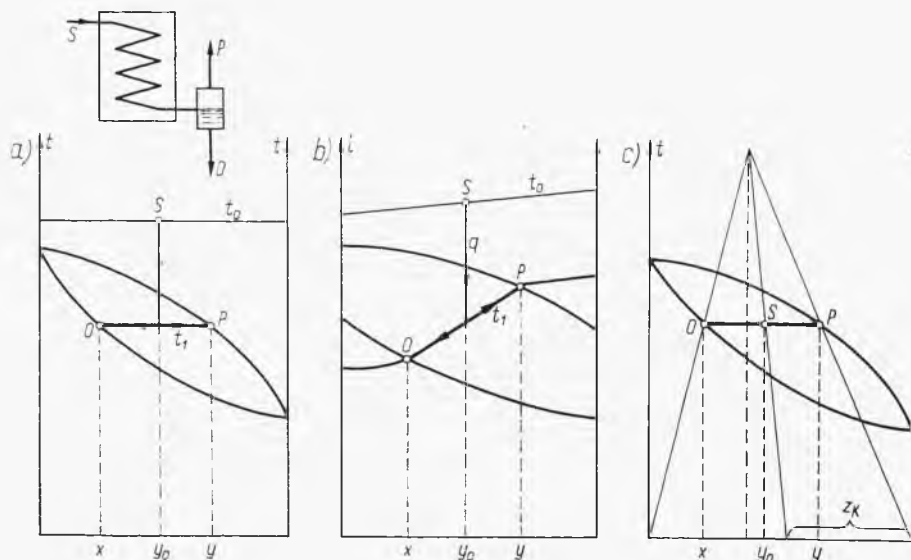
Z równania [3-134] można łatwo znaleźć warunki początku destylacji. Odpowiada temu warunek $Z_d = 0$, uwzględnienie czego prowadzi do równania

$$\sum x_{0i} K_i = 1 \quad [3-136]$$

Rozwiązanie polega na znalezieniu (metodą prób i błędów) takiej temperatury początku destylacji, której odpowiadające współczynniki równowagi $K_1, K_2, K_3 \dots$ spełniają ostatnie równanie.

3.3.4. Kondensacja równowagowa (deflegmacja)

Jeżeli dysponujemy surówką parową, wówczas można osiągnąć pewne rozfrakcjonowanie w procesie kondensacji równowagowej oparów, czyli „deflegmacji” prądowej. Ma to miejsce przy przepływie w dół oparów w skraplaczu (rys. 3-74a). Można przyjąć, że wytworzony odciek O osiąga stan równowagi z nieskroplonymi oparami P . Następuje tu też rozfrak-



Rys. 3-74. Interpretacja kondensacji równowagowej (deflegmacji współprądowej)

cjonowanie oparów surowych o składzie y_0 na odciek o składzie x oraz destylat (opary) o składzie y . Ilość ciepła można też znaleźć z wykresu entalpowego (rys. 3-74c).

W tym procesie można zdefiniować stopień kondensacji, Z_k jako stosunek ilości odcieku (kondensatu) O do ogólnej ilości surówki S . Na zasadzie analogicznych bilansów jak dla destylacji, tj. bilansu ogólnego

$$S = O + P \quad [3-137]$$

oraz bilansu jednego składnika

$$S y_0 = O x + P y \quad [3-138]$$

można dojść do następującego wyrażenia dla stopnia kondensacji:

$$Z_k \equiv \frac{O}{S} = \frac{y - y_0}{y - x} \quad [3-139]$$

gdzie y_0 — skład surówki parowej.

Stopień kondensacji można też przedstawić graficznie (rys. 3-74c) na zasadzie analogicznego związku proporcji geometrycznych, jak to miało miejsce dla destylacji.

Dla kondensacji wieloskładnikowej dla każdego składnika obowiązuje równanie typu [3-139], skąd wynika zawartość każdego ze składników w kondensacie

$$x_i = \frac{y_{0i}}{Z_k + K_i(1 - Z_k)} \quad [3-140]$$

Na tej zasadzie można sformułować warunek dla procesu kondensacji wieloskładnikowej

$$\sum \frac{y_{0i}}{Z_k + K_i(1 - Z_k)} = 1 \quad [3-141]$$

Stąd znając temperaturę kondensacji, a więc i współczynniki równowagi: K_1, K_2, K_3, \dots , z powyższego równania określa się stopień kondensacji Z_k .

Każdy wyraz wymienionej sumy jest ułamkiem danego składnika w cieczy stosownie do równania [3-140]. Zawartość zaś tego ułamka w oparach nieskroplonych znajdujemy z równania bilansu ogólnego (dla każdego ze składników)

$$y_{0i} = Z_k x_i + (1 - Z_k) y_i \quad [3-142]$$

gdyż na 1 mol surowki, skropleniu ulega Z_k mol, a powstaje w postaci pary $(1 - Z_k)$ mol.

Poprzednie równanie [3-141] pozwala też znaleźć temperaturę początkową kondensacji wieloskładnikowej. Dając tam bowiem $Z_k = 0$, otrzymamy warunek

$$\sum \frac{y_{0i}}{K_i} = 1 \quad [3-143]$$

Ponadto kondensacji odpowiada temperatura, dla której współczynniki K_1, K_2, \dots spełniają ostatnie równanie (metoda prób i błędów).

Często ma miejsce skraplanie się par z ich mieszanin z gazami obojętnymi (nie skraplającymi się i nie rozpuszczającymi się w kondensacie). Ponieważ równania bilansowe nie zależą od stopnia kondensacji, więc wyrażenie [3-141] wynikające z tych równań będzie w pełni aktualne, jeżeli zarówno ułamki y_{0i} , jak i stopień kondensacji Z_k będziemy odnosili do całej masy gazu surowego. Gaz surowy jest złożony z V mol par skraplających się i V_0 mol gazu obojętnego. A więc stopień kondensacji Z_k można tu wyrazić następująco:

$$Z_k = \frac{O}{V + V_0} \quad [3-144]$$

gdzie O liczba moli kondensatu.

Jednakże miarodajny jest dla nas zmodyfikowany stopień kondensacji Z'_k , liczony tylko na parę, która może się skroplić

$$Z'_k = \frac{O}{V} \quad [3-145]$$

Oznaczmy przez y_p sumę ułamków składników parowych w surówce (kondensujących się),

$$y_p = \frac{V}{V + V_0} \quad [3-146]$$

Stąd można wykazać, że

$$Z_k = Z'_k y_p \quad [3-147]$$

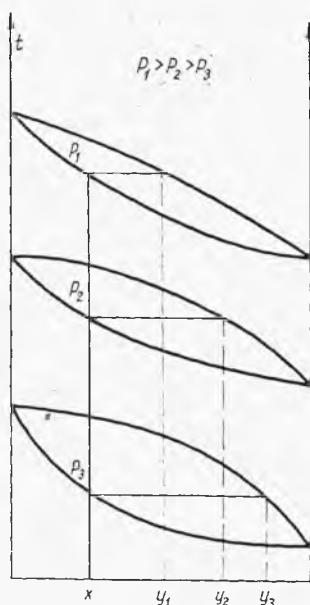
Uwzględniając ten wynik w równaniu [3-141], otrzymamy równanie dla kondensacji w obecności gazu obojętnego:

$$\sum \frac{y_{oi}}{Z'_k y_p + K_i(1 - Z'_k y_p)} = 1 \quad [3-148]$$

Rozwiązanie tego równania jest analogiczne do poprzednio opisanego rozwiązania równania [3-141].

3.3.5. Destylacja ekspansyjna (przez samoodparowanie)

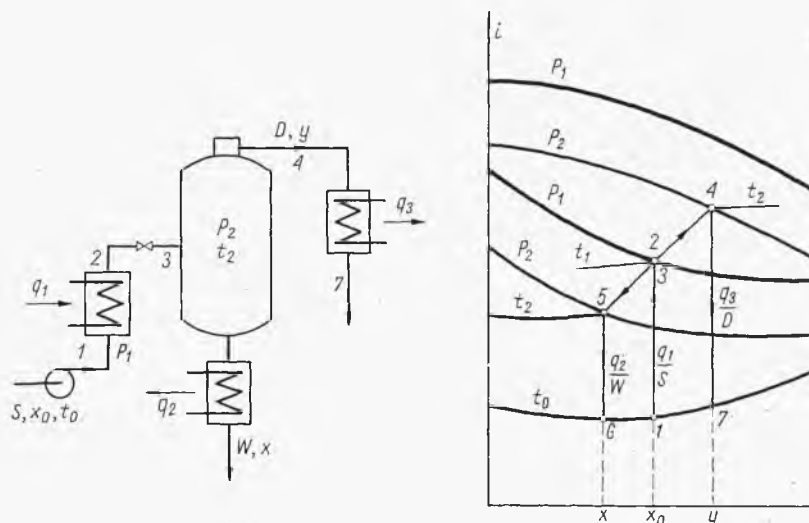
Cisnienie, pod którym odbywa się destylacja, ma duży wpływ na równowagę. Dla różnych ciśnień inaczej uzyskuje się położenie izobary (rys. 3-75). Im wyższe ciśnienie, tym wyżej leży na wykresie odpowiednia izo-



Rys. 3-75. Wpływ ciśnienia na równowagę

bara. Stwierdza się ponadto, że im niższe ciśnienie, tym dalej względem siebie leżą linia cieczy i linia pary. Oznacza to szczególnie korzystne warunki rozfrakcjonowania pod niskimi ciśnieniami.

Proces destylacji ekspansyjnej polega na zagrzaniu surówki do wrzenia pod wyższym ciśnieniem i na następnej redukcji tegoż ciśnienia w zaworze dławiącym (rys. 3-76). Następuje wówczas samoczynne wrzenie i rozdział na będące w stanie równowagi destylat parowy D_j oraz ciekłą ciecz „wyczerpaną” W . Surówka 1 po sprężeniu do ciśnienia P_1 jest zagrzana cie-



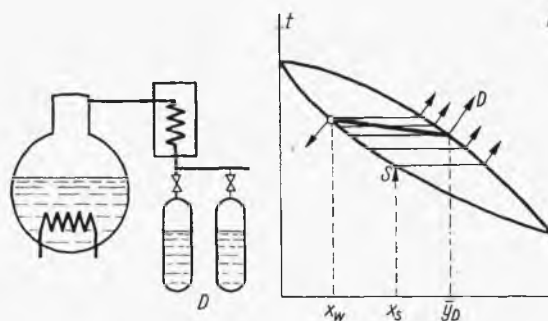
Rys. 3-76. Destylacja ekspansyjna

plem q_1 do stanu wrzenia 2 (punkt 2 na izobarze cieczy P_1). Po zdławieniu osiąga stan 3 przedstawionym punktem położonym identycznie jak punkt 2 na wykresie entalpowym, ponieważ w czasie dławienia entalpia nie ulega zmianie, jak też i nie zmienia się przeciętny skład strumienia. Jednak punkt 3 odnosi się do izobary P_2 , a więc leży w obszarze dwufazowym. Następuje rozfrakcjonowanie na destylat parowy D symbolizowany punktem 4 i na ciecz wyczerpaną W oznaczoną punktem 5. Z reguły dźwigni można ułożyć bilans materiałowy tego procesu, tj. ilości produktów. Ciecz wyczerpana jest chłodzona do temperatury otoczenia t_0 , osiągając stan 6, destylat zaś też ulega kondensacji i ochłodzeniu do stanu 7. Z wykresu można łatwo znaleźć zużycie ciepła w zagrzewaczu surówki na 1 mol tej surówki, q_1/S jako odcinek (1, 2). Analogicznie odcinek (5, 6) daje ciepło oddane w chłodnicy do cieczy wyczerpanej na 1 mol tej cieczy: q_2/W .

Natomiast odcinek (4, 7) oznacza ciepło oddane do skraplacza destylatu q_3/D na 1 mol tego produktu. Według oznaczonych poprzednio reguł wykresu entalpowego wszystkie te ciepła można graficznie przeliczyć np. na 1 mol surówki lub na 1 mol destylatu.

3.3.6. Destylacja prosta różniczkowa

Proces ten prowadzony jest w ten sposób, że opary w miarę powstawania usuwane są z nad cieczy. Ciecz wyczerpana po zakończeniu procesu nie jest zatem w stanie równowagi z całą masą otrzymanego destylatu (rys. 3-77). W miarę postępu procesu opary stopniowo zmieniają swój



Rys. 3-77. Prosta destylacja różniczkowa

skład, tak że po jego ukończeniu skład cieczy wyczerpanej W nie jest w równowadze z przeciętnym składem oparów D .

Z kotła oddestylowuje dL mol oparów o składzie y , a więc $(y dL)$ mol składnika. W kotle jest zawarte w danej chwili L mol cieczy o składzie x , a więc ubytek składnika z kotła jest $d(Lx)$. Opary mają skład y odpowiadający w danym momencie równowadze z cieczą x . Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$y dL = d(Lx) \quad [3-149]$$

Skąd po rozwiązaniu

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y-x} \quad [3-150]$$

Całkując to równanie w granicach ($L = S, x = x_s$) oraz ($L = W, x = x_w$), otrzymamy

$$\ln \frac{W}{S} = \int_{x_s}^{x_w} \frac{dx}{y-x} \quad [3-151]$$

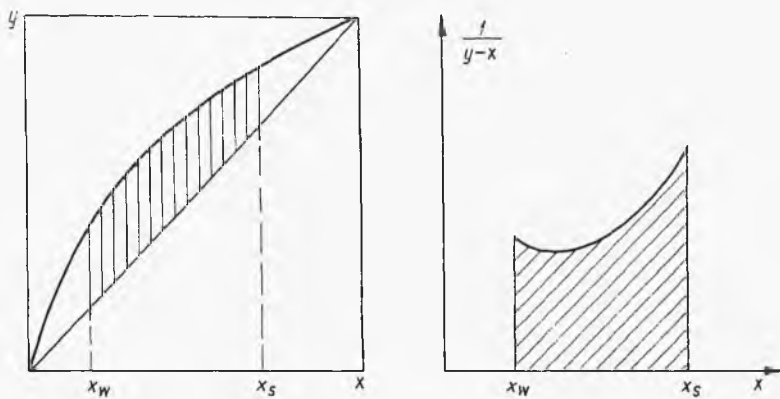
Ponieważ stopień destylacji Z_d

$$Z_d = \frac{D}{S} = \frac{S-W}{S} = 1 - \frac{W}{S} \quad [3-152]$$

więc stąd wynika

$$\ln(1 - Z_d) = \int_{x_S}^{x_W} \frac{dx}{y - x} \quad [3-153]$$

Równanie to można rozwiązać graficznie (rys. 3-78), a mianowicie z wykresu równowagi (x, y) otrzymujemy wartość $(y - x)$, czyli „pionowe” odległości między krzywą równowagi i dwusieczną. Następnie określamy wartość $1/(y - x)$ w zależności od x i określamy pole pod linią tej zależności,



Rys. 3-78. Obliczanie prostej destylacji

czyli wartość całki. Znając stopień destylacji, obliczamy ilość destylatu D . Jeżeli można w przybliżeniu przyjąć w granicach interesujących nas stężeń ($x_S - x_W$) stałość lotności względnej, wówczas równowagę można przedstawić znanym równaniem [3-116]

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad [3-154]$$

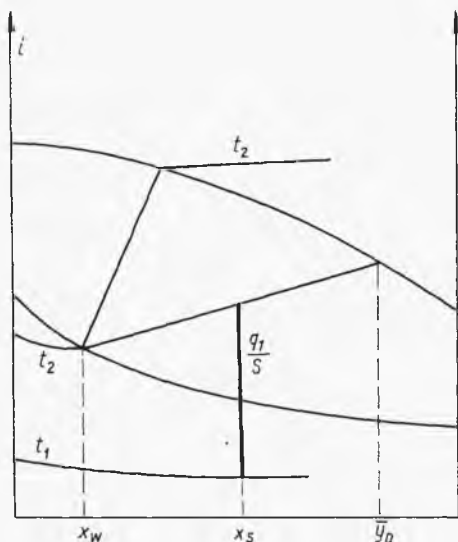
Stąd można obliczyć wartość całki, otrzymując

$$\ln(1 - Z_d) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_W(1 - x_S)}{x_S(1 - x_W)} + \ln \frac{(1 - x_S)}{(1 - x_W)} \quad [3-155]$$

Przeciętny skład destylatu \bar{y}_D można określić z bilansu jednego składnika

$$x_S = (1 - Z_d)x_W + Z_d\bar{y}_D \quad [3-156]$$

lub z reguły dźwigni.

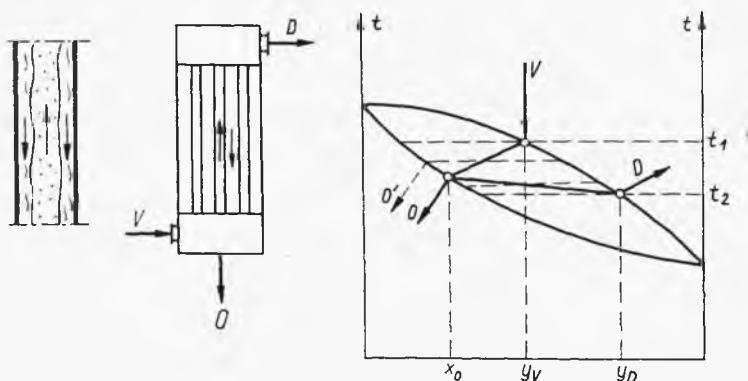


Rys. 3-79. Bilans cieplny prostej destylacji

Znając temperaturę w kotle na początku procesu t_1 i na końcu t_2 oraz skład przeciętny destylatu \bar{y} , z wykresu entalpowego można odczytać ilość ciepła zużytej w tym procesie, przedstawioną na rys. 3-79 (przy założeniu, że przeciętne opary są w stanie nasycenia).

3.3.7. Kondensacja różniczkowa

Analogiczny proces kondensacji różniczkowej przebiega w deflegmatrze przeciwpłdowym (rys. 3-80), gdzie opary płyną w górę, kondensat zaś w miarę powstawania spływa do dołu, a więc jest usuwany od dalszego



Rys. 3-80. Deflegmacja różniczkowa (przeciwpłdowa)

zestknięcia z tymi oparami. Skład destylatu D jest uwarunkowany ostateczną temperaturą procesu, skład zaś odcieku O jest przeciętną ze wszystkich odcieków. Uzyskuje się rozfrakcjonowanie lepsze niż w przypadku

deflegmatora współprądowego. Jeżeli deflegmator przeciwpądowy jest wysoki, rozfrakcjonowanie będzie duże, gdyż następować będzie oddziaływanie oparów surowych V na odciek O .

W tendencji osiągnąć równowagi skład tego odcieku będzie się jeszcze bardziej polepszał do wartości O' .

Na zasadzie analogicznych rozważań można określić stopień kondensacji Z_k czyli (O/V) według równania

$$\ln(1 - Z_k) = \int_{y_D}^{y_v} \frac{dy}{y - x} \quad [3-157]$$

Obliczenie całki sprowadza się do całkowania graficznego w układzie $[1/(y-x), y]$. W przypadku stałej lotności względnej otrzymamy analogicznie

$$\ln(1 - Z_k) = \frac{-1}{\alpha - 1} \ln \frac{y_D(1 - y_S)}{y_v(1 - y_D)} - \ln \frac{y_D}{y_v} \quad [3-158]$$

Średni skład odcieku \bar{x}_O , przedstawia się równaniem bilansowym

$$y_v = Z_k \bar{x}_O + (1 - Z_k) y_D \quad [3-159]$$

Zużycie ciepła może być określone ze znajomości temperatur t_1, t_2 oraz \bar{x}_O przy pomocy wykresu entalpowego.

3.3.8. Destylacja różniczkowa wieloskładnikowa

W przypadku mieszanin wieloskładnikowych z fazą ciekłą, traktowanych jako roztwór doskonały (homologi), obiera się składnik kluczowy B i względem niego wyraża lotności składników

$$\alpha_{iB} = \frac{y_i/x_i}{y_B/x_B} = \frac{K_i}{K_B} \quad [3-160]$$

gdzie K_i i K_B — „współczynniki równowagi”.

W kotle w danej chwili jest L mol roztworu, a stąd liczba moli składników B oraz i jest

$$N_B = x_B L \quad [3-161]$$

$$N_i = x_i L \quad [3-162]$$

Przy oddestylowaniu dL — cieczy destyluje się z tych składników:

$$dN_B = y_B dL \quad [3-163]$$

$$dN_i = y_i dL \quad [3-164]$$

Stąd stosunek tych składników

$$\frac{dN_i}{dN_B} = \frac{y_i}{y_B} = \frac{y_i(N_i/x_i)}{y_B(N_B/x_B)} = \frac{y_i/x_i}{y_B/x_B} \frac{N_i}{N_B} = \alpha_{iB} \frac{N_i}{N_B} \quad [3-165]$$

gdyż stosunek (N_i/x_i) lub (N_B/x_B) jest według równań [3-156] i [3-154] równy L . Stąd otrzymujemy równanie różniczkowe

$$\frac{dN_i}{dN_B} = \alpha_i \frac{N_i}{N_B} \quad [3-166]$$

Zakładając stałość lotności względnej w zakresie nas interesującym, po scałkowaniu otrzymamy

$$\ln \frac{N_i}{N_{0i}} = \alpha_i \frac{N_B}{N_{0B}} \quad [3-167]$$

gdzie N_{0i} , N_{0B} to początkowe liczby moli składników i oraz B w roztworze surowym. Analogicznie też będzie N_{0i} równe $(L_0 X_{0i})$ oraz N_{0B} równe $(L_0 X_{0B})$. Stąd otrzymujemy zależność

$$\ln \left(\frac{L}{L_0} \frac{x_i}{x_{0i}} \right) = \alpha_i \ln \left(\frac{L}{L_0} \frac{x_B}{x_{0B}} \right) \quad [3-168]$$

gdzie L_0 — to ilość roztworu surowego. Ponieważ

$$\frac{L}{L_0} = 1 - Z_d \quad [3-169]$$

więc stąd wynika ostatecznie równanie

$$(1 - Z_d)^{\alpha_i - 1} = \left(\frac{x_{0B}}{x_B} \right)^{\alpha_i} \frac{x_i}{x_{0i}} \quad [3-170]$$

W układzie n -składnikowym można ułożyć $(n-1)$ takich równań (n -ty składnik to B). Dla danego Z_d zakładamy x_B i znajdujemy x_1, x_2, \dots, x_i . Kontrolujemy, czy suma $\sum x_i$ jest równa jedności, co jest sprawdzianem prawidłowego założenia x_B (metoda prób i błędów).

Przeciętny skład destylatu \bar{y}_i określamy z bilansu każdego składnika

$$x_{0i} = x_i(1 - Z_d) + \bar{y}_i Z_d \quad [3-171]$$

a więc analogicznie jak przy destylacji dwuskładnikowej.

3.3.9. Kondensacja różniczkowa wieloskładnikowa

Na zasadzie analogicznych równań jak dla destylacji w przypadku kondensacji różniczkowej można uzyskać podobne równanie operujące jednak pojęciem stopnia kondensacji Z_k

$$(1 - Z_k)^{\alpha_i - 1} = \left(\frac{y_{0i}}{y_i} \right)^{\alpha_i} \frac{y_B}{y_{0B}} \quad [3-172]$$

gdzie y_{0B} — zawartość składnika B (względem którego liczymy lotność względną α_i dla każdego składnika), y_{0i} — zawartość składnika i w oparach surowych, y_B, y_i — zawartości tych składników w oparach pokondensacyjnych. Metoda stosowania tego równania polega na założeniu przypuszczalnej wartości y_B dla danego stopnia kondensacji Z_k i na znalezieniu $(n-1)$ wartości y_i z równań tego typu. Warunkiem sprawdzającym słuszność założenia y_B jest równanie

$$\sum y_i = 1 \quad [3-173]$$

Zawartości składników w kondensacie znajdujemy z równań bilansowych (dla każdego składnika)

$$y_{0i} = Z_k x_i + (1 - Z_k) y_i \quad [3-174]$$

W szczególnym, ale ważnym przypadku kondensacji z mieszanin par z gazem obojętnym (nieskrapalającym się i nierozpuszczającym w kondensacie), stopień kondensacji Z_k jest określony według definicji

$$Z_k = \frac{O}{V + V_0} \quad [3-175]$$

gdzie V_0 — ilość gazu obojętnego, V — oparów skraplających się i O — kondensatu. Można też określić zmodyfikowany stopień kondensacji odniesiony tylko do par skraplających się

$$Z'_k = O/V \quad [3-176]$$

Oznaczmy przez y_p ułamek molowy wszystkich par skraplających się, czyli

$$y_p = \frac{V}{V + V_0} \quad [3-177]$$

Z powyższych zależności wynika związek między wymienionymi stopniami kondensacji

$$Z_k = Z'_k y_p \quad [3-178]$$

Wartości te należy wstawić do równania podstawowego [3-172], otrzymując $(n-1)$ równości dla wszystkich składników z wyjątkiem składnika B

$$(1 - Z'_k y_p)^{\alpha_i - 1} = \left(\frac{y_{0i}}{y_i} \right)^{\alpha_i} \frac{y_B}{y_{0B}} \quad [3-179]$$

Weźmy teraz pod uwagę, że w 1 mol gazu surowego jest ułamek y_p par skraplających się, a z tego powstaje $y_p(1 - Z'_k)$ nieskroplonych. Nie skropli się też $(1 - y_p)$ mol gazu obojętnego, stąd łącznie na 1 mol gazu surowego pozostaje nie skroplonych

$$y_p(1 - Z'_k) + (1 - y_p) = 1 - Z'_k y_p \quad [3-180]$$

Suma ułamków par w gazie odlotowym po kondensacji będzie stąd równa stosunkowi

$$\sum y_i = \frac{y_p(1-Z'_k)}{1-Z'_k y_p} \quad [3-181]$$

Jak widzimy, w tym przypadku $\sum y_i \neq 1$, a więc nie ma tu kryterium sprawdzającego jak równanie [1-168] w procesie kondensacji bez gazu obojętnego.

Jednakże dla kondensatu obowiązuje zależność $\sum x_i = 1$. Jeżeli przyjmiemy aktualność prawa Raoult'a, wówczas dla każdego składnika obowiązuje równanie

$$x_i P_i = y_i P \quad [3-182]$$

gdzie P_i — prężność pary nasyconej danego składnika w temperaturze kondensatu. Stąd wynika jeszcze jedno równanie ogólne

$$\sum \frac{y_i}{P_i} = \frac{1}{P} \quad [3-183]$$

Mamy zatem $(n-1)$ równań typu [3-179], a ponadto równania [3-181] i [3-183], a więc razem $(n+1)$ równań. Zakłada się temperaturę kondensacji (konieczne dla określenia prężności par nasyconych P_i), stąd wyznacza się z tego układu równań wszystkie ułamki y_i dla n składników oraz stopień kondensacji Z'_k w tej temperaturze.

Zawartość składników w cieczy można określać z bilansu każdego składnika lub też z równania [3-182].

3.3.10. Półciągła destylacja prosta

W procesie tym surowiec S dodaje się do kotła w sposób ciągły (uzupełnianie w miarę odparowania) i też w sposób ciągły odbiera się destylat D . Stosunek natężeń molowych przepływu tych strumieni S/D utrzymuje się stały i oznacza się go przez ψ .

Po upływie pewnego czasu τ ilość cieczy w kotle wynosi

$$L = L_0 + (S - D)\tau = L_0 + S\tau \left(\frac{\psi - 1}{\psi} \right) \quad [3-184]$$

gdzie L_0 — zawartość na początku procesu.

Stąd wynika zmiana różniczkowa w czasie $d\tau$

$$dL = \left(\frac{\psi - 1}{\psi} \right) S d\tau \quad [3-185]$$

Analogicznie można ułożyć bilans jednego składnika

$$Lx = L_0 x_0 + (Sx_0 - Dy)\tau \quad [3-186]$$

Stąd wynika wartość różniczkowa

$$d(Lx) = x dL + L dx = (Sx_0 - Dy) d\tau = S \left(x_0 - \frac{y}{\psi} \right) d\tau \quad [3-187]$$

Eliminując w ostatnim równaniu iloczyn $Sd\tau$ przy pomocy wyrażenia [3-168], po przekształceniu otrzymamy następujące podstawowe równanie różniczkowe dla pociągłej destylacji prostej

$$\frac{1}{\psi - 1} \frac{dL}{L} = \frac{-dx}{y + x(\psi - 1) - \psi x_0} \quad [3-188]$$

Równanie to daje następującą zależność między ilością cieczy w kotle L i jej składem x :

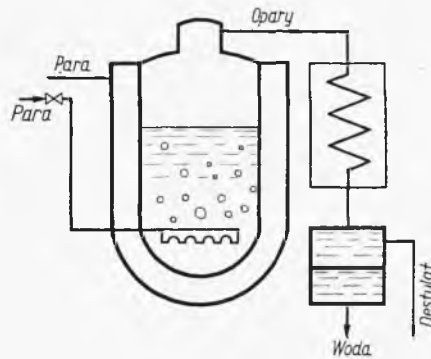
$$\frac{1}{\psi - 1} \ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_0}^x \frac{-dx}{y + x(\psi - 1) - \psi x_0} \quad [3-189]$$

Całka występująca po prawej stronie tego wyrażenia może być określona na drodze graficznej lub numerycznej w oparciu o dane równowagowe zależności $y = f(x)$. Dla określonej wartości L z równania [3-184] znajdziemy ilość ogólnego destylatu (D , τ) znając zaś również skład cieczy w kotle x — na końcu procesu, z równania [3-186] określimy ilość jednego składnika w destylacie $D \tau y$, a stąd i przeciętny skład y tego destylatu.

3.3.11. Destylacja z parą wodną

Proces polega na doprowadzeniu pary wodnej do surówki. Wskutek tego destylacja odbywa się w temperaturze niższej od temperatury wrzenia. Zwykle destyluje się ciecze od nietlotnych zanieczyszczeń, które po-

Rys. 3-81. Destylacja z parą wodną

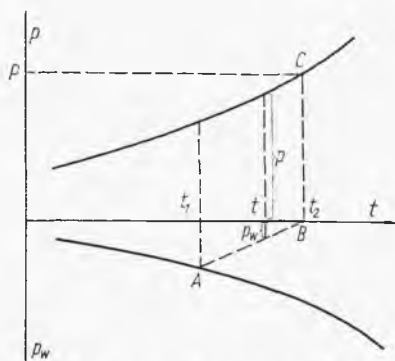


wstają w kotle. Ciecz destylowana musi mieć bardzo ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, gdyż opary po skondensowaniu i ochłodzeniu powinny dać ciecz dwufazową. Jedną z faz jest woda, drugą czysta ciecz destylowana (rys. 3-81). Opary są nasycone względem cieczy destylowanej, a więc ciśnienie cząstkowe par cieczy destylowanej jest równe prężności

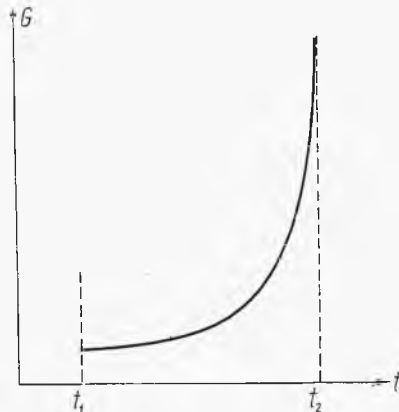
jej pary nasyconej p . Ciśnienie cząstkowe pary p_w jest dopełnieniem do ciśnienia całkowitego P

$$P = p + p_w \quad [3-190]$$

Znając przebieg krzywej prężności pary nasyconej cieczy destylowanej (rys. 3-82) można określić zakres temperatur, w którym może odbywać się proces. Temperatura maksymalna to temperatura wrzenia cieczy destylowanej pod ciśnieniem P . Konstruujemy teraz linię AB równoległą do linii prężności pary nasyconej cieczy. Przecięcie tej linii z krzywą prężności pary wodnej nasyconej (skierowaną w dół) daje temperaturę minimalną t_1 . W tej to temperaturze ciśnienie cząstkowe pary wodnej osiągnie wartość maksymalną równą prężności pary wodnej nasyconej. W tej naj-



Rys. 3-82. Zakres temperatur destylacji



Rys. 3-83. Wydajność destylacji

niższej temperaturze proces odbywa się z parą wodną nasyconą. Należy podkreślić, że para wodna doprowadzona do kotła może być nasycona, ale proces może odbywać się w temperaturze wyższej od t_1 , czyli w oparach odlotowych para wodna może być nienasycona.

Stosunek ciśnień cząstkowych pary destylatu i pary wodnej (p/p_w) jest równy stosunkowi liczby moli tych składników (N/N_w). Uwzględniając, że ciśnienie cząstkowe pary wodnej jest równe różnicy ($P-p$), otrzymamy

$$\frac{N}{N_w} = \frac{p}{P-p} \quad [3-191]$$

Uwzględniając masy molowe destylatu M i wody 18, otrzymamy stosunki masowe, lub liczbę G kg destylatu na 1 kg pary wodnej w oparach czyli wydajność destylacji

$$G = \frac{p}{P-p} \frac{M}{18} \quad [3-192]$$

Na zasadzie znajomości prężności par destylatu można sporządzić wykres wydajności destylacji G w zależności od temperatury (rys. 3-83). Najniższa jest tu wydajność w temperaturze t_1 podczas destylacji z parą wodną nasyconą. Wydajność ta rośnie asymptotycznie do nieskończoności przy zbliżaniu się do maksymalnej temperatury procesu t_2 .

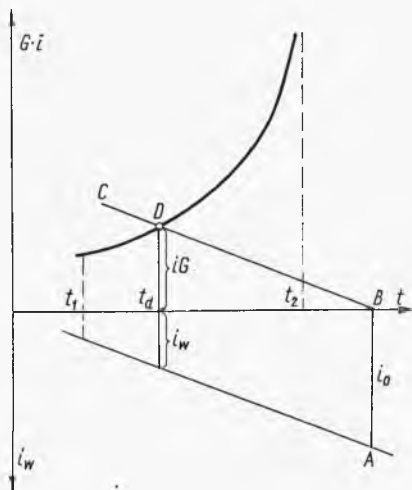
Temperatura aktualna procesu zależy od bilansu cieplnego, a w szczególności od entalpii pary wodnej wprowadzonej do kotła. Pomijając zmianę entalpii kotła z cieczą w czasie procesu i straty ciepłone, można przyjąć, że entalpia 1 kg wprowadzonej pary wodnej musi być równa entalpii $(1+G)$ kg oparów opuszczających kocioł (złożonych z 1 kg pary wodnej i G kg destylatu). Najdogodniej bilans ten można przedstawić na wykresie przedstawionym na rys. 3-84.

Na górnej części wykresu jest tam przedstawiona krzywa entalpii G kg pary nasyconej. Wartości te można obliczyć z równania

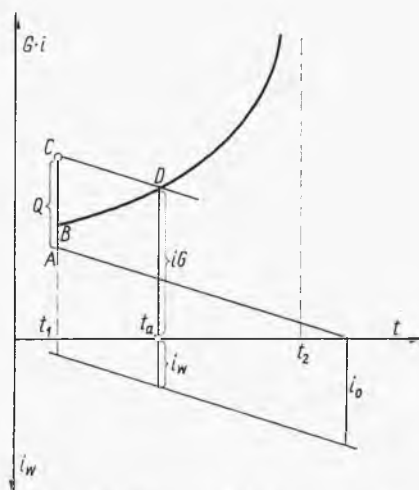
$$(iG) = G(Ct+r) \quad [3-193]$$

gdzie C — ciepło właściwe cieczy, r — ciepło jej parowania zależne od temperatury, G — wydajność destylacji (z poprzedniego wykresu).

W dolnej części wykresu entalpowego odłożone są (w dół) wartości entalpii 1 kg pary wodnej w zależności od temperatury (wpływ ciśnienia na entalpię można w przybliżeniu pominąć). Jeżeli odcinek AB oznacza



Rys. 3-84. Określanie temperatury procesu



Rys. 3-85. Proces z dogrzewaniem

entalpię i_0 pary wprowadzonej do kotła, wówczas — prowadząc linię CB równoległą do linii entalpii pary — znajdziemy punkt przecięcia D , odpowiadający aktualnej temperaturze procesu t_d . W tej bowiem temperaturze spełniony jest bilans entalpowy

$$i_0 = i_w + Gi \quad [3-194]$$

Zdarzyć się może, że mimo doboru dużej entalpii pary i_0 linia konstrukcyjna nie przetnie („wysoko” leżącej) krzywej entalpii destylatu (G i) na rys. 3-85. Jak wynika z wyrażeń [3-176] oraz [3-175]

$$(Gi) = \frac{p}{P-p} \left(\frac{Mct}{18} - \frac{Mr}{18} \right) \quad [3-195]$$

ponieważ ciało molowe parowania (M_r) jest wielkością prawie jednakową dla wszystkich cieczy, więc wynika, że wartości (G_i) będą wysokie, jeżeli będzie duży iloczyn (pM) dla destylatu (wysoki ciężar molowy i znaczna lotność).

W takim przypadku (rys. 3-85) destylacja odbywałaby się w najniższej temperaturze, a deficyt cieplny AB byłby pokryty kondensacją pewnej ilości cieczy w kotle, co oznacza również dodatkowe zużycie pary. Chcąc uniknąć skroplenia pary w kotle stosuje się ogrzewanie przeponowe. Jeżeli ilość ciepła Q doprowadzonego na 1 kg pary wprowadzonej do cieczy (destylującej) określi odcinek AC , wówczas prowadząc przez punkt C linię równoległą do linii entalpii pary znajdziemy punkt D , wyznaczający temperaturę destylacji t_d , gdyż

$$i_0 + Q = (Gi) + i_w \quad [3-196]$$

3.3.12. Niepełne nasycenie przy destylacji z parą wodną

Wydajność procesu rzeczywistego jest niższa niż wynika z tych obliczeń. Jest to spowodowane niepełnym nasyceniem się pęcherzyków pary wodnej oparami destylatu z powodu ograniczonego czasu zetknięcia. Stopień nasycenia φ można zdefiniować jako stosunek ciśnienia cząstkowego pary destylatu p do prężności pary nasyconej p_s tego destylatu, czyli wartość p/p_s .

Jeżeli ma miejsce mały stopień nasycenia (np. $\varphi = 0,5$), wówczas wskutek obniżenia krzywej ciśnień cząstkowych składnika destylowanego (rys. 3-86) następuje niekorzystne przesunięcie zakresu temperatur procesu w kierunku wyższych wartości, a ponadto niekorzystna zmiana wydajności. Stąd zalecanie stworzenia warunków najlepszego możliwie wysycenia pęcherzyków pary.

Dla obliczenia stopnia nasycenia stosuje się różne zależności. Jedną z nich jest równanie wykładnicze (Carey)

$$\varphi = 1 - \exp(-kH/d) \quad [3-197]$$

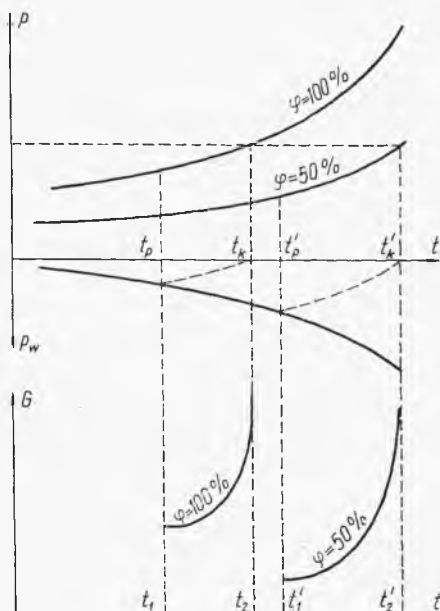
gdzie H — wysokość słupa cieczy w kotle nad miejscem wprowadzania pary wodnej, d — średnica pęcherzyków pary, k — stała charakterystyczna dla danego układu. W literaturze (5) spotyka się też równania wyrażające φ w postaci funkcji ułamków bezwymiarowych. Równania te są jednak ograniczone do określonych sytuacji aparaturowych i mają postać złożoną, np.

$$\varphi = 5,52 \text{Fr}^{0,48} \cdot \left(\frac{F}{nf}\right) \cdot \left(\frac{D}{H}\right)^{-2,3} \cdot \left(\frac{Mp}{M_w P_w}\right)^{-0,48} \quad [3-198]$$

gdzie Fr to bezwymiarowa liczba Frouda

$$Fr = \frac{u^2}{gD} \quad [3-199]$$

a następnie u — prędkość liniowa wypływu pary z otworków belkotki, D — średnica aparatu, H — wysokość zawartej w nim cieczy, F — prze-



Rys. 3-86. Proces z niepełnym nasyeniem

krój aparatu, f — przekrój otworka w belkotce, n — liczba tych otworków, M , M_w — masy cząsteczkowe cieczy destylowanej i wody, p , p_w — ciśnienia cząstkowe tych składników.

3.3.13. Wpływ ciśnienia na destylację z parą wodną

W celu daleko idącego obniżenia temperatury procesu niekiedy stosuje się destylację z parą wodną pod niskim ciśnieniem. Opisana poprzednio metoda graficzna pozwala łatwo określić zakres temperatury procesu.

Powstaje tylko pytanie, czy wskutek obniżenia ciśnienia zmienia się wydajność procesu. Porównajmy dwa procesy destylacji z parą wodną nasyconą pod ciśnieniem p_1 i w temperaturze T_1 oraz pod ciśnieniem p_2 i w temperaturze T_2 . Stosownie do znanego równania Clausiusa — Clapeyrona dla prężności pary nasyconej p

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V - V_0)} \quad [3-200]$$

gdzie L — ciepło molowe parowania. Opuszczając objętość molową cieczy V_0 jako bardzo małą wobec objętości molowej pary V i wyrażając objętość V przy pomocy równania gazów doskonałych (RT/p) i po scałkowaniu mamy dla zakresu od T_1 do T_2

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [3-201]$$

W równaniu tym p_1 i p_2 oznaczają prężności par nasyconych w temperaturach T_1 i T_2 , a więc dla procesów odbywających się pod ciśnieniami P_1 i P_2 . Analogicznie równania można też napisać dla pary wodnej. W postaci wykładniczej otrzymamy

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \exp\left[\frac{-L_W}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad [3-202]$$

Dzieląc przez siebie takie wyrażenie dla pary wodnej i pary destylatu, otrzymamy

$$\left(\frac{p}{p_W}\right)_2 = \left(\frac{p}{p_W}\right)_1 \exp\left[\frac{(L-L_W)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad [3-203]$$

Stosunki $(p/p_W)_2$ oraz $(p/p_W)_1$ dotyczą ciśnień P_2 i P_1 procesu destylacji. Są one równe stosunkom molowym, a więc oznaczają też molową wydajność destylacji. Ponieważ ciepła molowe cieczy są niemal sobie równe $L = L_W$, stąd otrzymujemy

$$\left(\frac{p}{p_W}\right)_{P_2} \simeq \left(\frac{p}{p_W}\right)_{P_1} \quad [3-204]$$

a więc wydajność procesu destylacji z parą wodną nasyconą nie zależy od ciśnienia.

3.3.14. Destylacja z parą wodną składnika roztworu

Może się zdarzyć, że destylat stanowi w surówce roztwór w nielotnym rozpuszczalniku (np. w oleju, smole). W miarę postępu procesu maleje stężenie destylatu w cieczy, a więc też równowagowa prężność pary nad tym roztworem. Stosunek liczby moli destylatu N do liczby moli pary wodnej dN_W w oparach w danej chwili, jest równy stosunkom odpowiednich ciśnień cząstkowych

$$\frac{dN}{dN_W} = \frac{p}{P-p} \quad [3-205]$$

Jeżeli zaś w danej chwili zawartość składnika destylującego w cieczy wyraża się ułamkiem molowym x , wtedy

$$\frac{N}{N_B} = \frac{x}{1-x} \quad [3-206]$$

gdzie N — liczba moli tego składnika w kotle, N_B — liczba moli nielotnego rozpuszczalnika. Różniczkując to równanie, otrzymamy

$$dN = N_B \frac{dx}{(1-x)^2} \quad [3-207]$$

gdych wobec nielotności rozpuszczalnika N_B jest stałe.

Łącząc to z równaniem [3-205], otrzymamy

$$dN_W = N_B \frac{P-p}{p} \frac{dx}{(1-x)^2} \quad [3-208]$$

Równanie to można wyrazić w postaci scałkowanej

$$N_W = N_B P \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1-x)^2 p} - N_B \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1-x)^2} \quad [3-209]$$

gdzie x_0 — zawartość składnika na początku procesu.

Scałkowanie tego równania stanowi pewien problem, gdyż w miarę zmian stężenia x , a więc i prężności par destylatu nad roztworem zmienia się też temperatura destylacji. Znając dane równowagi nad roztworem, a mianowicie prężności par destylatu w zależności od temperatury (przy $x = \text{const}$), można określić przebieg krzywych wydajności G , a również entalpii ($G \cdot i$) przy $x = \text{const}$. Stąd według poznanej metody graficznej można określać, jak zmienia się temperatura destylacji w zależności od składu cieczy x w kotle. Stąd zaś można określić zależność prężności pary destylatu nad roztworem w zależności od jego składu x , co pozwala całkować (numerycznie) ostatecznie równanie. Jeżeli aktualne jest prawo Raoult'a dla roztworu, tj.

$$p = xP_S \quad [3-210]$$

oraz utrzymywana jest stała temperatura destylacji (np. przez regulowanie ogrzewania), wówczas prężność pary nasyconej destylatu P_S jest stała. Uwzględniając ostatecznie wyrażenie w równaniu całkowym [3-209] otrzymamy stąd

$$\frac{N_W}{N_B} = \frac{P}{P_S} \ln \frac{x_0(1-x)}{x(1-x_0)} - \left(\frac{P-P_S}{P_S} \right) \left[\frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-x_0} \right] \quad [3-211]$$

Wyrażenie to podaje zużycie całkowite pary wodnej N_W w pełnym procesie okresowym.

3.3.15. Wieloskładnikowa równowagowa destylacja z parą wodną

W procesie tym para wodna płynie we współprądzie z surówką przy możliwym dogrzewaniu zewnętrznym. Na końcu aparatu osiąga się pewien stopień destylacji Z_d , temperaturę t i odpowiadającą jej równowagę międzyfazową. Jeżeli przez G oznaczymy liczbę moli wprowadzonej pary wod-

nej przypadającą na 1 mol surówki, wówczas dla każdego składnika można ułożyć równanie

$$x_{0i} = (Z_d + G)y_i + (1 - Z_d)x_i \quad [3-212]$$

gdyż z 1 mol surówki tworzy się Z_d mol pary, która wraz z G mol pary wodnej tworzy $(Z_d + G)$ mol fazy gazowej. Zawartość składnika w tej ilości mierzy się ułamkiem y_i . Analogicznie ilość cieczy wyczerpanej (nieodparowanej) wynosi $(1 - Z_d)$. Równowagę dla każdego składnika wyrażamy równaniem

$$y_i = K_i x_i \quad [3-213]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu, uzyskamy stąd

$$x_i = \frac{x_{0i}}{1 - Z_d + (Z_d + G)K_i} \quad [3-214]$$

gdzie x_{0i} — zawartość danego składnika w surówce.

Ponieważ $\sum x_i = 1$, wynika stąd równanie procesowe

$$\sum \frac{x_{0i}}{1 - Z_d + (Z_d + G)K_i} = 1 \quad [3-215]$$

W przypadku $G = 0$ (brak pary wodnej), równanie to sprowadza się do postaci aktualnej dla procesu zwykłej destylacji równowagowej.

Znając ilość pary wodnej G , z ostatniego równania można znaleźć stopień destylacji dla określonej temperatury końcowej (a więc określonych współczynników równowagi K_i). Ponieważ każdy z członów sumy ostatniego równania oznacza ułamek x_i , wynika stąd pełny skład kondensatu. Skład gazu wynika z równowagi lub bilansu każdego składnika.

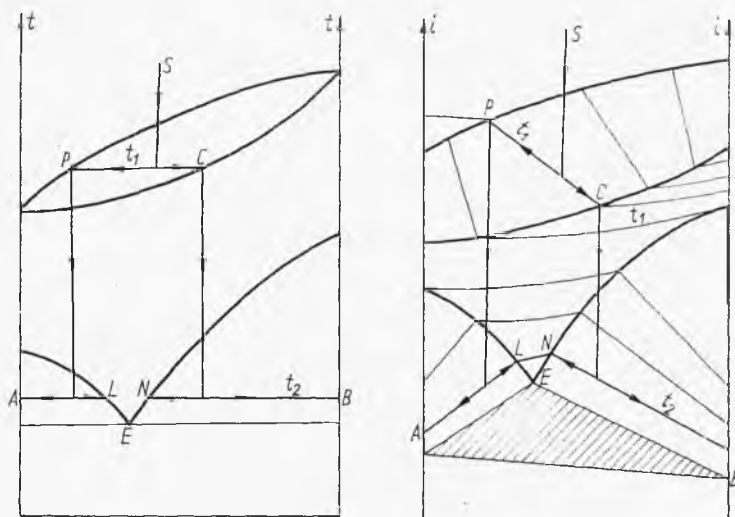
Temperatura końcowa (dla określonej ilości pary wodnej G) nie może przekroczyć pewnego minimum, inaczej nastąpi znów kondensacja pary. Tę graniczną wartość można określić przyjmując, że w tej temperaturze para wodna w oparach opuszczających układ jest parą nasyconą o prężności p_w . Ciśnienie cząstkowe par destylatu wynosi wtedy: $P - p_w$. Stosunek ilości tych faz wyraża się więc następująco:

$$\frac{G}{Z_d} = \frac{p_w}{P - p_w} \quad [3-216]$$

Rozpatrując układ równań [3-215] i [3-216] widoczne jest, że dla ustalonego zużycia pary wodnej G wynika zarówno temperatura graniczna procesu, jak i odpowiadający jej stopień destylacji. Przy rozwiązywaniu najlepiej wyeliminować Z_d w równaniu [3-215] przy pomocy zależności [3-216]. Następnie metodą prób i błędów można znaleźć temperaturę, której odpowiadające warstwy p_w i K_i spełniają zmodyfikowane przez to podstawione równanie [3-215].

3.3.16. Destylacja z krystalizacją

Może się zdarzyć, że składniki łatwo krystalizujące wykazują dość znaczną lotność. Wówczas krzywa równowagi destylacyjnej (dla określonego ciśnienia) jest położona dość blisko krzywych równowagi krystalizacyjnej, jak to wskazano na rys. 3-87. Przy kondensacji pary S do temperatury t_1 następuje rozdział na opary P i kondensat C . Jeżeli teraz kondensat i opary zostaną oddzielone i poddane osobno ochłodzeniu do tempera-



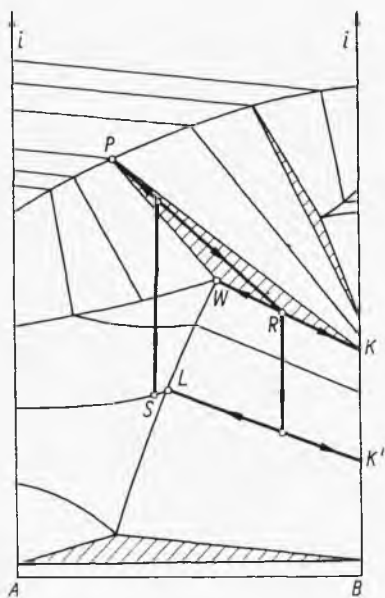
Rys. 3-87. Kondensacja połączona z krystalizacją

tury t_2 , wówczas uzyska się czyste kryształy A i B oraz roztwory nasycone L i N , które można zawrócić do obiegu i dodać do surówki. W ten sposób dzięki sprzężeniu procesu kondensacji oraz krystalizacji przy odpowiednim składzie surówki jest możliwy jej zupełny rozdział na czyste składniki A i B . Gdybyśmy stosowali tylko krystalizację (po kondensacji bez rozdziału), wówczas możliwe byłoby tylko wydzielenie jednego ze składników w postaci czystej.

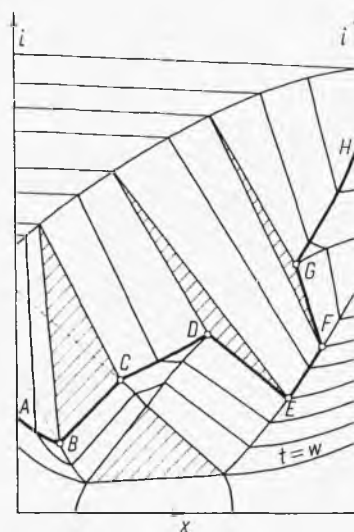
Jeżeli ciśnienie jest odpowiednio niskie, wówczas rząd temperatur kondensacji może być współmierny z temperaturami krystalizacji. Otrzymamy wówczas sytuację przedstawioną na rys. 3-88. Mamy tam trzy pola izotermiczne: najniżej położone — temperatury eutektycznej, nieco wyżej — temperatury wrzenia roztworu nasyconego, wreszcie najwyższej — temperatury ponownej kondensacji. Między tymi dwoma ostatnimi polami jest wąski zakres współistnienia pary oraz fazy stałej.

W przypadku ogrzewania roztworu surowego S do wrzenia następuje rozkład pierwszy, a mianowicie zależnie od ilości doprowadzonego ciepła wydziela się para dwuskładnikowa P oraz mieszanina R (ciekła zawiesina),

złożona z kryształów K (czysty składnik B) oraz wrzącego roztworu nasyconego W . Mieszaninę tę można ochłodzić uzyskując sól K' oraz roztwór pokrystaliczny L , który można zawrócić do surówki. Ostatecznie proces krystalizacji przez wrzenie roztworu lotnej soli daje możliwość wydzielenia



Rys. 3-88. Proces krystalizacji przez wrzenie roztworu lotnej soli



Rys. 3-89. Wykres dla wrzenia roztworu lotnej soli z ograniczoną rozpuszczalnością w fazie stałej

części tej soli w postaci czystej. Drugim produktem będą tu jednak dwuskładnikowe opary, których rozdzielanie przedstawia osobny problem.

Jeszcze bardziej złożona sytuacja powstaje w przypadku układu z ograniczoną rozpuszczalnością w fazie stałej (rys. 3-89). Izobara cieczonej ma tu charakter linii łamanej $ABCD EFGH$. Występują dwa pola izotermiczne wrzenia roztworu nasyconego PDE oraz SBC . Uzyskanie rozdziału w takim układzie jest trudne i zależnie od stanu wyjściowego i sposobu prowadzenia procesu może prowadzić do różnych produktów.

3.3.17. Chłodziarka absorpcyjna

Działanie chłodziarki absorpcyjnej wykorzystuje proces destylacji amoniaku z jego wodnego roztworu oraz proces przeciwny — absorpcji tegoż amoniaku w zimnej wodzie. Proces ten można też zinterpretować (2) przy pomocy wykresów entalpowych destylacyjnych dla układu amoniak — woda.

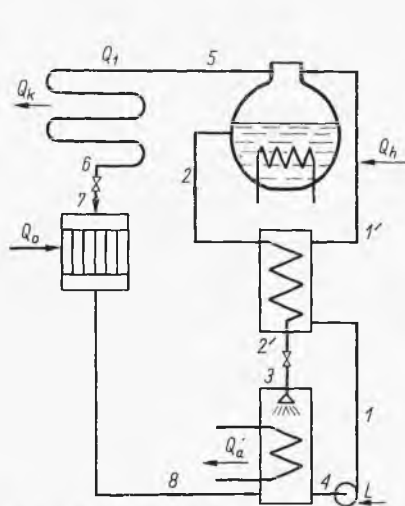
Zasadę tego procesu ilustruje rys. 3-90. Amoniak (5) z destylacji, posiadający wysokie ciśnienie, kondensuje się w chłodnicy wodnej, oddając ciepło Q_k , a następnie ulega dławieniu do niższego ciśnienia (6 → 7). Dalej następuje pobranie ciepła Q_0 w parowniku i amoniak (8) zostaje zaadsorbowany w zimnej wodzie. Ciepło absorpcji Q_a jest odprowadzane z wodą chłodzącą. Woda amoniakalna jest tłoczona małą pompką przy wkładzie pracy L przez wymiennik ciepła do kotła destylacyjnego. Do kotła tego doprowadza się ciepło Q_h z parą grzejącą. Ciecz wyczerpana z tego kotła (2) po ochłodzeniu w wymienniku ciepła i redukcji ciśnienia wraca do absorpcji.

Ogólny bilans procesu przedstawia równanie

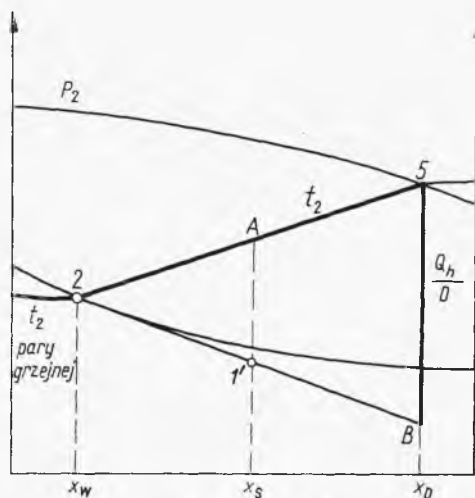
$$Q_0 + (Q_h - Q_a + L) = Q_k \quad [3-217]$$

Zamiast zużycia pracy w kompensatorze ma tu miejsce zużycie ciepła ($Q_h - Q_a$) oraz praca pompy L .

Podczas destylacji wody amoniakalnej pod ciśnieniem P_2 zachodzi rozdzielanie surówki $1'$ na ciecz 2 oraz opary 5. Fazy te przy zwykłym oddestylowaniu mogą być w stanie równowagi, względnie przy zastosowaniu



Rys. 3-90. Chłodziarka absorpcyjna



Rys. 3-91. Bilans destylacji w chłodziarce absorpcyjnej

rektyfikacji rozfrakcjonowanie może być lepsze od równowagowego. Wynikają stąd składy x_D i x_W (rys. 3-91). Ciepło doprowadzone do destylacji na 1 mol surówki Q_h/S przedstawia odcinek (1', A). Stąd wynika, że ciepło na 1 mol destylatu Q_h/D to odcinek (5, B). Temperatura pary grzejącej wyznacza stąd ciśnienie P_2 .

W chłodnicy wodnej (rys. 3-92) zachodzi kondensacja i dochłodzenie (5, 6) do temperatury wody chłodzącej ($t_4 = t_6$). Następnie ma miejsce dła-

Rozdział 4

PROCESY WIELOSTOPNIOWE

SYMBOLE DO ROZDZ. 4

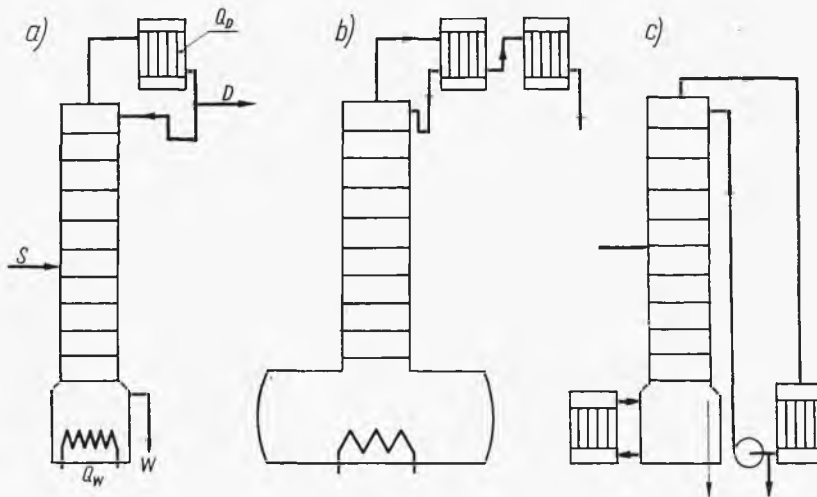
- a* — powierzchnia właściwa międzyfazowa
b — stała
c — stała
f — wydajność absorpcji
h — „zatrzymanie” składnika na półce, wysokość cieczy na półce
i — entalpia
m — współczynnik równowagi
n — liczba półek, numer półki
p — ciśnienie, prężność pary, parametr destylacyjny
q — ciepło
r — ciepło parowania
x — skład cieczy (ułamek molowy), skład rafinatu
y — skład pary (ułamek molowy), skład ekstraktu
z — skład surówki (ułamek molowy), długość półki
- A* — czynnik absorpcji
C — rozpuszczalnik przy ekstrakcji
D — destylat
E — składnik ekstrahujący, ekstrakt, sprawność stopnia (półki)
F — fikcyjna faza
G — druga surówka, para wodna, gaz obojętny przy absorpcji
H — „zatrzymanie” na półce
I — entalpia zastępcza
K — współczynnik równowagi, współczynnik sumaryczny przenikania masy
L — praca techniczna, odciąg boczny, rozpuszczalnik przy absorpcji
M — masa cząsteczkowa
O — odciek
P — ciśnienie, przenoszenie pary nasyconej
Q — ciepło
R — stała gazowa, powrót do deflegmatora, rafinat
S — surówka, entropia, czynnik desorpcji
T — temperatura absolutna
U — czynnik średni
V — opary
W — ciecz wyczerpana
X — zawartość składnika absorbowanego w cieczy
Y — zawartość składnika absorbowanego w gazie

4. PROCESY WIELOSTOPNIOWE

4.1. Rektyfikacja dwuskładnikowa

4.1.1. Bilans cieplny kolumny rektyfikacyjnej

Proces rektyfikacji można traktować jako przeciwprądowe, wielostopniowe oddziaływanie strumienia pary wytworzonej w kotle na strumień cieczy wytworzonej w skraplaczu (deflegmatorze) (rys. 4-1). Na każdym

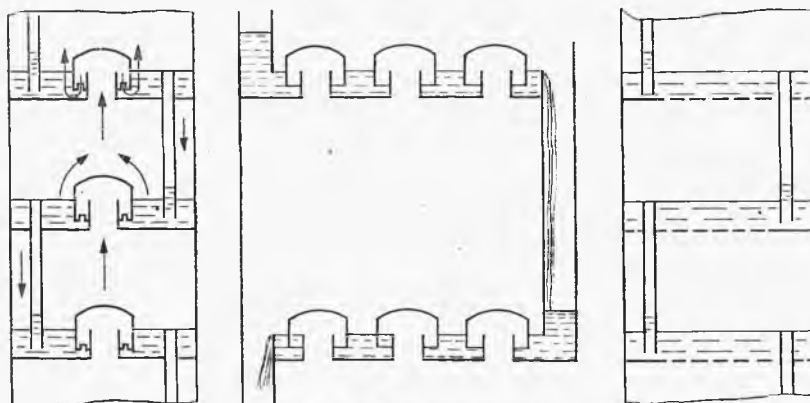


Rys. 4-1. Kolumny rektyfikacyjne

stopniu (półce) zachodzi proces zbliżony do destylacji równowagowej. Jednocześnie tworzy się tam rodzaj zamknięcia hydraulicznego dla pary, uniemożliwiającego jej zawracanie się do dołu kolumny (rys. 4-2).

Zmiany składu każdej z faz zachodzą w tym procesie w sposób skokowy. Kolumna może być wyposażona w deflegmator całkowicie skra-

plający (rys. 4-1a), w którym opary z kolumny ulegają całkowitemu skropleniu. Odpowiednia część skroplin jest zwracana do kolumny jako flegma resztę zaś stanowi ciekły destylat. Kolumna może również posiadać deflegmator częściowo skraplający (rys. 4-1b), w którym przez regulację ilości wody chłodzącej tylko część oparów ulega kondensacji (flegma), a resztę



Rys. 4-2. Półki destylacyjne

stanowi parowy destylat ulegający następnie kondensacji w osobnym skraplaczu. Deflegmator może być też ustawiony u dołu kolumny (rys. 4-1c), co wywołuje konieczność pompowania flegmy, ale oszczędza pompowanie wody chłodzącej. Kolumna może pracować w sposób ciągły (rys. 4-1a) lub też okresowy (rys. 4-1b). W sposobie ciągłym surówka jest wprowadzana na odpowiednią półkę, a w sposobie okresowym surówka znajduje się w kotle. Zamknięcie hydrauliczne między kolumną i deflegmatorem („fajka”) uniemożliwia ucieczkę pary z pominięciem deflegmatora. Element grzewczy może znajdować się w kotle pod kolumną (rys. 4-1a, b) lub też na zewnątrz (rys. 4-1c) w postaci recyrkulatora. Bilans materiałowy całej kolumny przedstawia równanie

$$S = D + W \quad [4-1]$$

gdzie S — liczba moli surówki, D — destylatu, W — cieczy wyczerpanej (otrzymanych z tej surówki). Bilans jednego składnika, np. bardziej lotnego, wyraża się analogicznie

$$Sz = Dx_D + Wx_W \quad [4-2]$$

gdzie z — ułamek molowy tego składnika w surówce, x_D — w destylacie, x_W — w cieczy wyczerpanej. Bilans cieplny można przedstawić następująco:

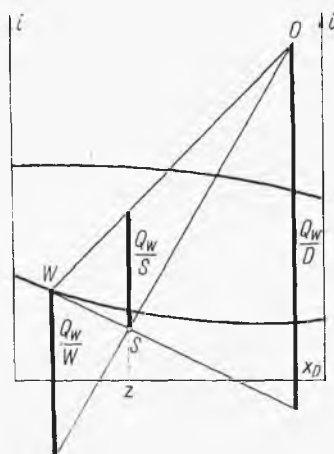
$$Si_S + Q_{II} = Di_D + Wi_W + Q_D \quad [4-3]$$

gdzie i_S , i_D , i_W — entalpie molowe surówki, destylatu i cieczy wyczerpanej

kątach spełniają ostatnie równanie. Stąd też wynika, że odcinek WA oznacza ciepło dostarczone do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej.

W przypadku gdy mamy deflegmator częściowo skraplający, destylat otrzymujemy w postaci pary, a stąd punkt D' oznaczający entalpie destylatu leży na izobarze (rys. 4-3). Od tego też punktu odkładamy odcinek $D'O$ równy q_D'

W zasadzie zatem, znając sposób pracy deflegmatora charakteryzowany ciepłem oddanym w deflegmatorze na 1 mol otrzymanego destylatu, można określić graficznie ciepło dostarczone do kotła na 1 mol cieczy wy-



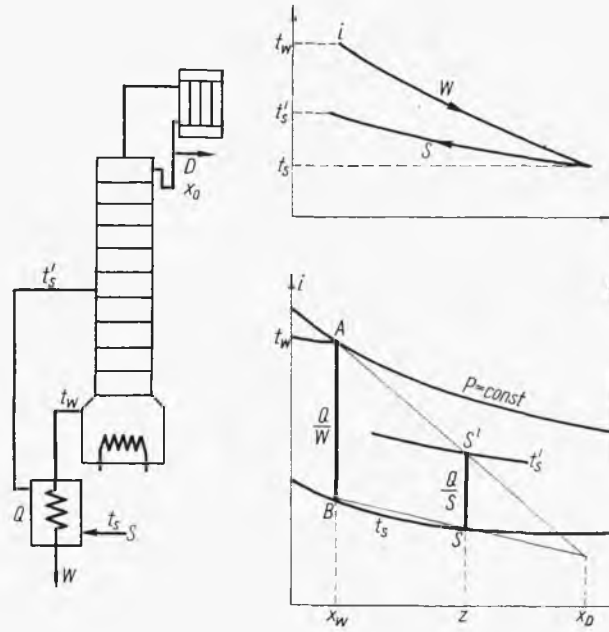
Rys. 4-4. Przeliczenie ciepła procesu

czyerpanej q_w lub (Q_w/W) . Na zasadzie poznanych w punkcie 3.1.1 reguł wykresu entalpowego można znaleźć graficznie ciepło (rys. 4-4) dostarczone do kotła na 1 mol surówki (Q_w/S) lub też na 1 mol destylatu (Q_w/D).

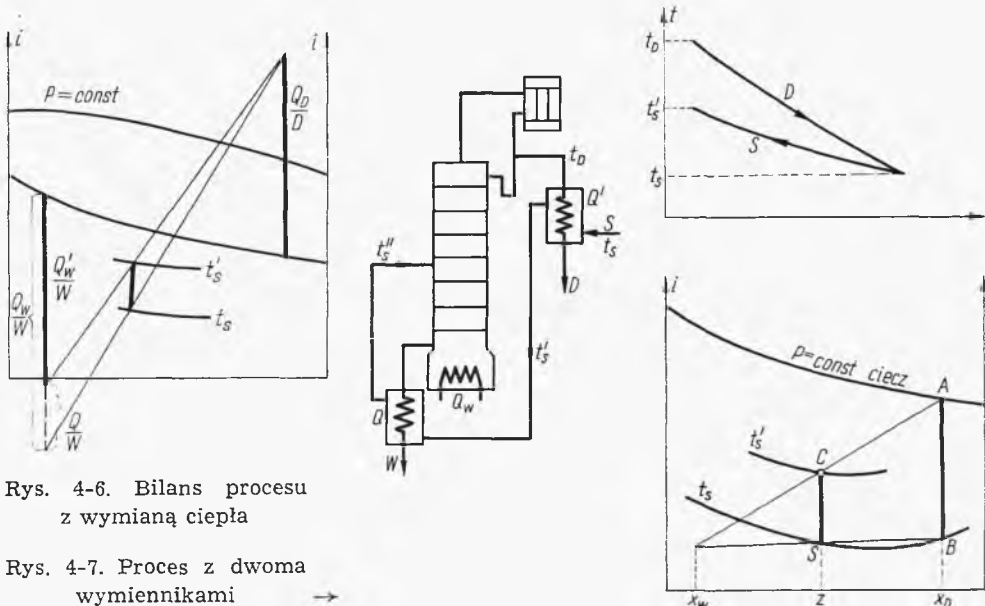
Znaczna zawartość ciepła w cieczy wyczerpanej może być wykorzystana w wymienniku ciepła do zagrzewania surówki (rys. 4-5). Ponieważ ilość surówki jest większa od ilości cieczy wyczerpanej ($S > W$), więc — jak wskazuje schemat temperaturowy na „zimnym” końcu wymiennika — temperatury mogą się niemal wyrównać. Natomiast na końcu drugim temperatura podgrzanej surówki będzie niższa od temperatury wlotowej cieczy wyczerpanej ($t'_s < t_w$). Na wykresie entalpowym przedstawiamy teraz izobarę cieczy oraz izotermy dla cieczy t_w i t'_s . Odcinek AB będzie stąd przedstawiał ciepło przeniesione w wymienniku na 1 mol cieczy wyczerpanej (Q/W). Przy pomocy omówionych poprzednio reguł wykresu entalpowego stwierdzamy, że odcinek SS' oznacza to samo ciepło na 1 mol surówki (Q/S) — a więc punkt S' oznacza stan surówki odchodzącej z wymiennika i wchodzącej do kolumny. Możemy też odczytać z wykresu izotermy t'_s odpowiadającą temu stanowi. Wskutek zastosowania wymiennika podwyższa się entalpię surówki zasilającej kolumnę, dzięki czemu — jak wskazano na rys. 4-6 — maleje ciepło Q'_w doprowadzane do kotła

($Q'_W < Q_W$), gdzie Q_W oznacza ciepło, które byłoby potrzebne w przypadku wyeliminowania wymiennika.

Jeszcze lepszą ekonomię cieplną zapewnia zastosowanie dodatkowego wymiennika ciepła, w którym gorący destylat częściowo podgrzewa surówkę (rys. 4-7). Analiza pracy tego wymiennika wykazuje, że destylat chłodzi



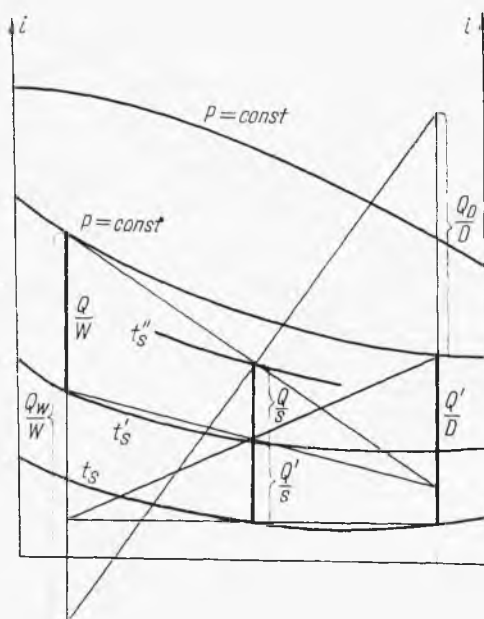
Rys. 4-5. Proces z wymiennikiem ciepła



Rys. 4-6. Bilans procesu z wymianą ciepła

Rys. 4-7. Proces z dwoma wymiennikami

się od temperatury t_D do t_S , zaś surówka ogrzewa od t_S do t'_S , przy czym ponieważ $S > D$, a więc $t'_S < t_D$. Również znając izobarę cieczy oraz izotermę t_S , na wykresie można znaleźć ciepło (Q_1/D) , przeniesione w tym wymienniku na 1 mol destylatu (A, B). Dalej zaś według reguły wykresu znaj-



Rys. 4-8. Bilans procesu z wymiennikami

dziemy to samo ciepło na 1 mol surówki (S, C), a więc położenie punktu C wyznacza temperaturę surówki opuszczającej pierwszy, a wchodzącej do drugiego wymiennika. Dalsze postępowanie jest takie samo jak w poprzednim przykładzie (rys. 4-5). Pełne zestawienie przedstawia wykres podany na rys. 4-8.

4.1.2. Praca rozdzielania odwracalnego

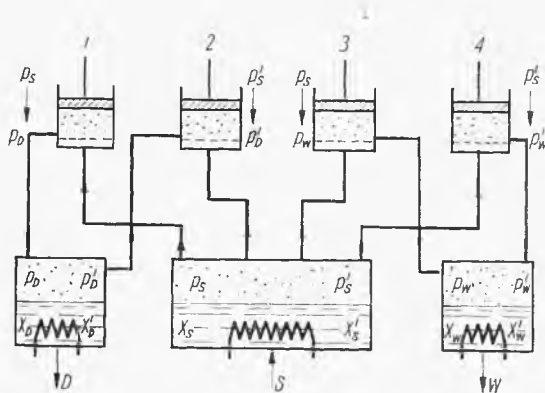
Proces rektyfikacji jest nieodwracalny termodynamicznie, gdyż przebiega przy znacznych spadkach stężeń faz na każdej półce. Stąd też wynika dość znaczne zużycie energii w postaci ciepła doprowadzanego do kotła.

Interesujące jest określenie minimalnego wkładu energii w procesie rozdzielania mieszaniny, który by przebiegał w sposób odwracalny.

W modelu termodynamicznym przedstawionym na rys. 4-9 mamy selektywne zasysanie składników z pary nad roztworem. Każda ze sprężarek zasysa tylko jeden składnik, a następnie spręża go od ciśnień cząstkowych p_S, p'_S do ciśnień p_W, p_D, p'_W, p'_D gdzie wartości p_S, p_D, p_W odnoszą się do składnika bardziej lotnego, a p'_S, p'_D, p'_W — do mniej lotnego. Sprężone składniki zostają następnie skroplone w odbieralnikach. Zbiornik surówki jest ogrzewany, aby umożliwić wytwarzanie nowej pary w miarę jej od-

ciągania, natomiast zbiorniki z produktami S i W są chłodzone dla zapewnienia kondensacji. W wyniku ostatecznym do zespołu sprężarek jest doprowadzana pewna praca.

Zakładając, że roztwór rozdzielany jest doskonały (a więc nie występują efekty cieplne mieszania), ciepło doprowadzone do zbiornika surówki



Rys. 4-9. Rozdzielanie odwracalne

musi być równe ciepłu odebrania ze zbiorników destylatu i cieczy wyczerpanej. Stąd jedynym wkładem energii jest zużycie pracy.

Na izotermiczne sprężenie 1 mol pary traktowanej jako gaz doskonały jest w danym (np. pierwszym) cylindrze zużyta praca, określona znanym równaniem

$$L' = -RT \ln(p_D/p_S) \quad [4-7]$$

Na zasadzie reguły dźwigni obowiązuje zależność

$$D(x_D - x_W) = S(x_S - x_W) \quad [4-8]$$

Stąd na 1 mol cieczy surowej ilość składnika sprężonego wynosi

$$\frac{x_D D}{S} = x_D \frac{(x_S - x_W)}{(x_D - x_W)} \quad [4-9]$$

A więc praca na sprężenie tej ilości pary odpowiadającej 1 mol surówki wynosi

$$L_1 = -RT x_D \left(\frac{x_S - x_W}{x_D - x_W} \right) \ln \frac{p_D}{p_S} \quad [4-10]$$

Analogicznie dla składnika drugiego, sprężonego i skraplanego w zbiorniku destylatu praca sprężania wynosi

$$L_2 = -RT(1 - x_D) \left(\frac{x_S - x_W}{x_D - x_W} \right) \ln \frac{p_D}{p_S} \quad [4-11]$$

Podobnie oblicza się pracę sprężania w trzecim i czwartym cylindrze

$$L_3 = -RTx_W \left(\frac{x_D - x_S}{x_D - x_W} \right) \ln \frac{p_W}{p_S} \quad [4-12]$$

$$L_4 = -RT(1 - x_W) \left(\frac{x_D - x_S}{x_D - x_W} \right) \ln \frac{p'_W}{p'_S} \quad [4-13]$$

Suma tych prac przedstawi się równaniem

$$L = -RT \left\{ \left(\frac{x_S - x_W}{x_D - x_W} \right) \left[x_D \ln \frac{p_D}{p_S} + (1 - x_D) \ln \frac{p'_D}{p'_S} \right] + \left(\frac{x_D - x_S}{x_D - x_W} \right) \left[x_W \ln \frac{p_W}{p_S} + (1 - x_W) \ln \frac{p'_W}{p'_S} \right] \right\} \quad [4-14]$$

W przypadku zupełnego rozdzielania ($x_D = 1$, $x_W = 0$) oraz stosowalności prawa Raoult'a ($p_S = x_S P$, $p'_S = x'_S P$ itp., gdzie P , P' — prężności par nasyconych składników) otrzymamy stąd

$$L = RT[x_S \ln x_S + (1 - x_S) \ln (1 - x_S)] \quad [4-15]$$

Ale wyrażenie w nawiasie kwadratowym oznacza znane wyrażenie na entropię mieszania ΔS_m , (ze znakiem minus), stąd mamy

$$-L = T \Delta S_m \quad [4-16]$$

Tak więc aktualne jest znane z termodynamiki ogólne wyrażenie na pracę procesu odwracalnego

$$-L = T \Delta S - \Delta i \quad [4-17]$$

gdzie $\Delta i = 0$, bo $T = \text{const}$, a parę uznano za gaz doskonały.

Aby wykonać tę pracę L rozdzielania odwracalnego, trzeba było ją uzyskać za pomocą odpowiedniej maszyny cieplnej (np. Carnota) pracującej ze sprawnością η

$$Q = \frac{L}{\eta} \quad [4-18]$$

To zużycie ciepła stanowi pewien wzorzec oznaczający zużycie minimalne. W rzeczywistych procesach zużycie ciepła Q_n jest znacznie wyższe ($Q_n > Q$), co jest spowodowane nieodwracalnościami procesowymi. Nadwyżka zużycia tego ciepła ($Q_n - Q$) jest miarą tych nieodwracalności.

4.1.3. Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej

Analiza pracy kolumny rektyfikacyjnej jest szczególnie prosta w przypadku tzw. przepływów równomolowych. Jeżeli liczbę moli oparów dopływających na daną półkę (rys. 4-10) oznaczymy przez V_{n+1} , odpływa-

jących przez V_n , a liczby moli odcieków analogicznie przez O_{n-1} i O_n , wówczas bilans ogólny przedstawia równanie:

$$V_{n+1} + O_{n-1} = V_n + O_n \quad [4-19]$$

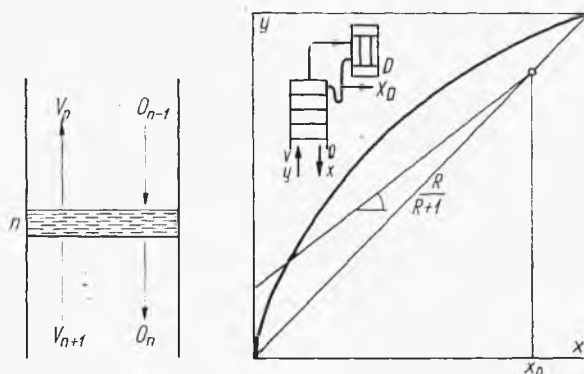
Równanie bilansu cieplnego półki będzie miało postać

$$V_{n+1} i''_{n+1} + O_{n-1} i'_{n-1} = V_n i''_n + O_n i'_n \quad [4-20]$$

gdzie i'' oraz i' oznaczają molowe entalpie pary oraz cieczy. Rugując z tych równań V_{n+1} , otrzymamy

$$V_n (i''_{n+1} - i''_n) + O_n (i'_{n+1} - i'_n) = O_{n-1} (i''_{n+1} - i''_{n-1}) \quad [4-21]$$

W przypadku składników niezbyt różniących się chemicznie i wobec bliskich na ogół wartości ciepła molowego parowania cieczy, w wielu przypad-



Rys. 4-10. Analiza pracy górnej części kolumny

kach można przyjąć, że entalpia nie zależy od składu, a więc że $i''_{n+1} \approx i''_n$ oraz $i'_n \approx i'_{n-1}$. Uwzględniając to w ostatnim równaniu, otrzymamy

$$O_n = O_{n-1} \quad [4-22]$$

$$V_{n+1} = V_n \quad [4-23]$$

A więc mamy tu do czynienia z równomolowymi przepływami cieczy i pary w kolumnie. Doświadczenie wykazuje, że zasada równomolowości jest często spełniona.

Ułożmy bilans odcinka górnej części kolumny. Bilans ogólny przedstawia równanie

$$V = O + D \quad [4-24]$$

bilans zaś jednego składnika — równanie

$$Vy = Ox + Dx_D \quad [4-25]$$

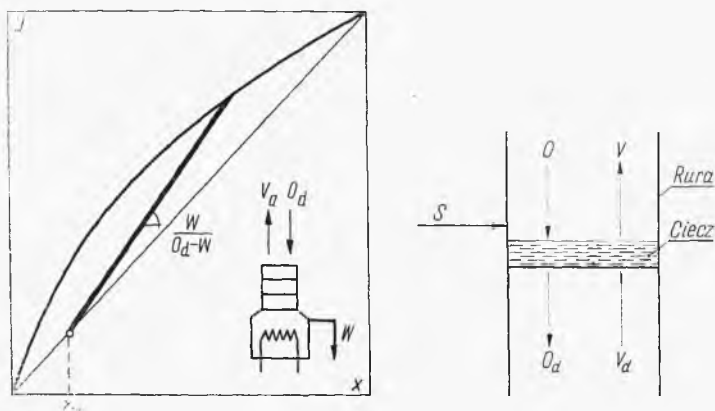
(w przypadku deflegmatora częściowo skraplającego należałoby oznaczyć skład destylatu parowego y_D). Rugując stąd V , otrzymamy

$$y = \frac{O}{O+D} x + \frac{D}{O+D} x_D \quad [4-26]$$

Przez R oznaczamy „powrót” w deflegmatorze, czyli regulowany stosunek liczby moli odcieku zawracanego na kolumnę O do liczby moli destylatu D , skąd otrzymamy równanie „linii operacyjnej”

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{1}{R+1} x_D \quad [4-27]$$

Równanie to podaje zależność między składem cieczy i składem pary w przekrojach między półkami i ma duże znaczenie przy obliczaniu kolumn. Odpowiada mu linia prosta na wykresie równowagi (x, y) o nachyleniu



Rys. 4-11. Analiza pracy dolnej części kolumny (a) i półki zasilanej (b)

$R/(R+1)$. Rozwiązując równanie tej linii z równaniem dwusiecznej układu $(x = y)$, można wykazać, że linia operacyjna przecina dwusieczną w punkcie $(x = x_D)$ odpowiadającym składowi destylatu.

Analogicznie można bilansować odcinek dolnej części kolumny (rys. 4-11) przez układ równań

$$O_d = W + V_d \quad [4-28]$$

$$O_d x = W x_W + V_d y \quad [4-29]$$

gdzie O_d i V_d — natężenie molowe przepływów odcieku i oparów w dolnej części kolumny różne od przepływów w części górnej. Stąd można wyprowadzić równanie linii operacyjnej

$$y = \frac{O_d}{O_d - W} x - \frac{W}{O_d - W} x_W \quad [4-30]$$

Równanie to podaje zależność między składem cieczy i pary w przekrojach między półkami w dolnej części kolumny. Na wykresie (x, y) odpowiadają mu linie proste o nachyleniu $O_d/(O_d - W) < 1$, a więc większym od nachylenia dwusiecznej. Można też wykazać, że ta linia operacyjna przecina dwusieczną $(x = y)$ w punkcie odpowiadającym składowi cieczy wyzerpanej x_w .

Dla zorientowania się w różnicy odcieków O i O_d oraz V i V_d w górnej i dolnej części kolumny należy zbilansować półkę zasilaną (rys. 4-11). Bilans ogólny tej półki przedstawia równanie

$$S + O + V_d = V + O_d \quad [4-31]$$

Bilans cieplny zaś przedstawia się następująco:

$$Si_s + Oi' + V_d i'' = Vi'' + O_d i' \quad [4-32]$$

gdzie i_s — entalpia molowa surówki S , a i' , i'' — entalpie odcieku i pary, niemal nie ulegające zmianie przy przejściu przez półkę.

Stąd otrzymamy równanie

$$i_s = \frac{V - V_d}{S} i'' - \frac{O - O_d}{S} i' \quad [4-33]$$

Oznaczmy względną różnicę odcieków w górnej i dolnej części kolumny przez p

$$\frac{O - O_d}{S} = p \quad [4-34]$$

Przy pomocy równania bilansu ogólnego można wykazać, że różnica przepływów pary wynosi

$$\frac{V - V_d}{S} = p + 1 \quad [4-35]$$

Uwzględniając to w równaniu entalpowym na i_s , po przekształceniu otrzymujemy

$$p = \frac{i_s - i''}{i'' - i'} \quad [4-36]$$

a więc różnica przepływów zależy od entalpii surówki i_s .

Surówka może być cieczą zimną, gorącą, parą lub mieszaniną pary i cieczy. Zależność tę można przedyskutować, otrzymując tablicę zależności przepływów pary i cieczy w zależności od entalpii surówki (tabl. 4-1).

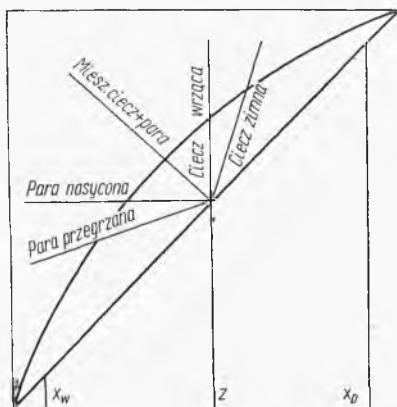
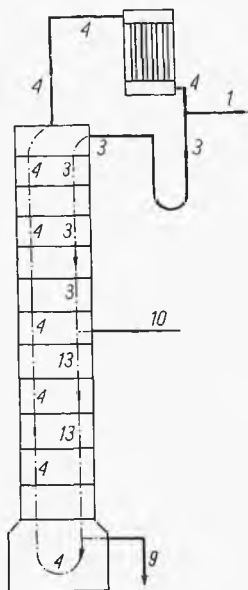
Tablica 4-1

Zależność przepływów pary i cieczy w kolumnie od entalpii surówki

Stan surówki	i_s	p	Odciek	Opany	$\frac{p}{p+1}$
Ciecz zimna	$i_s < i'$	$p < -1$	$O_d > O + S$	$V < V_d$	< 1
Ciecz wrząca	$i_s = i'$	$p = -1$	$O_d = O + S$	$V = V_d$	0
Mieszaniny cieczy i pary	$i < i_s < i$	$-1 < p < 0$	$O < O_d < S + O$	$V_d < V < V_d + S$	< 0
Para nasycona	$i_s = i''$	$p = 0$	$O = O_d$	$V = V_d + S$	∞
Para nagrzana	$i_s > i''$	$p > 0$	$O > O_d$	$V > V_d + S$	> 1

Przykład przepływu dla surówki w stanie cieczy wrzącej, powrotu $R = 3$ i bilansu ogólnego $D = 1$, $S = 10$ przedstawiono na rys. 4-12. Najczęściej surówka jest doprowadzona w postaci cieczy, stąd przepływ odcieku w dolnej części jest większy niż w górnej.

Znając entalpię surówki i_s , a stąd według [4-36] różnicę odcieków w górnej i dolnej części p , można określić miejsca przecięcia się górnej



Rys. 4-13. Różne stany surówki

Rys. 4-12. Wewnętrzny obieg w kolumnie

i dolnej linii operacyjnej. Najdogodniej wypisać równania tych linii w postaci

$$Vy = Ox + Dx_D \quad [4-37]$$

$$O_d x = V_d y + Wx_w \quad [4-38]$$

Sumując je i uwzględniając równanie bilansu całej kolumny dla jednego składnika

$$Dx_D + Wx_w = Sz \quad [4-39]$$

otrzymamy stąd

$$\frac{V - V_d}{S} y = \frac{O - O_d}{S} x + z \quad [4-40]$$

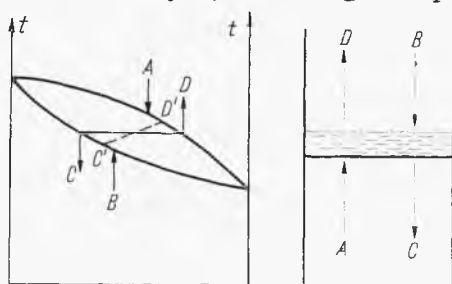
Uwzględniając równania [4-34] i [4-35], otrzymamy stąd równanie miejsc przecięcia się obu linii operacyjnych

$$y = \frac{p}{p+1} x + \frac{z}{p+1} \quad [4-41]$$

Równaniu temu odpowiada linia prosta „pomocnicza” o nachyleniu $p/(p+1)$ i jak łatwo można wykazać przecinającą dwusieczną układu ($x = y$) w punkcie odpowiadającym składowi surówki z . Nachylenie tej linii będzie zależne od p , co uwidoczniło w tabl. 4-1 oraz na rys. 4-13.

4.1.4. Określenie liczby pólek metodą graficzną

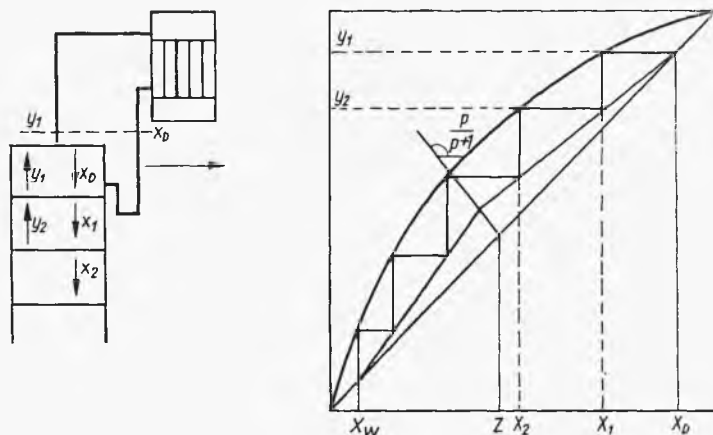
Aby uwolnić się od momentów kinetycznych procesu, a otrzymać rozwiązania typu granicznego, wprowadzono koncepcję tzw. półki „teoretycznej”. Ciecz C opuszczająca taką półkę jest w stanie równowagi z parą D opuszczającą tę półkę (rys. 4-14). A więc obie te fazy mają jednakową temperaturę i składy związane krzywą równowagi. Na półce zachodzi zatem



Rys. 4-14. Półka teoretyczna

zmiana składów cieczy $B \rightarrow C$ oraz pary $A \rightarrow D$, gdzie A — ciecz wlotowa, B — para wlotowa. Zdolność frakcjonująca półki mierzy się różnicą składów (CD). W rzeczywistości równowaga na półce nie będzie osiągnięta. Dochodzi się tylko do stanów C' i D' . Rozfrakcjonowanie ($C'D'$) na półce „rzeczywistej” jest więc mniejszy niż CD na „teoretycznej”.

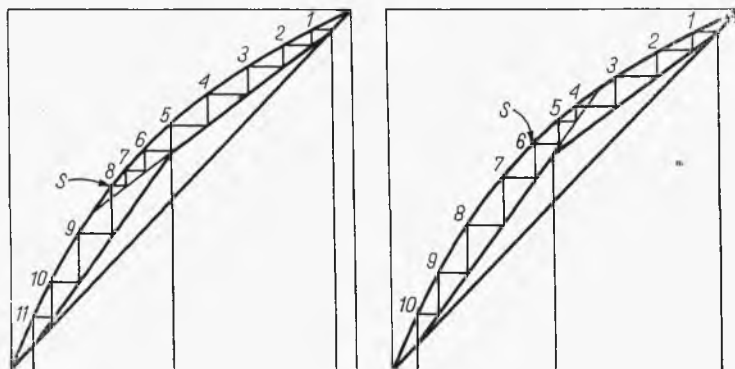
Znając skład surówki z oraz jej entalpię (np. mieszanie cieczy i pary o znanej proporcji), możemy obliczyć według [4-36] wartość p . Na wykresie równowagi (rys. 4-15), z punktu na dwusiecznej o współrzędnej ($x = z$),



Rys. 4-15. Obliczenie pólki w kolumnie

wykreślamy prostą o nachyleniu $p/(p+1)$. Następnie z punktu o współrzędnej równej wymaganemu składowi destylacji ($x = x_D$) położonemu na dwusiecznej układu kreślimy prostą o nachyleniu $R/(R+1)$, gdzie R — założony powrót w deflegmatorze. Otrzymamy w ten sposób górną linię operacyjną, której przecięcie z linią poprzednią o nachyleniu $p/(p+1)$ daje punkt początkowy dolnej linii operacyjnej. Drugi punkt dolnej linii operacyjnej leży w dwusiecznej układu przy ($x = x_W$), a więc przy wymaganym składzie cieczy wyczerpanej. W ten sposób uzyskujemy przebieg linii operacyjnej.

Zauważmy teraz, że skrajny punkt górnej linii operacyjnej o współrzędnej ($y_1 = x_D$) oznacza skład faz w przekroju nad kolumną i pod całkowicie skraplającym deflegmatorem. Jeżeli y_1 oznacza skład oparów z półki



Rys. 4-16. Dyskusja metody obliczania półek

pierwszej, wówczas skład odcieku x_1 z tej półki teoretycznej znajdziemy według jej definicji z linii równowagi. Znając x_1 przy pomocy linii operacyjnej znajdujemy skład oparów w tym przekroju, między półką pierwszą i drugą, czyli skład oparów y_2 z półki drugiej. Dalej znając skład y_2 z linii równowagi znajdujemy skład odcieku x_2 z półki drugiej itd. Pokazane na rys. 4-15 schodki rysowane między układem linii operacyjnych i linią równowagi wyznaczają stany (składy faz) na kolejnych półkach.

Półką zasilaną będzie ta, której odpowiada schodek przeskakujący z górnej na dolną linię operacyjną. W zasadzie przejście to może być dokonane w dowolny sposób (rys. 4-16), jednak za każdym razem będzie inna liczba półek i inny numer półki zasilanej. Okazuje się, że najmniejsza liczba półek będzie wówczas, gdy schodek odpowiadający półce zasilanej przeskoczy z górnej na dolną linię operacyjną w sąsiedztwie punktu przecięcia tych linii (rys. 4-15).

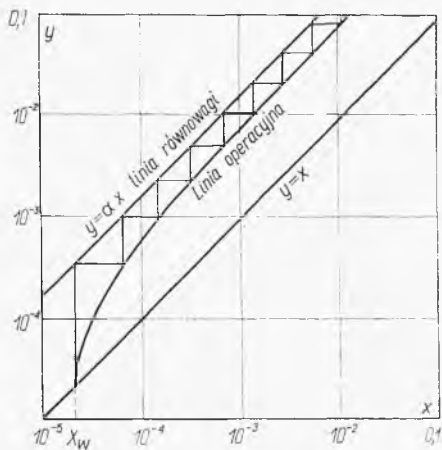
Przy wysokich wymaganiach czystości cieczy wyczerpanej (bardzo małe x_W) konstruowanie schodków jest kłopotliwe. Powiększenie skali rysunku mało pomaga. W tym przypadku najlepiej zastosować układ loga-

rytmiczny. Dla małych wartości x równanie linii równowagi w znanej postaci [3-116] sprowadza się do postaci

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \approx \alpha x \quad [4-42]$$

gdzie α — lotność względna składników.

A więc w układzie logarytmicznym otrzymamy linię prostą (rys. 4-17), natomiast linia operacyjna w tym układzie będzie krzywą, której przebieg



Rys. 4-17. Przypadek bardzo rozcieńczonej cieczy wyczerpanej

można wykreślić na zasadzie równania [4-30]. Stąd dla zakresu małych wartości x , dla których zwykły wykres jest mało dokładny, można wykreślić schodki zachowując dobrą precyzję.

Liczba stopni teoretycznych może być ułamkowa, gdyż służy ona tylko za punkt wyjścia do określenia liczby całkowitej póltek rzeczywistych.

Jeżeli stosujemy deflegmator współprądowy częściowo skraplający, który — jak wiadomo — daje rozfrakcjonowanie równowagowe między destylatem (parą) i flegmą, a więc takie, jak półka teoretyczna, najwyższy schodek na wykresie w tym przypadku będzie odpowiadać temu deflegmatorowi.

Przy zastosowaniu deflegmatora przeciwprądowego częściowo skraplającego, dającego — jak wiadomo — rozfrakcjonowanie lepsze od równowagowego, ze znanych równań dla kondensacji różniczkowej można określić zakres rozfrakcjonowania i porównując to z wykresem póltek można określić, jaka liczba schodków odpowiada takiemu deflegmatorowi.

W kotle kolumny zachodzi też stan równowagi między parą tam powstającą i cieczą wyczerpaną opuszczającą kocioł. A więc kocioł ma też działanie frakcjonujące równe jednej półce teoretycznej. Stąd najniższy schodek na dolnej linii operacyjnej oznacza kocioł, a liczbę póltek w dolnej części kolumny liczymy dopiero od schodka drugiego.

4.1.5. Obliczanie liczby pól metodą analityczną (Smokera)

Metoda ta polega na wykorzystaniu równania linii równowagi [3-116]

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad [4-43]$$

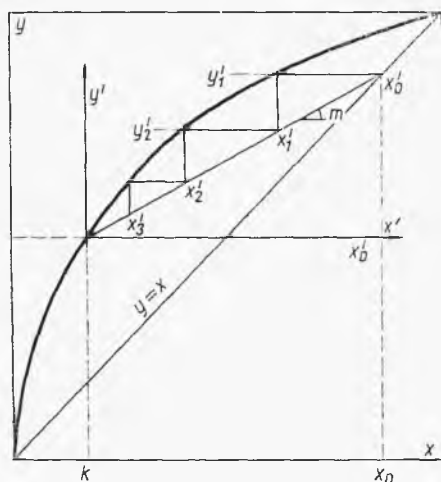
oraz równania linii operacyjnej w ogólnej postaci

$$y = mx + b \quad [4-44]$$

gdzie dla górnej części kolumny według równania [4-27] m oznacza stosunek $R/(R+1)$, a b oznacza $x_D/(R+1)$.

Rozwiązując wzajemnie te równania można uzyskać równanie kwadratowe

$$m(\alpha - 1)^2 x^2 + [m + b(\alpha - 1)]x + b = 0 \quad [4-45]$$



Rys. 4-18. Interpretacja metody Smokera

którego pierwiastek o wartości k , zawartej w przedziale $x(0, 1)$, może być obliczony. Oznacza on rzędną punktu przecięcia linii równowagi i linii operacyjnej (rys. 4-18).

Przez ten punkt można przeprowadzić nowy układ współrzędnych: (x', y') określony translacjami $(x' = x - k)$ oraz $(y' = y - mk - b)$. W tym nowym układzie równanie ma postać

$$y' = mx' \quad [4-46]$$

równanie zaś linii równowagi ma postać

$$y' = \frac{\alpha x'}{c^2 + c(\alpha - 1)x'} \quad [4-47]$$

gdzie przez c oznaczono wyraz: $1 + (\alpha - 1)k$.

Uwzględniając, że równanie równowagi daje zależność między parametrami (x'_n i y'_n), a równanie linii operacyjnej między (y'_n , x'_{n-1}), jak wskazano na rys. 4-18 po wyeliminowaniu z nich y'_n otrzymamy po przekształceniu

$$x'_n = \frac{mc^2 x_{n-1}}{\alpha - mc(\alpha - 1)x'_{n-1}} \quad [4-48]$$

Obliczając kolejno wartości dla $n = 1, 2 \dots$, możemy przedstawić x'_n metodą indukcji jako funkcję x'_0 (przy czym $x'_0 = x'_D$)

$$x'_n = \frac{m^n c^{2n} x'_0}{\alpha - mc(\alpha - 1) \left(\frac{\alpha^n - m^n c^{2n}}{\alpha - mc^2} \right) x'_0} \quad [4-49]$$

Stąd przez przekształcenie otrzymamy wyrażenie na liczbę póltek potrzebną do zmiany składu cieczy od x'_0 do x'_n (a na zasadzie zależności translacyjnych od x_0 do x_n) przy czym zwykle $x_n = x_s$ (surówka), natomiast $x_0 = x_D$)

$$n = \frac{\lg \frac{x'_0 \left(1 - \frac{mc(\alpha - 1)x'_n}{\alpha - mc^2} \right)}{x'_n \left(1 - \frac{mc(\alpha - 1)x'_0}{\alpha - mc^2} \right)}}{\lg \frac{\alpha}{mc^2}} \quad [4-50]$$

Dla dolnej części kolumny stosujemy ten wzór ze zmodyfikowanymi znaczeniami parametrów. Znajdujemy punkt przecięcia się dolnej linii operacyjnej o równaniu ($y = m_d x + b_d$) z linią równowagi w punkcie o współrzędnej $x = k_d$, skąd po uwzględnieniu translacji wynika nowa wartość c_d . Stosujemy ostatnie równanie z parametrami: m_d i c_d (zamiast m , c) i rozumiejąc przez x'_0 skład cieczy w kotle ($x'_0 = x'_w$), a przez x'_n — skład surówki x_s . Otrzymujemy stąd liczbę póltek n w dolnej części kolumny.

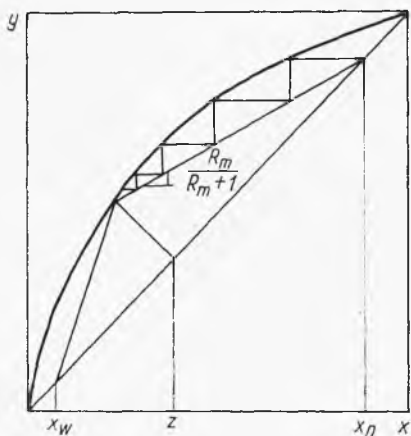
W literaturze (3, 14) można znaleźć jeszcze inne metody, np. Underwooda, Thomsona-Beatty, Kuhna.

4.1.6. Minimum powrotu

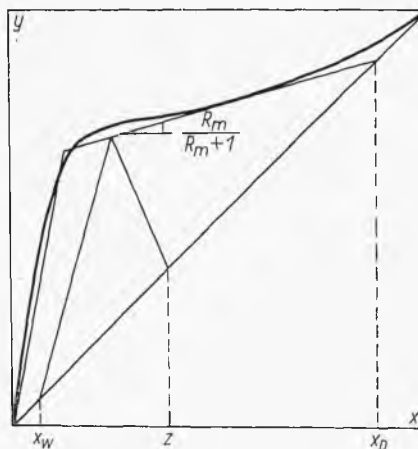
Ze zmniejszeniem powrotu w deflegmatorze maleje zużycie ciepła na 1 mol otrzymanego destylatu, występuje jednak minimum tego powrotu. Ze zmniejszeniem bowiem powrotu R nachylenie $R/(R+1)$ górnej linii operacyjnej (rys. 4-19) maleje tak, że w granicznym przypadku linia operacyjna górna przetrnie się z linią dolną na krzywej równowagi. Stąd można znaleźć minimalny powrót R_m . Łatwo stwierdzić, że wówczas liczba póltek musiałaby być nieskończenie wielka.

W przypadkach szczególnych minimalne nachylenie linii operacyjnej górnej, a więc i minimalny powrót mogą być spowodowane stycznością linii operacyjnej do krzywej równowagi (rys. 4-20).

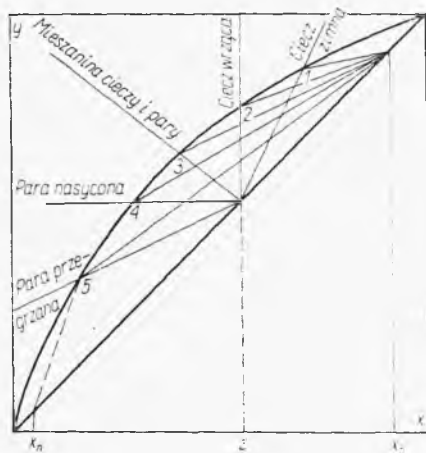
Minimalny powrót zależy od entalpii surówki. Wartości R_m , jak wskazano na rys. 4-21, będą tym niższe, im zimniejsza będzie surówka.



Rys. 4-19. Minimum powrotu



Rys. 4-20. Szczególny przypadek minimalnego powrotu



Rys. 4-21. Wpływ stanu surówki na minimum powrotu

Można też określić minimum powrotu metodą analityczną Underwooda. Jak wskazano na rys. 4-19 przy minimalnym powrocie przecinają się tam w jednym punkcie 3 linie: górna operacyjna, linia pomocnicza (miejsce

geometrycznych przecięć obu linii operacyjnych) oraz linia równowagi. Oznacza to rozwiązanie 3 równań odpowiadających tym liniom:

$$y = \frac{R_m}{R_m+1} x + \frac{1}{R_m+1} x_D \quad [4-51]$$

$$y = \frac{p}{p+1} x + \frac{1}{p+1} x_S \quad [4-52]$$

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad [4-53]$$

Przez kolejne rozwiązanie równań można wyeliminować zmienne x , y i otrzymać wyrażenie umożliwiające obliczenie minimalnego powrotu R_m

$$\frac{R_m x_S - p x_D}{R_m(1 - x_S) - p(1 - x_D)} = \frac{\alpha[(R_m + 1)x_S - (p + 1)x_D]}{(R_m + 1)(1 - x_S) - (p + 1)(1 - x_D)} \quad [4-54]$$

W przypadku szczególnym $p = -1$ (surówka jest cieczą wrzącą), można stąd otrzymać prosty wynik

$$R_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\frac{x_D}{x_S} - \frac{\alpha(1 - x_D)}{1 - x_S} \right] \quad [4-55]$$

Stąd dla bardzo czystego destylatu ($x_D \approx 1$) mamy

$$R_m = \frac{1}{x_S(\alpha - 1)} \quad [4-56]$$

Natomiast w przypadku zasilania kolumny surówką w stanie pary nasyconej ($p = 0$) otrzymujemy

$$R_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\frac{\alpha x_D}{x_S} - \frac{1 - x_D}{1 - x_S} \right] - 1 \quad [4-57]$$

Stąd dla bardzo czystego destylatu ($x_D \approx 1$) w tym przypadku mamy

$$R_m = \frac{\alpha}{(\alpha - 1)x_S} - 1 \quad [4-58]$$

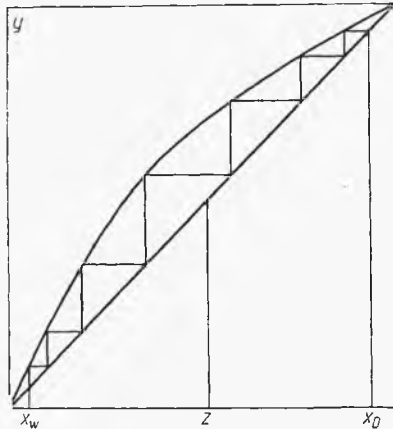
W literaturze (3, 14) spotyka się też inne nieco bardziej złożone metody obliczeń minimalnego powrotu, np. Gillilanda, Maxwella, Scheibela.

4.1.7. Minimum liczby pólk teoretycznych

Jeżeli powrót w deflegmatorze dąży do wartości nieskończenie wysokiej, wtedy nachylenie linii operacyjnej dąży do jedności

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left(\frac{R}{R+1} \right) = 1 \quad [4-59]$$

a więc linia operacyjna będzie pokrywać się z dwusieczną układu (rys. 4-22). Odpowiada temu minimalna liczba póltek równa liczbie schodków między linią równowagi i dwusieczną. Aby zatem otrzymać żądane rozfrakcjonowanie określone składem (x_D , x_W), niezbędna jest pewna minimalna liczba



Rys. 4-22. Minimum liczby póltek

póltek. Zastosowanie liczby mniejszej od tego minimum uniemożliwi żądane rozfrakcjonowanie nawet przy zastosowaniu dowolnie wysokiego powrotu w deflegmatorze.

Minimum liczby póltek teoretycznych można też określić metodą analityczną Fenskego. Według definicji lotności względnej dla warunków panujących w kotle będzie

$$\frac{y_W}{y'_W} = \alpha_W \frac{x_W}{x'_W} \quad [4-60]$$

gdzie indeksy górne znamionują składnik mniej lotny. Ale przy minimum póltek składy faz między półkami są jednakowe (dla układu dwuskładnikowego linia operacyjna zlewa się z dwusieczną). Stąd skład oparów z kotła y_W jest taki sam jak odcieku z pierwszej półki od dołu x_1 , otrzymujemy więc

$$\frac{x_1}{x'_1} = \alpha_W \frac{x_W}{x'_W} \quad [4-61]$$

Analogicznie dla półki pierwszej będzie

$$\frac{y_1}{y'_1} = \alpha_1 \frac{x_1}{x'_1} = \alpha_1 \alpha_W \frac{x_W}{x'_W} = \frac{x_2}{x'_2} \quad [4-62]$$

gdyż przy nieskończonym powrocie $y_1 = x_2$.

Tak więc dla końca kolumny z deflegmatorem całkowicie skraplającym otrzymamy

$$\frac{x_D}{x'_D} = (\alpha_n \dots \alpha_3 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_W) \frac{x_W}{x'_W} \quad [4-63]$$

gdyż przy takim deflegmatorze całkowicie skraplającym $y_n = x_D$.

Dajmy wartość średnią lotności α_s

$$\alpha_s = (\alpha_n \dots \alpha_1 \alpha_W)^{\frac{1}{n+1}} \approx \sqrt{\alpha_W \alpha_D} \quad [4-64]$$

a więc inaczej równą średniej geometrycznej

$$\alpha_s \approx \sqrt{\alpha_W \alpha_D} \quad [4-65]$$

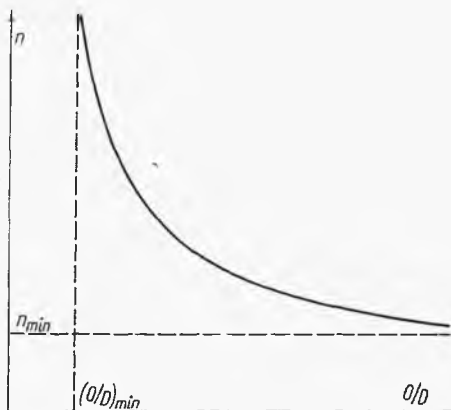
gdzie $\alpha_n = \alpha_D$. Wobec użycia wymienionego deflegmatora, otrzymamy po przekształceniu wyrażenie dla minimum liczby pólk

$$n_m + 1 = \frac{\lg \left(\frac{x_D x'_W}{x'_D x_W} \right)}{\lg \alpha_s} \quad [4-66]$$

A więc minimum liczby pólk wynika ze znajomości składu destylatu, cieczy wyczerpanej oraz średniej lotności układu destylowanego. Gdyby zastosować deflegmator częściowo skraplający, a więc równoważny jednej półce teoretycznej otrzymany z tego równania wynik n_m po zmniejszeniu o jedną da minimalną liczbę pólk.

4.1.8. Powrót optymalny

Po ustaleniu minimum R_m określa się według rozpatrzonej poprzednio metody graficznej liczbę pólk teoretycznych przy kilku wartościach $R > R_m$. Wyniki takich obliczeń można przedstawić w postaci zależności $n = f(R)$ jak to podaje odpowiednio krzywa dążąca do dwóch asymptot



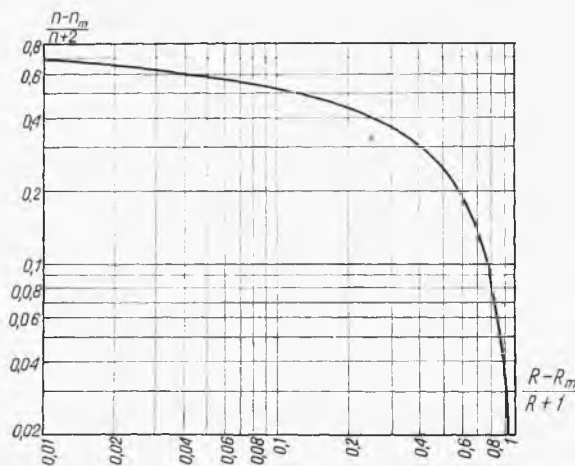
Rys. 4-23. Zależność liczby pólk od powrotu

(gdy $R \rightarrow R_m$, $n \rightarrow \infty$, a gdy $n \rightarrow n_m$, to $R \rightarrow \infty$), przedstawionych na rys. 4-23. Okazuje się, że zależność ta może być przedstawiona w postaci uogólnionej zależności (rys. 4-24)

$$\frac{n - n_m}{n + 2} = \Phi \left(\frac{R - R_m}{R + 1} \right) \quad [4-67]$$

Otrzymana linia jest w pierwszym przybliżeniu aktualna dla wszelkich procesów i pozwala na szacowanie liczby pól. Równanie to aktualne jest dla deflegmatora całkowicie skraplającego. Przy użyciu deflegmatora częściowo skraplającego należy w mianowniku po lewej stronie równania zamiast 2 wstawić 3. Wykresem takim posługujemy się w przypadkach, gdy znamy tylko minimum powrotu i minimum liczby pól, a chcemy określić chociaż w przybliżeniu zależność n od R .

Wybór właściwego powrotu optymalnego jest uwarunkowany względami techniczno-ekonomicznymi. Ze wzrostem bowiem powrotu rośnie zu-



Rys. 4-24. Ogólniony wykres (powrót — liczba pól)

życie ciepła w deflegmatorze. W przypadku deflegmatora częściowo skraplającego ciepło oddane w deflegmatorze na 1 mol destylatu wynosi

$$q_D = Rr_D \quad [4-68]$$

gdzie x_D — ciepło molowe kondensacji destylatu.

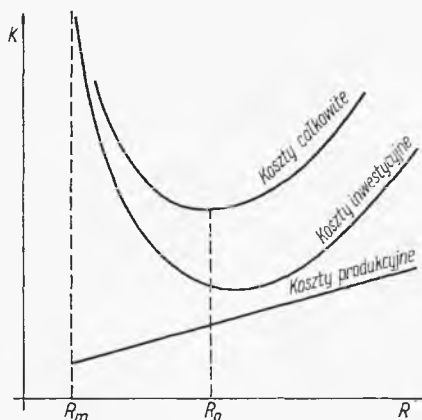
W przypadku deflegmatora całkowicie skraplającego (destylat odchodzi w postaci cieczy) ciepło to wyrazi się następująco:

$$q_D = (R + 1)r_D \quad [4-69]$$

Ciepło q_D związane jest w znany sposób z ciepłem q_W doprowadzanym do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej, a więc kosztami produkcyjnymi. Przy zwiększeniu powrotu koszty produkcyjne muszą zatem rosnać (rys. 4-25). Przy zwiększeniu powrotu maleje liczba pól teoretycznych. Przy pomocy pojęcia sprawności pól rzeczywistych (omówionego w dalszej kolejności) można określić liczbę pól rzeczywistych, stąd wysokość kolumny, a więc i koszt inwestycyjny. Będzie on początkowo malał ze zwiększeniem powrotu. Jednakże przy dużych powrotach rosnać będą przepływy molowe cieczy i pary w kolumnie (na 1 mol destylatu), co wymaga związk-

szenia średnicy kolumny w celu uniknięcia zbyt wysokich prędkości liniowych (przerzucanie cieczy, opory). Poza tym przy zwiększeniu R rosną też pozycje cieplne q_D i q_W , co wymaga zwiększenia powierzchni grzejnych. Zwiększenie średnicy kolumny i zwiększenie powierzchni grzejnej oznacza

Rys. 4-25. Określenie optymalnego powrotu



podwyższenie kosztów inwestycyjnych. Stąd krzywa kosztów inwestycyjnych posiada minimum. Krzywa kosztów całkowitych posiada również minimum, odpowiadające optymalnemu powrotowi R_0 (zwykle ok. $1,5 R_{min}$).

4.1.9. Zmienna molowość

W dość rzadkich przypadkach nie można stosować zasady równomolowości (np. występują znaczne różnice ciepła molowego parowania składników). Należy wówczas uwzględnić również bilans cieplny.

Dla odcinka górnej części kolumny (rys. 4-26) dopływa na półkę n -tą V_{n+1} oparów z półki niższej $(n+1)$ -szej, a O_n odcieku odpływa w dół. Bilans molowy, ogólny i cieplny jednego składnika przedstawiają równania:

$$V_{n+1} = O_n + D \quad [4-70]$$

$$V_{n+1} y_{n+1} = O_n x_n + D x_D \quad [4-71]$$

$$V_{n+1} i''_{n+1} = O_n i'_n + D i_D + Q_D \quad [4-72]$$

Rugując V_{n+1} w drugim i trzecim równaniu przy pomocy równania pierwszego oraz dając $(q_D D)$ zamiast Q_D , otrzymamy układ równań:

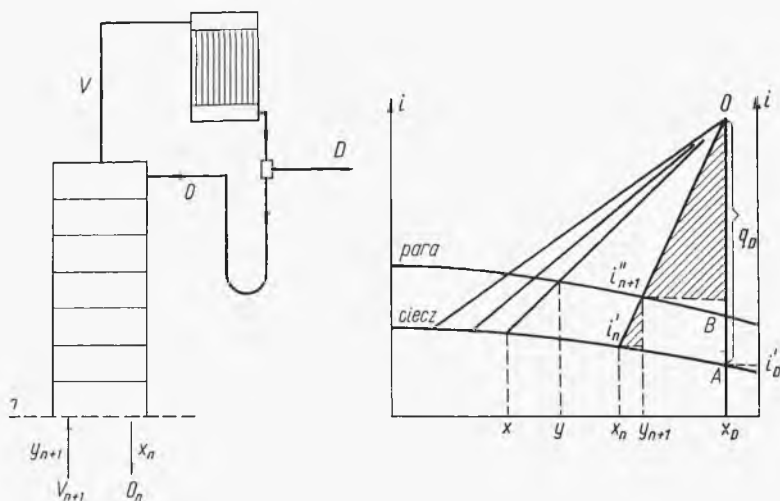
$$D(i'_D + q_D - i''_{n+1}) = O_n(i''_{n+1} - i'_n) \quad [4-73]$$

$$D(x_D - y_{n+1}) = O_n(y_{n+1} - x_n) \quad [4-74]$$

Dzieląc stronami te równania, otrzymamy:

$$\frac{i'_D + q_D - i''_{n+1}}{x_D - y_{n+1}} = \frac{i''_{n+1} - i'_n}{y_{n+1} - x_n} \quad [4-75]$$

Równanie to daje zależność między $y_{n+1} = f(x)$, czyli składami pary i cieczy w przekroju między półkami n -tą i $(n+1)$ -szą. Równanie to można najlepiej rozwiązać metodą graficzną (rys. 4-26), analogicznie do rozwiązywania bilansu całej kolumny. Mianowicie na wykresie entalpowym



Rys. 4-26. Bilans górnej części kolumny przy zmiennej molowości

należy odłożyć wartość ciepła oddanego w deflegmatorze na 1 mol destylatu q_D (zależnego, jak wiemy, od powrotu) od punktu odpowiadającego entalpii destylatu (A w przypadku deflegmatora całkowicie skraplającego dającego destylat ciekły, B — w przypadku deflegmatora skraplającego częściowo dającego destylat parowy). Z otrzymanego w ten sposób punktu O kreślimy promień przecinający izobarę cieczy w punkcie x_n . Promień ten musi przeciąć izobarę w punkcie y_{n+1} , gdyż stosunki przyprostokątnych w zakreskowanych trójkątach odpowiadają ostatniemu równaniu.

Analogicznie dla danej części kolumny (rys. 4-27) można ułożyć 3 równania

$$O_{m+1} = V_m + W \quad [4-76]$$

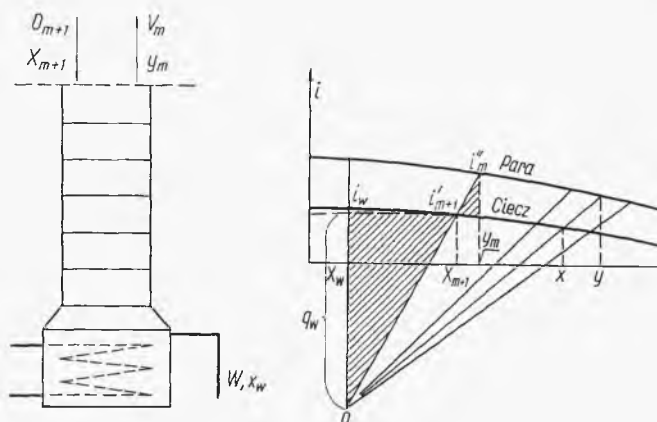
$$O_{m+1} x_{m+1} = V_m y_m + W x_W \quad [4-77]$$

$$O_{m+1} i'_{m+1} + Q_W = V_m i''_m + W i'_W \quad [4-78]$$

Oznaczając przez q_W stosunek (Q_W/W), można stąd otrzymać analogiczne równanie

$$\frac{i'_{m+1} + q_W - i'_W}{x_{m+1} - x_W} = \frac{i''_m - i'_{m+1}}{y_m - x_{m+1}} \quad [4-79]$$

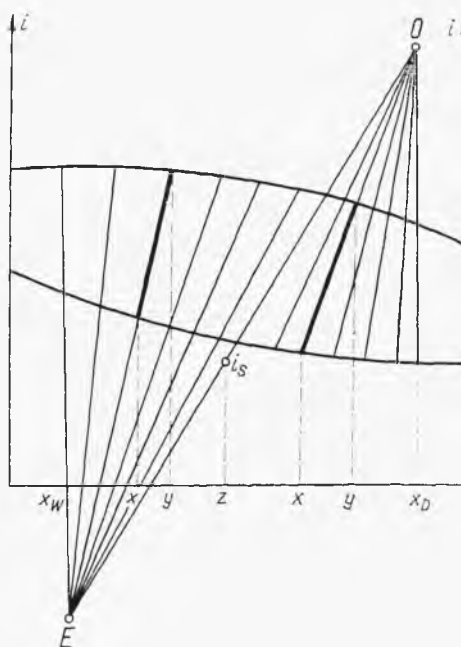
Równanie to rozwiązujemy też graficznie, odkładając od punktu odpowiadającego entalpii cieczy wyczerpanej (x_w, i_w) wartość q_w ciepła dostarczanego do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej. Promień wychodzący z tak otrzymanego punktu O' i przecinający izobarę cieczy w punkcie x_{m+1} musi



Rys. 4-27. Bilans dolnej części kolumny przy zmiennej molowości

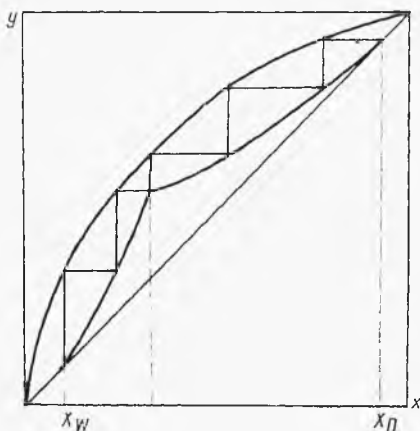
przeciąć izobarę pary w punkcie y_m . Stosunki boków w zakreskowanych trójkątach spełniają bowiem ostatnie równanie.

Z bilansu ogólnego kolumny ustalony był graficznie związek między wartościami q_D i q_w . Omawiane punkty E i O muszą leżeć na jednej prostej z punktem określającym entalpię surówki i_s (rys. 4-28). Znając więc po-



Rys. 4-28. Współrzędne linii operacyjnej

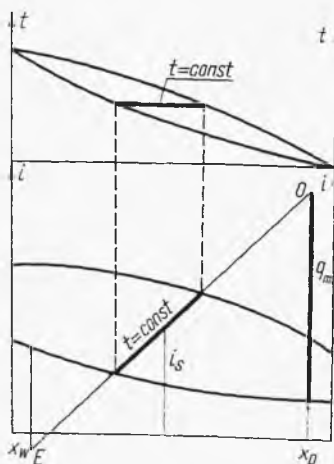
wrót R , a więc q_D , oraz entalpię surówki i_S , możemy przedstawić linią OE . Rysujemy następnie pęk promieni z punktu O oraz z punktu E . Przecięcie promieni z p i O (położonego pod linią EO) z izobarami cieczy daje zależność między składem cieczy i pary w górnej części kolumny, czyli wyznacza współrzędną górnej linii operacyjnej. Analogicznie pęk promieni wy-



Rys. 4-29. Linie operacyjne przy zmiennej molo-wości

chodzący z punktu E wyznacza współrzędne dolnej linii operacyjnej. Przenosząc te wyniki na wykres (x, y) , otrzymuje się krzywe operacyjne (rys. 4-29). Schodki między krzywą równowagi i układem krzywych operacyjnych oznaczają półki teoretyczne.

W przypadku przepływów różnomolowych powstaje problem określenia minimum powrotu. Jak wiadomo z równań nad procesem z przepływem różnomolowym, punkt przecięcia obu linii operacyjnych leży na krzywej równowagi. W analogicznej sytuacji na wykresie entalpowym oznacza to, że promień EO (wspólny dla dolnej i górnej części kolumny) pokrywa się z izotermą równowagi w zakresie ciecz-para. (rys. 4-30). A więc izoterma

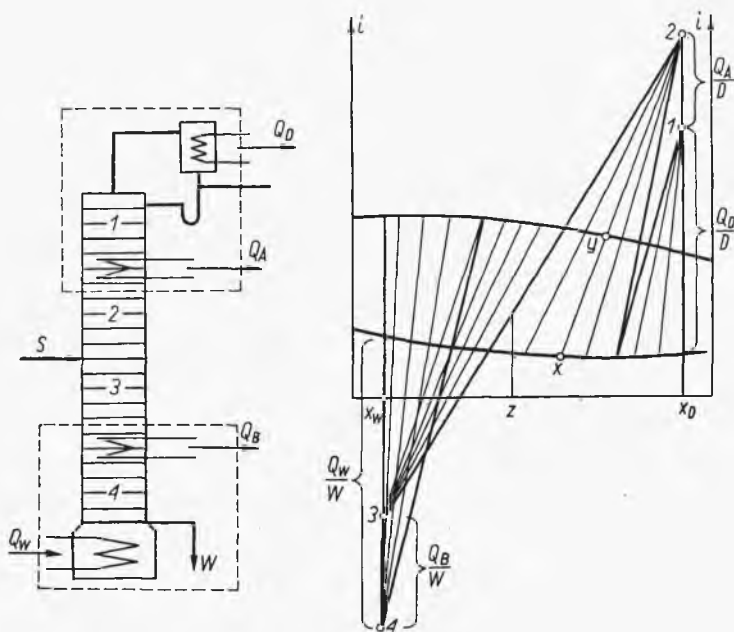


Rys. 4-30. Minimum powrotu przy zmiennej molo-wości

w zakresie dwufazowym (lub jej przedłużenia na obszary jednofazowe, przechodzące przez punkt odpowiadający entalpii surówki) wyznacza przy ($x = x_D$) wartość minimalną q_m ciepła oddanego w deflegmatorze. Stąd można już określić minimum powrotu.

4.1.10. Straty ciepła w kolumnie

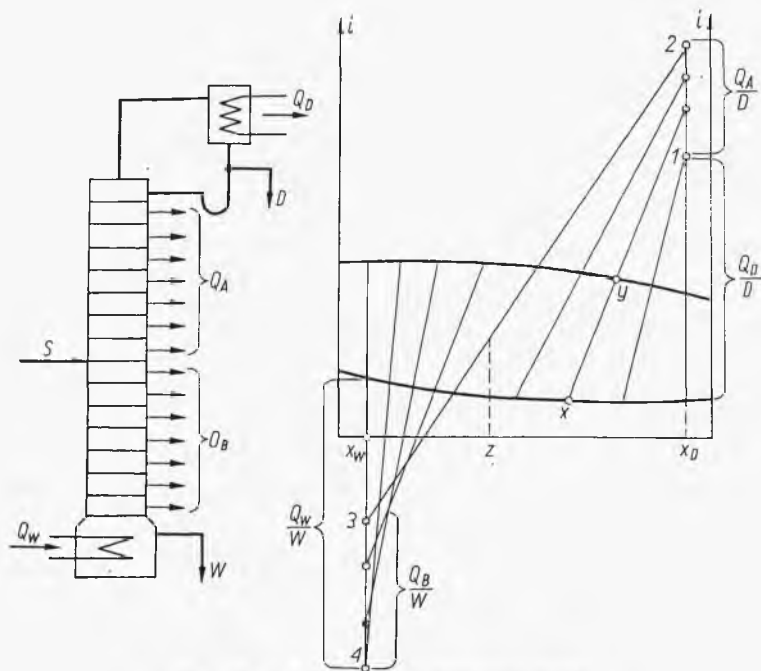
W przypadku zainstalowania w kolumnie dodatkowych chłodziw, jak to przedstawiono na rys. 4-31, kolumnę taką można podzielić na 4 sekcje. Dla sekcji 1 obowiązuje punkt operacyjny 1 na wykresie, znaleziony normalnie jak dla zwykłej kolumny przy pomocy ciepła oddanego w deflegmatorze: Q_D/D . Sekcja 2 pracuje jakby z deflegmatorem wzmocnionym, od-



Rys. 4-31. Kolumna z dochładzaniem wewnętrznym

dającym ciepło ($Q_D + Q_A$). Stąd obowiązuje punkt operacyjny 2 odległy od punktu 1 o odcinek równy Q_A/D . Dla sekcji 4 obowiązuje punkt operacyjny 4 na wykresie, znaleziony jak dla zwykłej kolumny przy pomocy ciepła: Q_W/Q . Wreszcie sekcja 3 pracuje na zastępczym kotle pobierającym ciepło ($Q_W - Q_B$). Stąd punkt 3 jest odległy od punktu 4 o odcinek: Q_B/W . Promienie wyprowadzone z każdego z wymienionych czterech punktów dają współrzędne linii operacyjnej dla każdej z czterech sekcji jako punkty przecięcia z izobarami cieczy i pary. Linia 2, 3 wyraża ogólną linię bilansową dla całej kolumny, dającą związek między ciepłem ($Q_A + Q_D$) oraz ($Q_W - Q_B$).

Na zasadzie powyższego schematu łatwo zrozumieć wpływ ciągłych strat ciepła wzdłuż całej kolumny, jak to przedstawiono na rys. 4-32. Następuje stopniowe przesuwanie się w górę punktu operacyjnego dla górnej części kolumny, jak też i punktu operacyjnego dla jej części dolnej.



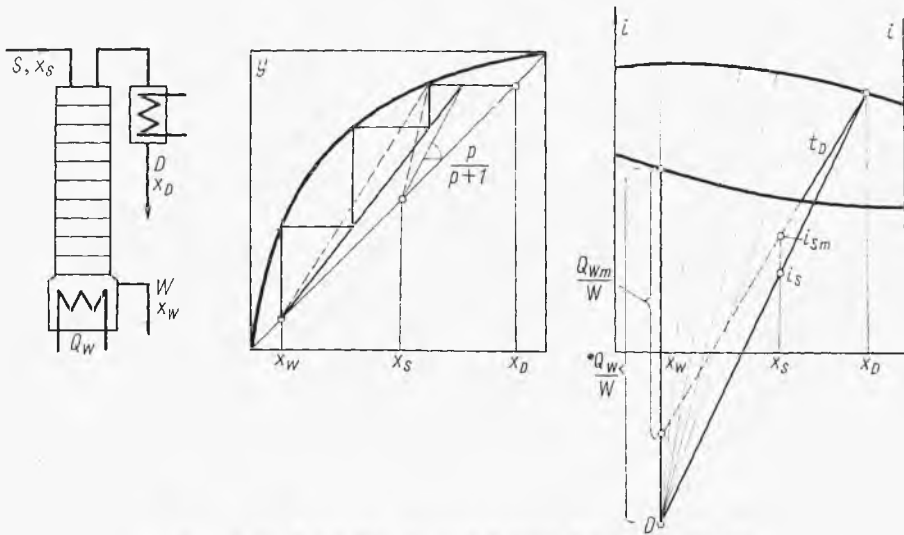
Rys. 4-32. Kolumna ze stratami ciepła

Dzieląc odcinki (1, 2) i (3, 4) odpowiadające stratom ciepła: Q_A i Q_B w górnej i dolnej części kolumny na większą liczbę odcinków przy pomocy odpowiednich promieni można uzyskać dość dokładne współrzędne linii operacyjnej.

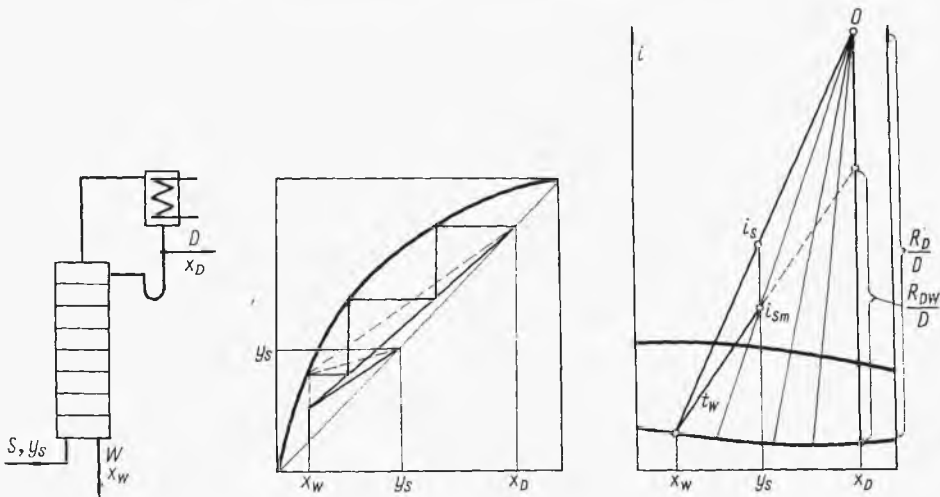
4.1.11. Rektyfikacja w kolumnach uproszczonych

W niektórych przypadkach możliwe jest zupełne wyeliminowanie deflegmatora w kolumnie rektyfikacyjnej. Ma to miejsce wówczas, gdy entalpia surówki jest szczególnie niska (ciecz bardzo zimna). Wtedy surówkę taką wprowadza się na najwyższą półkę (rys. 4-33). Następuje działanie chłodzące bezpośrednie przez tę surówkę i kondensacja części oparów opuszczających pierwszą półkę. Rozwiązanie graficzne na wykresie (x, y) oraz na wykresie entalpowym jest szczególnym przypadkiem rozwiązania ogólnego przy zerowym powrocie ($R = 0$), gdy górna linia operacyjna jest odcinkiem poziomym. Linia przerywana na tych wykresach wskazuje sytuację graniczną odpowiadającą maksymalnej entalpii surówki i_{sm} , przy któ-

rej kolumna może pracować bez deflegmatora. Wówczas punkt końcowy linii operacyjnej (x, y) leży na linii równowagi lub odpowiedni promień operacyjny (wykres entalpowy) pokrywa się z izotermą dla destylatu. W tym przypadku liczba pólek będzie nieskończenie wielka, ale zużycie



Rys. 4-33. Rektyfikacja w kolumnie bez deflegmatora

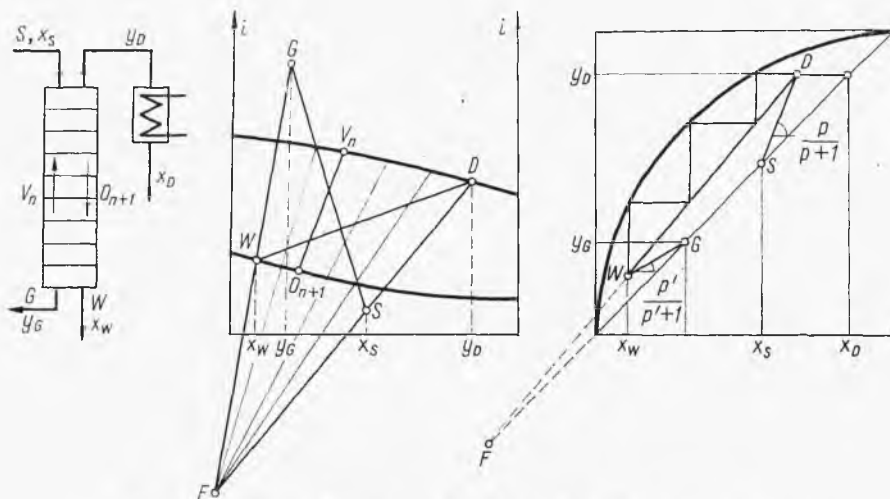


Rys. 4-34. Proces w kolumnie bez kotła

ciepła w kotle Q_{wm} będzie najmniejsze. Wynika stąd problem optymalizacji entalpii surówki, a więc optimum zużycia ciepła.

Jeżeli dysponujemy surówką w stanie pary o wysokiej entalpii, wówczas możliwe jest wyeliminowanie kotła w kolumnie (rys. 4-34). Surówka

jest wtedy wprowadzana na najniższą półkę i dzięki swej wysokiej entalpii odgrywa rolę czynnika grzejącego. Rozwiązanie graficzne jest szczególnym przypadkiem rozwiązania ogólnego, gdy w dolnej części kolumny przepływ oparów $V_d = 0$ (dolna linia operacyjna jest odcinkiem pionowym). Linia przerywana wskazuje przypadek graniczny odpowiadający minimalnej entalpii surówki i_{sm} , przy której możliwe jest jeszcze wyeliminowanie kotła. Wówczas zużycie ciepła w deflegmatorze będzie też minimalne, a więc i powrót również będzie minimalny. Wynika stąd problem optimum



Rys. 4-35. Proces w kolumnie bez kotła i bez deflegmatora

entalpii surówki, a więc i powrotu. Oczywiście, zarówno w tym jak i w poprzednim przypadku punkty przecięcia promieni wychodzących z punktu operacyjnego O z izobarami cieczy i pary wyznaczają współrzędne linii operacyjnej dla procesu przy zmiennej molowości.

Jeżeli dysponuje się dwiema surówkami o różnych stężeniach składnika lotniejszego, a mianowicie ciekłą S — bardziej stężoną oraz gazową G o mniejszym stężeniu tego składnika, wówczas jest możliwe wyeliminowanie zarówno kotła, jak i deflegmatora (rys. 4-35). Bilans materiałowy ogólny przedstawia tu równanie

$$G + S = D + W \quad [4-80]$$

Punkty odpowiadające destylatowi D i cieczy wyczerpanej W leżą na izobarach (rys. 4-35). Jak wskazuje konstrukcja oraz reguła dźwigni i reguła linii prostej, im bardziej zimna jest surówka ciekła S , tym bardziej gorąca musi być surówka gazowa G (dla tego samego rozfrakcjonowania).

Omawiany bilans można zastąpić bilansem dwóch etapów fikcyjnych. Pierwszy z nich polega na rozkładzie surówki S na destylat D oraz fikcyjną fazę F

$$S = D + F \quad [4-81]$$

Etap drugi polega na połączeniu tej fazy F z surówką gazową G tak, by otrzymać ciecz wyczerpaną W

$$F + G = W \quad [4-82]$$

Suma obu tych równań daje w wyniku bilans procesu rzeczywistego [4-80]. Stosownie do reguły linii prostej punkt odpowiadający fikcyjnej fazie F musi leżeć na przecięciu prostych GW i DS . Ten punkt F może leżeć po lewej lub po prawej stronie wykresu, zależnie od wzajemnego położenia punktów G i S . Analogiczną metodę można zastosować do odcinka kolumny. Bilans rzeczywisty będzie miał postać

$$G + O_{n+1} = V_n + W \quad [4-83]$$

gdzie O_{n+1} i V_n — odciek i opary między półką $(n+1)$ i n -tą. Bilanse procesów zastępczych mają postać

$$O_{n+1} = V_n + F \quad [4-84]$$

$$F + G = W \quad [4-85]$$

Stosownie do reguły linii prostej wynika stąd, że promień wychodzący z punktu operacyjnego F przecina izobary cieczy i pary w punktach odpowiadających współrzędnym linii operacyjnej. Linię taką można przedstawić w układzie (x, y) , jak wskazano na rys. 4-35.

W przypadku przepływów równomolowych linia operacyjna w układzie (x, y) będzie prostą. Można ją łatwo wyznaczyć metodami już znanymi. Znając entalpię surówki ciekłej i_s , można wyznaczyć parametr p [4-36], a stąd nachylenie linii S równe $p/(p+1)$. Stąd można wyznaczyć górny koniec linii operacyjnej jak w przypadku kolumny bez deflegmatora. Analogicznie, znając entalpię surówki gazowej i_G , można określić parametr p , stąd nachylenie linii GW , a dalej dolny koniec linii operacyjnej jak w przypadku kolumny rektyfikacyjnej bez kotła. Przecięcie linii operacyjnej dwusieczną nastąpi w punkcie F , który może znaleźć się po lewej lub po prawej stronie wykresu.

4.1.12. Odciąganie boczne

Jeżeli istnieje zapotrzebowanie na produkt o składzie x_L pośrednim między destylatem x_D i cieczą wyczerpaną x_W , wówczas można odciągnąć na bok część cieczy z odpowiedniej półki (na której skład cieczy jest bliski x_L). W przypadku odciągania z górnej części kolumny odcieku o składzie x_L w ilości L moli (rys. 4-36) bilans części środkowej (między miejscem odciągania i zasilaniem) przedstawi się równaniem

$$V_s = O_s + D + L \quad [4-86]$$

$$V_s y = O_s x + D x_D + L x_L \quad [4-87]$$

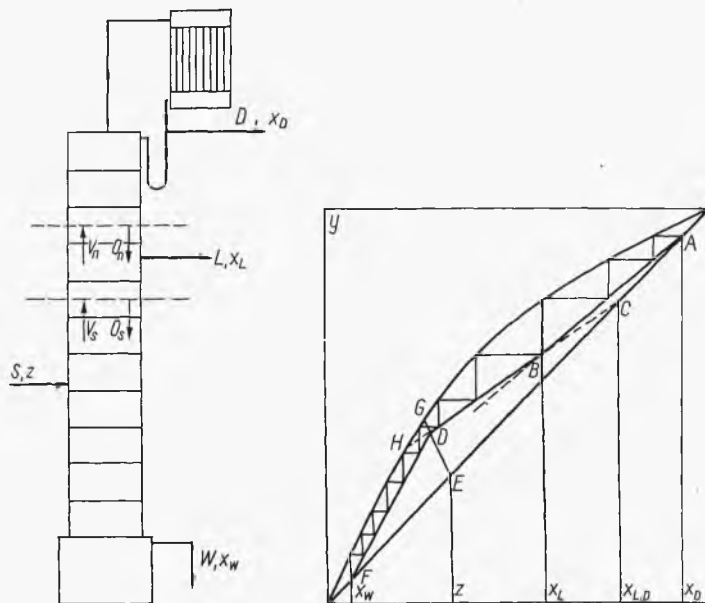
gdzie V_s i O_s — przepływy molowe oparów i cieczy w tej części środkowej.

Stąd (przy założeniu równomolowości) otrzymamy równanie linii operacyjnej dla środkowej części kolumny

$$y = \frac{O_s}{V_s} x + \frac{Dx_D + Lx_L}{V_s} \quad [4-88]$$

Ta linia operacyjna przecina się z dwusieczną układu ($x = y$), jak łatwo wykazać przy wartości

$$x_{D,L} = \frac{Dx_D + Lx_L}{D + L} \quad [4-89]$$



Rys. 4-36. Odciąganie boczne

Odpowiada ona średniemu składowi mieszaniny, jaką by otrzymano, łącząc destylat D z frakcją boczną L .

Dla górnej części kolumny, tj. powyżej miejsca odbioru frakcji bocznej, obowiązuje znane równanie linii operacyjnej górnej

$$y = \frac{O}{V} x + \frac{D}{V} x_D \quad [4-90]$$

Jeżeli frakcję boczną odciągać jako ciecz, wówczas przepływ pary w górnej i środkowej części kolumny nie ulega zmianie ($V = V_s$).

Ponieważ z bilansu górnej części kolumny wynika, że $V = O + D$, po uwzględnieniu tego w równaniu [4-86] otrzymujemy

$$O_s = O - L \quad [4-91]$$

Na zasadzie tych danych równanie środkowej części kolumny można zmodyfikować do postaci

$$y = \frac{O-L}{V} x + \frac{Lx_L + Dx_D}{V} \quad [4-92]$$

Dalej można je rozwiązać równaniem części górnej [4-87], otrzymując współrzędną przecięcia się górnej i środkowej linii operacyjnej: $x = x_L$.

Znając położenie dwóch szczególnych punktów linii operacyjnej środkowej, można określić jej przebieg (po ustaleniu w zwykły sposób górnej linii operacyjnej), co przedstawiono na rys. 4-36. Przecięcie linii dolnej i środkowej zależy od entalpii surówki według poznanych zasad. Stąd można ustalić przebieg wszystkich linii operacyjnych i liczbę póltek w każdej z części kolumny.

Przy odbiorze dwóch frakcji bocznych L_1 i L_2 powstaje dodatkowy odcinek układu linii operacyjnych (między miejscem odbioru drugiej frakcji i zasilania surówki). Można wykazać, że ten nowy odcinek przecina dwusieczną układu przy wartości

$$x = \frac{Dx_D + L_1x_1 + L_2x_2}{D + L_1 + L_2} \quad [4-93]$$

gdzie x_1, x_2 — składy frakcji bocznych. Przecięcie tej linii operacyjnej dla odcinka kolumny między miejscem odbioru obu frakcji bocznych nastąpi (co można też wykazać) przy wartości x_2 . Stąd jest możliwe wykreślenie układu 4 linii operacyjnych.

W przypadku n miejsc odciągania linia operacyjna pod n -tym odciążeniem przecina dwusieczną układu w miejscu

$$x = \frac{Dx_D + L_1x_1 + L_2x_2 + \dots + L_nx_n}{D + L_1 + L_2 + \dots + L_n} \quad [4-94]$$

Przecięcie tej linii operacyjnej z linią poprzeczną (poniżej odciążu $n-1$) nastąpi przy $x = x_n$ (skład n -tego odciążu).

W przypadku przepływów nierównomolowych pracę górnej części kolumny odciętej poniżej miejsca odbioru frakcji bocznej przedstawiają równania bilansu ogólnego, bilansu jednego składnika i bilansu cieplnego

$$V_{m+1} = O_m + L + D \quad [4-95]$$

$$V_{m+1}y_{m+1} = O_m x_m + Lx_L + Dx_D \quad [4-96]$$

$$V_{n+1}i''_{m+1} = O_m i'_m + Li'_L + Di_D + Q \quad [4-97]$$

Oznaczając sumę $(L+D)$ przez N , średni skład mieszaniny destylatu i odciążu przez

$$x_n = \frac{Lx_L + Dx_D}{L + D} \quad [4-98]$$

średnią entalpię tej mieszaniny przez

$$i'_N = \frac{Li_L + Di_D}{L + D} \quad [4-99]$$

oraz ciepło oddane w deflegmatorze na 1 mol tej mieszaniny przez

$$q_N = \frac{Q}{L + D} \quad [4-100]$$

otrzymamy stąd układ równań:

$$V_{m+1} = Q_m + N \quad [4-101]$$

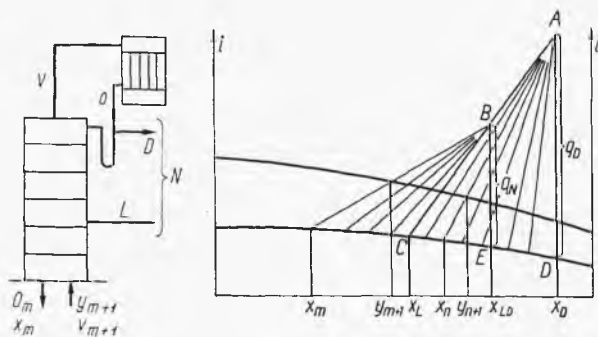
$$V_{m+1} y_{m+1} = O_m x_m + N x_N \quad [4-102]$$

$$V_{m+1} i''_{m+1} = O_m i'_m + N(i'_N + q_N) \quad [4-103]$$

Przez wylimitowanie V_{m+1} , O_m i N otrzymujemy równanie

$$\frac{i'_N + q_N - i''_{m+1}}{x_N - y_{m+1}} = \frac{i''_{m+1} - i'_m}{y_{m+1} - x_m} \quad [4-104]$$

Równanie to można rozwiązać graficznie (rys. 4-37), odkładając z punktu odpowiadającego entalpii mieszaniny o składzie x_{LD} wartość q_N . Z otrzymanego stąd punktu kreślimy pęk promieni. Przecięcie każdego z nich

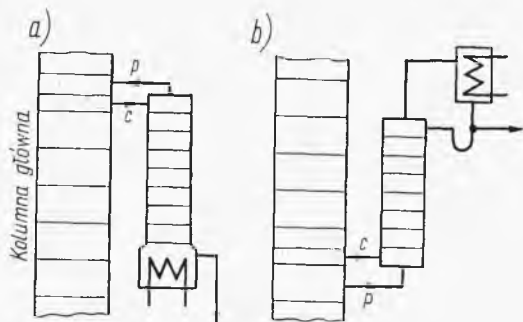


Rys. 4-37. Odciąg boczny przy zmiennej molowości

z izobarą cieczy i pary daje wartości x_m i y_{m+1} , czyli współrzędne linii operacyjnej dla środkowej części kolumny (między zasilaniem i odbiorem bocznym). Dane te można przenieść na wykres (x, y) , uzyskując przebieg linii operacyjnej. Współrzędne linii operacyjnej dla górnej części kolumny znajduje się znanym sposobem, wykreślając pęk promieni z punktu A odległego o $q_D(Q/D)$ od punktu odpowiadającego entalpii destylatu.

Inny typ odciągania bocznego może polegać na odprowadzeniu frakcji ciekłej lub parowej do kolumn destylacyjnych bocznych, jak to wskazano na rys. 4-38. Jeżeli zależy nam na wyzyskaniu składnika małodotnego z frakcji bocznej, stosuje się schemat (a). Kolumna boczna nie posiada deflegmatora, a opary są zawracane do kolumny. Natomiast gdy trzeba wy-

odrębnić składnik lotniejszy, wówczas według schematu (b) wprowadza się do kolumny bocznej opary. Kolumna ta nie posiada kotła, a ciecz wyczerpana jest z niej odprowadzona do kolumny głównej. Układy takie są stosowane głównie przy destylacji wieloskładnikowej. Obliczenie sprowadza



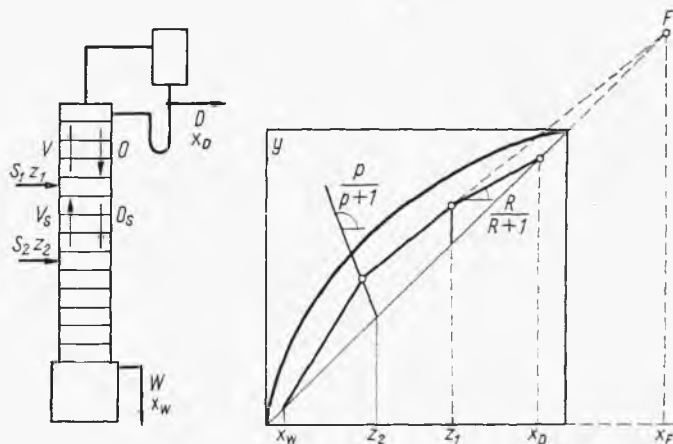
Rys. 4-38. Odciąganie boczne do dodatkowej kolumny

się do kombinacji układu z odprowadzeniem bocznym jednej fazy i doprowadzeniem drugiej surówki. Problem doprowadzenia będzie opisany dalej. Ilości i składy tych strumieni bocznych wynikają z bilansu kolumny bocznej.

4.1.13. Doprowadzenie boczne drugiej surówki

Rozwiązanie procesu z doprowadzaniem dwóch surówek (rys. 4-39) jest podobne jak dla procesu z odciągiem bocznym — linię operacyjną dla górnej części kolumny (powyżej miejsca doprowadzenia surówki S_1) przedstawia równanie znanej postaci

$$y = \frac{O}{V} x + \frac{D}{V} x_D \quad [4-105]$$



Rys. 4-39. Odprowadzanie dwóch surówek przy stałej molowości

Dla części środkowej (między miejscami doprowadzania obu surówek) można ułożyć bilans jednego składnika

$$V_s y + S_1 z_1 = O_s x + D x_D \quad [4-106]$$

Stąd wynika równanie linii operacyjnej dla tej części kolumny

$$y = \frac{O_s}{V_s} x + \frac{D x_D - S_1 z_1}{V_s} \quad [4-107]$$

Rozwiązując to równanie z równaniem dwusiecznej ($x = y$), znajdziemy współrzędną punktu przecięcia

$$x_f = \frac{D x_D - S_1 z_1}{D - S_1} \quad [4-108]$$

Wartości x_f zależą od wzajemnych wartości S_1 i D . I tak przy $S_1 < D$ będzie: $x_f > x_D$, przy $S_1 = D$ będzie $x_f \rightarrow \infty$, a przy $S_1 > D$ wynika $x_f < x_W$.

Rozwiązując równanie dla górnej i środkowej linii operacyjnej, znajdziemy punkt przecięcia się tych linii

$$\frac{O}{V} x + \frac{D}{V} x_D = \frac{O_s}{V_s} x + \frac{D x_D - S_1 z}{D - S_1} \quad [4-109]$$

W przypadku doprowadzenia surówki S_1 w stanie cieczy wrzącej będzie: $V_s = V$ (brak zmiany strumienia pary), skąd po rozwiązaniu wynika dla punktu przecięcia tych linii operacyjnych: $x = z_1$. Znając te współrzędne dwóch charakterystycznych punktów dla środkowej linii operacyjnej (tj. jej przecięcia z dwusieczną układu i z górną linią operacyjną), możemy ustalić jej położenie. Linie dla górnej i dla dolnej części kolumny określamy w konwencjonalny sposób przy pomocy powrotu R w deflegatorze oraz ze znajomości stanu termodynamicznego surówki S_2 , określonego wartością parametru p .

W przypadku przepływów nierównomolowych możemy łatwo zinterpretować bilans cieplny całej kolumny, traktując sumarycznie całą surówkę ($S_1 + S_2$). Skład przeciętny tej sumarycznej surówki wyraża się następująco:

$$\bar{z} = \frac{S_1 z_1 + S_2 z_2}{S_1 + S_2} \quad [4-110]$$

a entalpia średnia tej surówki sumarycznej

$$\bar{i}_z = \frac{S_1 i_{z1} + S_2 i_{z2}}{S_1 + S_2} \quad [4-111]$$

Stan tej sumarycznej surówki ilustruje punkt C na rys. 4-40, uzyskany przy pomocy reguły linii prostej i reguły dźwigni z punktów odpowiadających stanom obu surówek (z_1, i_{z1}), (z_2, i_{z2}). Analogicznie jak dla zwykłej kolumny przy pomocy ciepła Q_D i Q_W uzyskuje się położenie punk-

tów operacyjnych A i B, a linia prosta ACB ilustruje pełny bilans ciepły tej kolumny. Również przecięcia promieni wyprowadzanych z punktów A i B z izobarami cieczy i pary dają współrzędne linii operacyjnej w górnej i dolnej części kolumny.

Dla przekroju części środkowej należy ułożyć bilanse: ogólny jednego składnika i entalpowy

$$V = O + (D - S_1) \quad [4-112]$$

$$Vy = Ox + (Dx_D - S_1z_1) \quad [4-113]$$

$$Vi'' = Oi' + (Di_D + Q_D - S_1i_1) \quad [4-114]$$

Możemy określić skład fikcyjny fazy (S-D)

$$x_f = \frac{Dx_D - S_1z_1}{D - S} \quad [4-115]$$

Analogicznie określamy entalpię tej fazy

$$i_f = \frac{D\left(i_D + \frac{Q_D}{D}\right) - S_1i_1}{D - S} \quad [4-116]$$

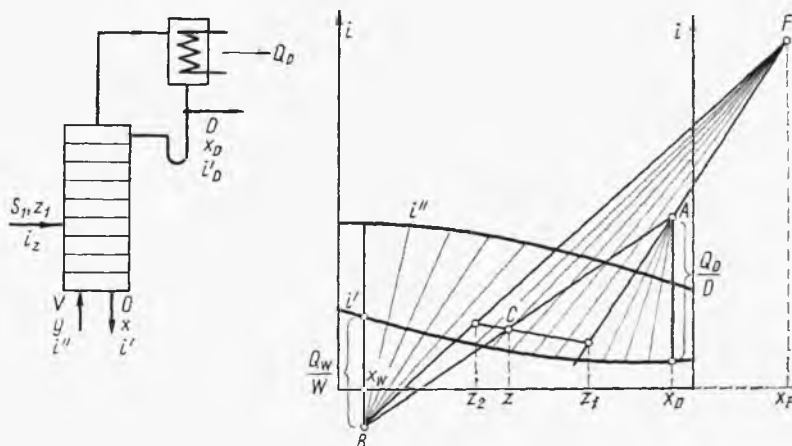
Umożliwia to przekształcenie układu równań bilansowych do postaci następującej:

$$V = O + (D - S) \quad [4-117]$$

$$Vy = Ox + (D - S)x_f \quad [4-118]$$

$$Vi'' = Oi' + (D - S)i_f \quad [4-119]$$

Stąd, analogicznie jak przy równaniach bilansu górnej części zwykłej kolumny, wynika, że 3 punkty: $F(x_f, i_f)$, (x, i') , (y, i'') muszą leżeć na jednej



Rys. 4-40. Doprowadzanie dwóch surówek przy zmiennej molowości

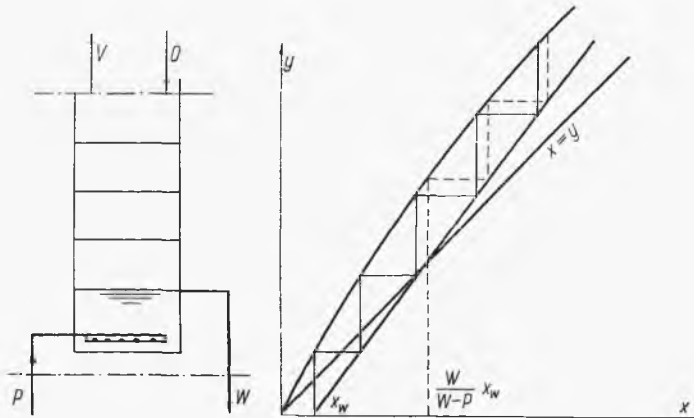
prostej. A więc promienie wychodzące z punktu operacyjnego F muszą przecinać izobary cieczy i pary w punktach o współrzędnych: x oraz y , wyznaczających linię operacyjną dla środkowej części kolumny.

Dyskusja położenia punktu F wykazuje, że jeżeli $S_1 < D$, wówczas $x_f > x_D$, czyli ten punkt leży po prawej stronie wykresu; przy $S_1 = D$, leży w nieskończoności, gdy zaś $S_1 > D$, wówczas na zasadzie bilansu całej kolumny można wykazać, że $x_f < x_W$, czyli że punkt operacyjny F leży po lewej stronie i u dołu wykresu.

4.1.14. Ogrzewanie bezprzeponowe

Ten system ogrzewania jest stosowany w przypadkach, gdy ciecz wyczerpana jest niemal czystą wodą (np. przy rektyfikacji spirytusu (rys. 4-41)). W tym przypadku bilansy odcinka dolnej części kolumny przedstawia się następująco:

$$O + P = V + W \quad [4-120]$$



Rys. 4-41. Ogrzewanie bezprzeponowe

Z zasady równomolowości wynika, że liczba moli pary wodnej grzejnej P jest równa liczbie moli oparów W ($P = V$). Stąd wynika ($O = W$). Bilans jednego składnika przedstawi równanie

$$Ox = Vy + Wx_W \quad [4-121]$$

Stąd otrzymamy równanie dolnej linii operacyjnej

$$y = \frac{O}{O+P-W} x - \frac{W}{O+P-W} x_W \quad [4-122]$$

Jak można wykazać linia ta przecina dwusieczną układu ($x = y$) w punkcie

$$x = \frac{W}{W-P} x_W \quad [4-123]$$

przecięcie zaś tej linii operacyjnej z osią x ($y = 0$) ma miejsce przy ($x = x_w$). A więc znając te dwa charakterystyczne punkty, można łatwo określić dolną linię operacyjną. Stąd też znajdziemy liczbę póltek teoretycznych potrzebnych przy takim sposobie ogrzewania.

Zachodzi pytanie, jak różni się ta liczba póltek od liczby w przypadku ogrzewania przeponowego. Wówczas przy zachowaniu tego samego powrotu R , a więc i stosunku O/V , równanie linii operacyjnej dolnej będzie miało postać

$$y = \frac{O}{V} x - \frac{W'}{V} x'_{w'}$$
 [4-124]

Obecnie bowiem inna będzie ilość cieczy wyczerpanej W' i inny jej skład $x'_{w'}$. Zauważmy jednak, że jeżeli obydwa procesy mają być porównywalne, muszą być te same ilości lotniejszego składnika w cieczy wyczerpanej, czyli muszą być

$$W'x'_{w'} = Wx_m$$
 [4-125]

Ilość cieczy wyczerpanej W' jest mniejsza niż przy ogrzewaniu bezpośrednim o ilości kondensatu z pary grzejnej

$$W' = W - P$$
 [4-126]

Stąd otrzymamy

$$x'_{w'} = \frac{W}{W - P} x_w$$
 [4-127]

Jak wiemy, wartość $x'_{w'}$ odpowiada przecięciu linii operacyjnej z dwusieczną układu.

Również w poprzednim przypadku przecięcie linii operacyjnej z dwusieczną miało miejsce w tym samym punkcie. A więc obie linie operacyjne pokrywają się ze sobą. Tylko, że linia dla ogrzewania przeponowego ma swój koniec w tym punkcie współrzędnych $x = y = \frac{W}{W - P} x_w$, linia zaś dla ogrzewania bezpośredniego sięga aż osi x . A więc schodki leżące poniżej punktu o wymienionych współrzędnych oznaczają nadwyżkę liczby póltek teoretycznych, jaka jest konieczna przy stosowaniu ogrzewania bezprzeponowego.

4.1.15. Przechłodzenie odcieku

Może się zdarzyć, że deflegmator nie tylko skrapla wszystkie opary, ale również dochładza je poniżej temperatury kondensacji. W tym przypadku deflegmator wraz z pierwszą półką (zasilanie zimnym odciekiem) traktujemy jako zastępczy deflegmator pracujący przy fikcyjnym powro-

cie R_1 (rys. 4-42). Bilans takiego deflegmatora zastępczego przedstawia równanie

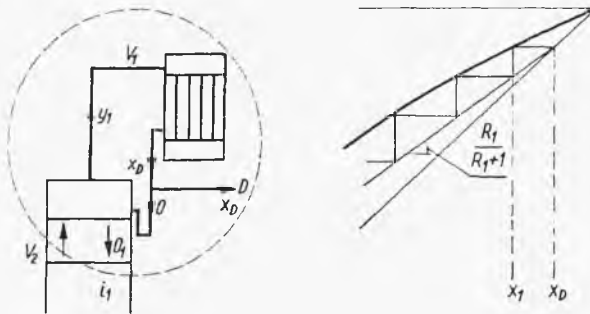
$$V_2 = O_1 + D \quad [4-128]$$

Bilans jednego składnika wyraża się zaś następująco:

$$V_2 y = O_1 x + D x_D \quad [4-129]$$

Określając zastępczy powrót R_1 jako stosunek O_1/D_1 , otrzymamy równanie linii operacyjnej dla tego układu

$$y = \frac{R_1}{R_1 + 1} x + \frac{x_D}{R_1 + 1} \quad [4-130]$$



Rys. 4-42. Przechładzanie odcieku

Umożliwia to określenie liczby pólki teoretycznych. Konieczna jest jednak znajomość R_1 , w zależności od rzeczywistego regulowanego powrotu R . Wynika ona z bilansu cieplnego pierwszej półki, mającego postać

$$V_2 i + O i'_D = V_1 i'' + O_1 i' \quad [4-131]$$

Rugując tu V_1 jako równe $(O + D)$ oraz V_2 jako równe $(O_1 + D)$, otrzymamy

$$\frac{O_1}{O} = \frac{i'' - i_D}{i'' - i'} = \frac{R_1}{R} \quad [4-132]$$

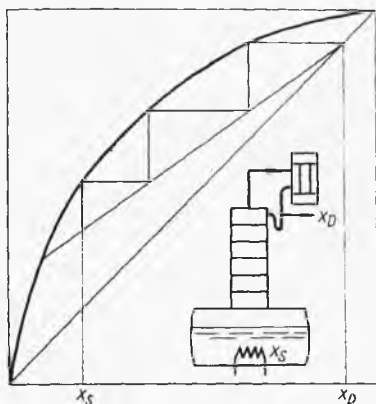
gdzie R_1 jest równe (O_1/D) , a R to (O/D) .

A więc znając entalpię dochłodzonego destylatu i_D ($i_D < i'$), znajdziemy poszukiwany pozorny powrót R_1 , a stąd linię operacyjną i liczbę stopni.

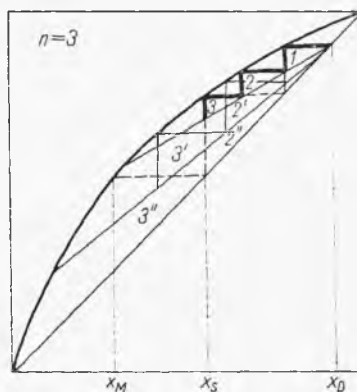
4.1.16. Rektyfikacja okresowa

Proces ten prowadzony jest najczęściej w ten sposób, aby otrzymać destylat o stałym składzie mimo zmian składu cieczy w kotle. Osiągnąć to można przez odpowiednie zwiększenie powrotu w deflegmatorze. Kolumna taka pracuje w zasadzie podobnie do górnej części kolumny rektyfikacyjnej ciągłej (rys. 4-43). Znając liczbę pólki teoretycznych odpowia-

dających danej kolumnie, można ustalić metodą graficzną związek między składem cieczy w kotle x_S oraz powrotem R , który musi być stosowany, aby otrzymać destylat o stałym składzie x_D . Rysując szereg linii operacyjnych o równych nachyleniach (rys. 4-44), można przedstawić funkcję zależności powrotu R od składu cieczy w kotle. W granicznym przypadku



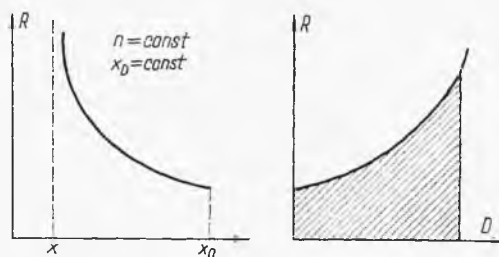
Rys. 4-43. Rektyfikacja okresowa



Rys. 4-44. Obliczanie procesu przy stałym składzie destylatu

($R \rightarrow \infty$) otrzymamy graniczny skład cieczy w kotle x_m , z którego może powstać destylat x_D .

Przedstawienie powrotu R w postaci zależności od składu cieczy w kotle x_S nie jest dogodnie (rys. 4-45). Należy jednak zwrócić uwagę, że skład



Rys. 4-45. Zmiana powrotu

cieczy w kotle x jest związany z ilością otrzymanego destylatu D stosownie do równania bilansowego

$$Sx_0 = Dx_D + (S - D)x \quad [4-133]$$

gdzie x_0 — skład surówki S na początku procesu.

Stąd wynika zależność

$$D = \frac{x_0 - x}{x_D - x} S \quad [4-134]$$

wskazująca, jak należy zmieniać powrót w deflegmatorze w miarę otrzymywania destylatu (rys. 4-45).

Można też określić ilość ciepła zużytego w takim procesie (w deflegmatorze całkowicie skraplającym lub w deflegmatorze częściowo skraplającym wraz z kondensatorem). Przy otrzymaniu różniczkowej ilości destylatu o ciepłe kondensacji r_D zużycie ciepła będzie

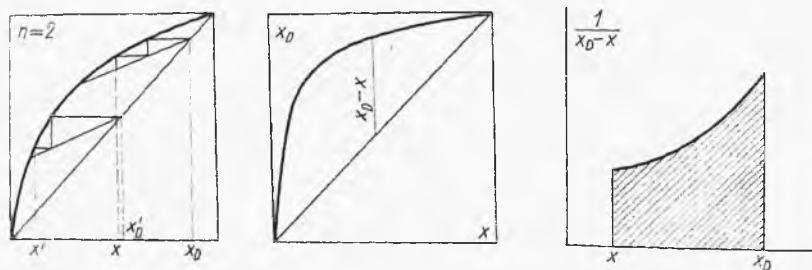
$$dq = r_D(R+1)dD \quad [4-135]$$

Całkowite zużycie ciepła w procesie będzie zatem równe

$$Q = r_D \int_0^D R dD + r_D D \quad [4-136]$$

Całka występująca w ostatnim wyrażeniu może być określona jako pole pod krzywą zależności R względem D (rys. 4-45).

Proces rektyfikacji okresowej może być też prowadzony przy stałym powrocie, wówczas skład destylatu będzie zmienny. Znając liczbę pólki odpowiadającą danej kolumnie i ustalając powrót R , można graficznie określić zależność między składem destylatu x_D od składu cieczy w kotle x (rys. 4-45). Można toteż przedstawić osobną krzywą w układzie x_D na



Rys. 4-46. Proces okresowy przy stałym powrocie

rys. 4-46. Znając taką krzywą, określamy przebieg procesu analogicznie do destylacji różniczkowej. Z bilansu bowiem różniczkowego procesu

$$d(Lx) = x_D dL \quad [4-137]$$

gdzie L — liczba moli cieczy w kotle, wynika po scałkowaniu równania

$$\frac{L_0}{L} = \int_x^{x_0} \frac{dx}{x_D - x} \quad [4-138]$$

gdzie L_0 — ilość surówki o składzie x_0 . Całkę tę określamy graficznie na zasadzie poprzedniego wykresu (x_D, x). Otrzymamy stąd zależność L od x , czyli zależność ilości cieczy w kotle od jej składu.

Przeciętny skład destylatu x_D może być określony z bilansu całego procesu

$$L_0 x_0 = Lx + (L_0 - L)x_D \quad [4-139]$$

Ciepło zużyte w deflegmatorze określamy według równania całkowego

$$Q = (R+1) \int_0^D r_D dD \quad [4-140]$$

Znając zależność ilości cieczy w kotle L od jej składu x , można znaleźć zależność ilości destylatu D lub $(L_0 - L)$ od składu tej cieczy x , a w oparciu o wykres (rys. 4-46) — również od składu destylatu x_D . Dysponując wykresem entalpowym (zależność r_D od x_D), można przedstawić r_D jako funkcję D i obliczyć całkę.

Określenie czasu trwania procesu rektyfikacji okresowej stanowi osobny problem. Jeżeli warunki doprowadzenia ciepła są tak uregulowane, że w ciągu jednostki czasu wytwarza się stała liczba moli oparów V , wówczas czas ten można łatwo określić. W procesie przy stałym powrocie rozwiązanie jest elementarne. Natomiast w procesie przy stałym składzie destylatu korzystamy z zależności [4-134]. Różniczkując ją względem x , można następnie przekształcić ją do postaci

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{-S_0(x_D - x) \frac{dx}{d\tau} + S_0(x_0 - x) \frac{dx}{d\tau}}{(x_D - x)^2} = \frac{-S_0(x_D - x_0)}{(x_D - x)^2} \frac{dx}{d\tau} \quad [4-141]$$

Ale szybkość odpływu destylatu dD jest równa różnicy przepływów strumieni pary V i odcieku O

$$\frac{dD}{d\tau} = V - O = V \left(1 - \frac{O}{V}\right) = \frac{V}{R+1} \quad [4-142]$$

Stosunek O/V jest bowiem równy nachyleniu linii operacyjnej, czyli stosunkowi: $R/(R+1)$. Otrzymujemy stąd równanie różniczkowe

$$\frac{V}{R+1} = \frac{-S_0(x_D - x_0)}{(x_D - x)^2} \frac{dx}{d\tau} \quad [4-143]$$

a po scałkowaniu czasu procesu

$$\tau = \frac{S_0(x_D - x_0)}{V} \int_x^{x_0} \frac{R+1}{(x_D - x)^2} dx \quad [4-144]$$

Całka występująca w tym równaniu może być określona graficznie przez przekształcenie wykresu zależności powrotu R od składu cieczy w kotle (rys. 4-45) na nowe współrzędne w postaci zależności

$$\frac{R+1}{(x_D - x)^2} = f(x) \quad [4-145]$$

Pole pod uzyskaną krzywą w zakresie od x_0 do x daje wartość całki występującej w poprzednim równaniu, skąd możliwe jest określenie czasu potrzebnego do zmiany składu cieczy w kotle od x_0 do dowolnej wartości x .

Innym ważnym zagadnieniem jest sprawa rozruchu kolumny okresowej. W czasie tego rozruchu wprowadza się S moli surówki o składzie x_0 i uruchamia się ją przy całkowitym powrocie (bez odbioru destylatu), a więc przy $R \rightarrow \infty$. Wszystkie półki w kolumnie mają pewną łączną pojemność H moli cieczy, zwaną ogólnym „zatrzymaniem” („hold up”). Jest ono sumą $\sum H_i$ zatrzymań na każdej półce. W przybliżeniu można przyjąć zatrzymanie na każdej półce jednakowe, stąd wynika zależność

$$H = \sum H_i = nH_i \quad [4-146]$$

Dla jednego ze składników (lotniejszego) analogicznie można określić zatrzymanie h_i na danej półce, przy czym wynika związek

$$h_i = H_i x_i \quad [4-147]$$

gdzie x_i — zawartość tego składnika na półce. Pełne „zatrzymanie” tego składnika w kolumnie przedstawi się stąd następująco:

$$h = \sum h_i = \sum h_i x_i = H_i \sum x_i = \frac{H}{n} \sum x_i \quad [4-148]$$

W przybliżeniu sumę tę można zastąpić całką, otrzymując

$$h = \frac{H}{n} \int_0^n x \, dn \quad [4-149]$$

Skład cieczy x na n -tej półce, przy powrocie nieskończonym można przedstawić poprzednio omówioną zależnością Fenskego [4-64] zmodyfikowaną do postaci następującej

$$\frac{x}{1-x} = \alpha^n \frac{x_w}{1-x_w} \quad [4-150]$$

gdzie x_w — skład cieczy w kotle, a α — średnia lotność względna w całej kolumnie. Przy pomocy tej zależności można wyrazić x i podstawić pod znak całki. Po scałkowaniu otrzymujemy

$$h = \frac{H}{n} \frac{\ln[1+x_w(\alpha^n-1)]}{\ln \alpha} \quad [4-151]$$

Bilans składnika po uzyskaniu rozruchu przedstawia następującą zależność:

$$S_0 x_0 = (S_0 - H) x_w + h \quad [4-152]$$

gdzie S_0 — ilość doprowadzonej surówki, $(S_0 - H)$ — ilość cieczy pozostałej w kotle po uzupełnieniu półek. Uwzględniając poprzednią zależność [4-151] otrzymamy ostatecznie

$$S_0 x_0 = (S_0 - H) x_w + \frac{H}{n} \frac{\ln [1 + x_w (\alpha^n - 1)]}{\ln \alpha} \quad [4-153]$$

Stąd jeżeli do kotła kolumny okresowej wprowadzimy S_0 moli surówki o składzie x_0 , wówczas na podstawie ostatniego równania można określić, jaki będzie skład cieczy w kotle x_w po uruchomieniu kolumny (przy zupełnym powrocie).

Wynika stąd odrębny problem określenia czasu rozruchu kolumny. Po osiągnięciu pełnej stabilizacji pracy kolumny przy powrocie nieskończonym obowiązuje równanie Fenskego [4-66]

$$\alpha^{n+1} = \frac{x_D/x_D'}{x_W/x_W'} = M \quad [4-154]$$

W skróconym jednak czasie τ proces okresowy nie osiąga pełnej stabilizacji, a więc nie osiągnie się składów (x_D, x_D') w deflegatorze, lecz składy (x_{D_r}, x_{D_r}') , którym odpowiada inna wartość M'

$$\frac{x_{D_r}/x_{D_r}'}{x_W/x_W'} = M' \quad [4-155]$$

Stosunek M'/M może stanowić miarę stopnia stabilizacji i pewna jego wartość może być uznana za normę określającą rozruch za ukończony.

W wyniku rozwiązań kinetycznych i bilansowych (2) wyprowadzono równanie pozwalające wyznaczyć czas tak określonego rozruchu kolumny rektyfikacyjnej

$$\lg \frac{1 - M'/M}{1 - \alpha^{-n}} = \frac{\Phi n O (\alpha - 1)}{H \alpha^n} \tau \lg \alpha \quad [4-156]$$

gdzie n — liczba półek, O — natężenie molowe przepływu odcieku w kolumnie na jednostkę czasu, H — pełne „zatrzymanie” w kolumnie w molach, a Φ — funkcja, której wartości przedstawiono w tabl. 4-2.

Tablica 4-2

Wartości funkcji Φ dla rozruchu kolumny rektyfikacyjnej

$N \lg \alpha$	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2	2,5
Φ	12	3,8	2,25	1,70	1,30	1,15	1,00

Przy wartościach lotności α takiej, że $\alpha^n > 10$, równanie powyższe można przekształcić do postaci

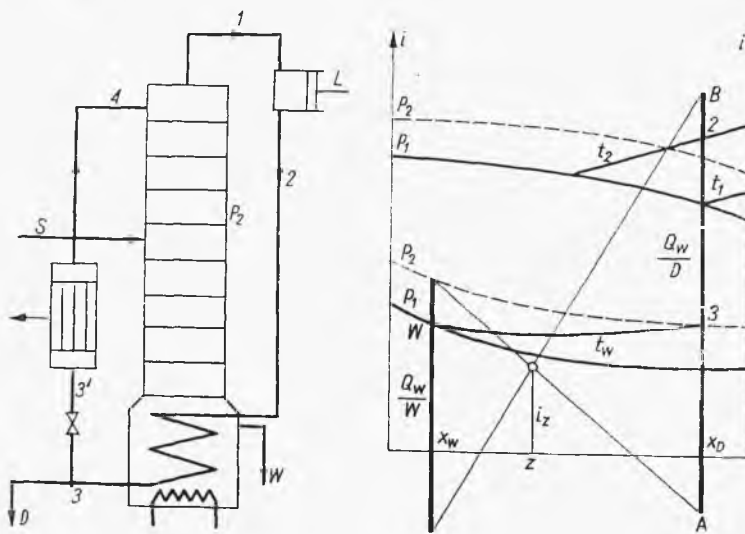
$$\tau = \frac{-H}{nO} \frac{\alpha^n}{\Phi (\alpha - 1) \lg \alpha} \lg \left(1 - \frac{M'}{M} \right) \quad [4-157]$$

Równanie to przedstawia zatem bezpośrednio czas τ potrzebny do osiągnięcia żądanego stopnia rozruchu (M'/M).

4.1.17. Rektyfikacja z pompą cieplną

W procesie tym opary z pierwszej półki zostają sprężone (rys. 4-47) do wyższego ciśnienia, a następnie skraplając się w wężownicy grzeją kocioł. Część tych skroplin jest odbierana jako destylat. Reszta po ekspansji do ciśnienia panującego na półkach, której towarzyszy częściowe samoodparowanie, musi być stąd nieco dochłodzona i wraca jako odciek na najwyższą półkę.

Na wykresie entalpowym dane są odpowiednie izobary cieczy i pary dla ciśnień P_1 i P_2 występujących w tym układzie. Przy ustalonym powro-



Rys. 4-47. Rektyfikacja z pompą cieplną

cie (zawracaniu do kolumny) i stałej liczbie półek linia operacyjna jest taka sama jak w zwykłej kolumnie. Tak samo też określimy wartość (Q_w/W) całkowitego ciepła pobranego przez ciecz w kotle (sposób znany, nie pokazany na rysunku). Znając wartość (Q_w/W) można według reguł wykresu entalpowego (rys. 4-47) znaleźć wartość (Q_w/D) tego samego ciepła na 1 mol destylatu.

Znając ciśnienie P_2 można określić stosunek temperatury ze znanego równania sprężenia adiabatycznego

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [4-158]$$

gdzie k — wykładnik równania adiabaty (C_p/C_v). Stan 1 odpowiada punktowi o współrzędnej x_D leżącym na izobarze P_1 pary, a punkt 2 leży na

izotermie t_2 . Zmiana entalpii ($i_2 - i_1$) oznacza włożoną pracę na 1 mol oparów, a więc na 1 mol otrzymanego destylatu wyniesie

$$L = \frac{V}{D} (i_2 - i_1) \quad [4-159]$$

Opary 2 ulegają kondensacji do stanu 3 (na izobarze P_2 dla cieczy). Temperatura po kondensacji t_w musi być wyższa od temperatury cieczy wyczerpanej. Stąd w granicznym przypadku punkty W i 3 muszą leżeć na jednej izotermie. Fakt ten ustala niezbędne ciśnienie P_2 po sprężeniu. Ciepło kondensacji na 1 mol destylatu wynosi

$$q_k = \frac{V}{D} (i_2 - i_3) \quad [4-160]$$

Jeżeli pozycja ta jest mniejsza od określonej poprzednio wartości ciepła (Q_w/D), które musi otrzymać ciecz w kotle, wtedy nadwyżka oznacza ciepło, jakie trzeba dodatkowo wężownicą doprowadzić do kotła

$$q_1 = \frac{Q_w}{D} - \frac{V}{D} (i_2 - i_3) \quad [4-161]$$

Pracę tego typu kolumny można porównać z kolumną zwykłą. Kolumna zwykła pracująca w ten sam sposób (przy tej samej liczbie półek) pobiera określoną wyżej ilość ciepła (Q_w/D). Natomiast kolumna z pompą cieplną pobiera ciepło q_1 (na 1 mol destylatu) oraz pracę L . Praca L była otrzymana w układzie (kocioł, maszyna) z ciepła q_L

$$q_L = \frac{L}{\eta} \frac{V}{D} \quad [4-162]$$

gdzie η — sprawność układu (kocioł, maszyna, prądnica, sprężarka). Jeżeli się okaże, że

$$q_1 + q_L < \frac{Q_w}{D} \quad [4-163]$$

wówczas kolumna z pompą cieplną byłaby opłacalna.

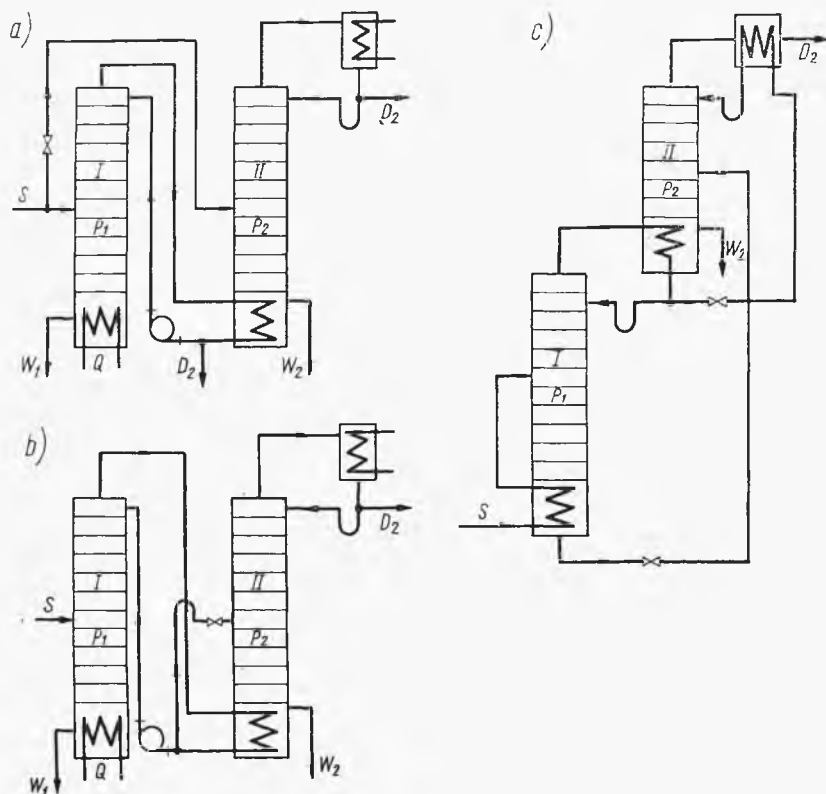
Pewną niedogodność kolumny z pompą cieplną stanowi przeciekanie smarów ze sprężarki do destylatu.

4.1.18. Destylacja dwustopniowa

W celu zmniejszenia zużycia ciepła stosuje się niekiedy proces dwustopniowy (pod dwoma różnymi ciśnieniami) oparty na zasadzie wyparki dwustopniowej. W każdym z kilku rozwiązań opary z kolumny pierwszej pracującej pod wyższym ciśnieniem skrapla się w elemencie grzejnym kotła kolumny drugiej pracującej pod ciśnieniem niższym.

Typowe układy przedstawiono na rys. 4-48. Pierwszy z nich (a) jest układem równoległym, przy czym surówka jest doprowadzana do obydwu kolumn. Przy ustaleniu jednakowych powrotów w obu kolumnach i jednakowej wydajności destylatów ich skład będzie identyczny, jeżeli lotności względne w obu kolumnach mimo różnych ciśnień będą zbliżone.

Drugi układ (b) typu szeregowego jest zalecany w przypadkach gdy stężenie składnika lotniejszego w cieczy surowej jest niezbyt wysokie. Za-



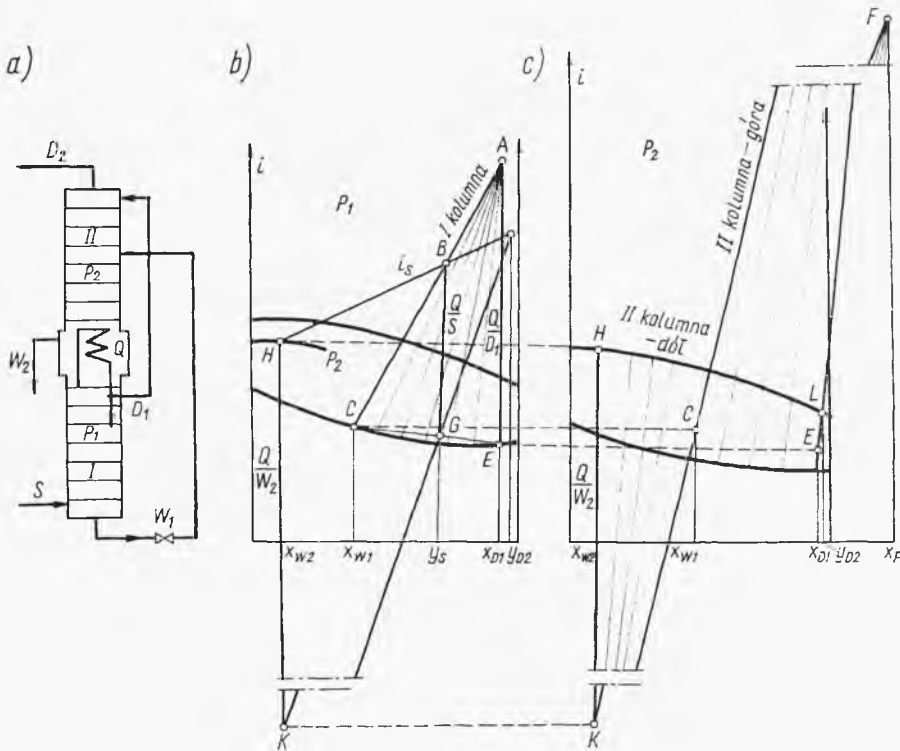
Rys. 4-48. Różne układy destylacji dwustopniowej

równy w tym, jak i w poprzednim przypadku ciśnienie strumienia zasila- jącego drugą kolumnę (w której zachodzi tzw. redestylacja) jest redukowa- ne za pomocą zaworu dławiącego.

Pewną modyfikacją układu szeregowego, stosowaną w przypadku bar- dziej stężonej i wysokoentalpowej surówki gazowej, jest układ przedsta- wiony na rys. 4-48c. Kolumna dolna jest tu ogrzewana kosztem gorącej surówki. Układ ten jest stosowany jako aparat Lindego do rozfrakcjonowa- nia powietrza dla otrzymania czystego azotu.

Uproszczony układ Lindego przedstawiono na rys. 4-49. Każda z obu szeregowych kolumn pracuje w warunkach dość szczególnych. Dolna ko-

olumna nie posiada kotła ogrzewanego z zewnątrz dzięki doprowadzeniu wysokoentalpowej surówki gazowej grzejącej bezprzeponowo dół kolumny (powietrze: $y_s = 0,79$). Ciecz wyczerpana z tej kolumny W_1 ($x_{W_1} = 0,45$) stanowi surowiec dla kolumny drugiej. Ta górna niskociśnieniowa kolumna pracuje bez skraplacza, gdyż też jest zasilana zimnym destylatem D_1 z kolumny dolnej ($x_{D_1} = 0,98$). Górna kolumna dając produkt (destylat gazo-



Rys. 4-49. Analiza procesu Lindego

wy) D_2 ($x_{D_2} = 0,998$) stanowi zatem układ bez deflegmatora, zasilany dwoma surówkami.

Znając skład surowca y_s oraz stawiając wymagania dla składów produktów i destylatu y_{D_2} oraz cieczy wyczerpanej x_{W_2} , układamy równania bilansowe dla całego aparatu

$$S = W_2 + D_2 \quad [4-164]$$

$$S y_s = W_2 x_{W_2} + D_2 y_{D_2} \quad [4-165]$$

Wynikają stąd ilości produktów D_2 i W_2 .

Znając ciśnienie P , entalpię surówki i_s oraz optymalnie założony skład x_{D_1} — destylatu z kolumny I, według graficznej metody bilansowania kolumny (bez kotła) możemy ustalić związek między założonym powrotem

lub ciepłem Q/D_1 (oddanym w deflegmatorze na 1 mol destylatu D_1) oraz składem cieczy wyczerpanej x_{W1} , jak to wskazuje linia ABC na rys. 4-49b.

Wynikają stąd zarówno skład x_{W1} , jak też na zasadzie reguły dźwigni lub analogicznego do powyższego układu równań bilansowych także ilości D_1 jak też W_1 .

Ciepło oddane w deflegmatorze na 1 mol destylatu Q/D_1 , odpowiadające odcinkom AE na wykresie, można przeliczyć przy pomocy znanych reguł wykresu entalpowego na ciepło (Q/S) na 1 mol surówki S . Odpowiada mu linia BG na wykresie, uzyskana według tych reguł dla rozdziału w kolumnie I. Biorąc pod uwagę rozdział w całym aparacie, można wyrazić to samo ciepło na 1 mol cieczą wyczerpaną w kolumnie II — Q/W_2 . Odpowiada temu odcinek HK tak ustawiony, by punkt H leżał na izotermie P_2 . Oczywiście pęk promieni z punktu A daje możliwość wyznaczania współrzędnych (x, y) linii operacyjnej dla kolumny I, a stąd określenia liczby póltek.

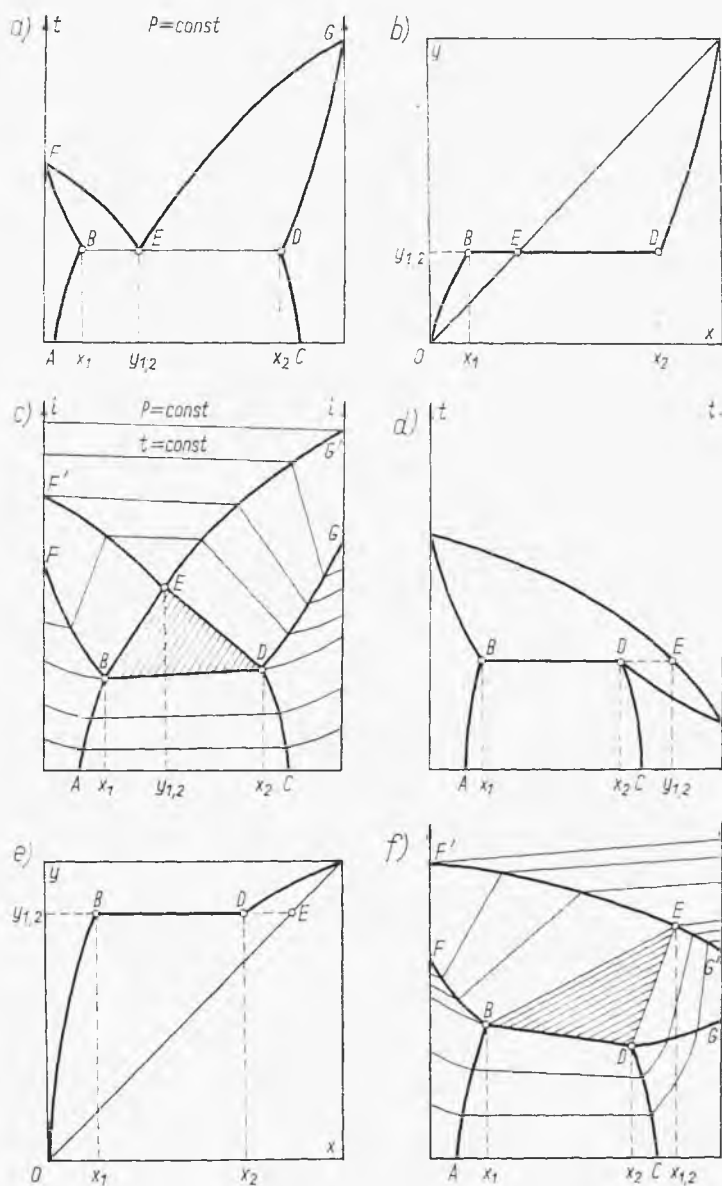
Przenosząc odcinek HK na wykresie entalpowym dla ciśnienia P_2 (rys. 4-49b) oraz punkt C (którego położenie nie ulegnie zmianie skutkiem izentalpowości przy dławieniu), w konwencjonalny sposób wykreślamy pęk promieni z punktu K — wyznaczający współrzędne linii operacyjnej dla dolnej części kolumny II. Niezmienione również skutkiem izentalpowości położenie punktu E (dla destylatu D_1) oraz znajomość punktu L odpowiadającego entalpii pary destylatu D_2 (o znanym składzie y_{D2} , pod ciśnieniem P_2) pozwoli znaleźć punkt operacyjny F jako przecięcie linii KC i EL . Punkt ten zgodnie z rozważaniami nad zasilaniem kolumn dwiema surówkami może leżeć poza osią wykresu. Stosownie również do rozważań nad kolumnami bez deflegmatora pęk promieni z punktu F wyznaczy na przecięciu z izobarami współrzędne (x, y) linii operacyjnej dla górnej części kolumny II, skąd wynika dalej możliwość znalezienia liczby póltek dla tej części.

4.1.19. Destylacja układów z ograniczoną rozpuszczalnością

W przypadku występowania ograniczonej rozpuszczalności otrzymuje się typowe wykresy przedstawione na rys. 4-50 a, b, c. Linia AB oznacza składy jednej, CD drugiej fazy ciekłej w różnych temperaturach. Linie FB i GD oznaczają izobary cieczy wrzącej, linie zaś FE i GE (na wykresie entalpowym $F'E$ i $G'E$) — izobary fazy parowej. Punkty B i D o współrzędnych x_1 i x_2 oznaczają składy cieczy dwufazowej wrzącej pod danym ciśnieniem, a E — składy pary (y_1, y_2) będącej w równowadze z obu tymi wrzącymi fazami ciekłymi. Punkty między krzywymi FE i FB oraz między GE i GD (na wykresie entalpowym między $F'E$ i FB oraz $G'E$ i GD) oznaczają mieszaniny cieczy i pary, punkty zaś między liniami AB i CD — mieszaniny dwóch faz ciekłych (nie wrzących). Dalej punkty na lewo od krzywej FBA i na prawo od GDC oznaczają ciecze jednofazowe, a powy-

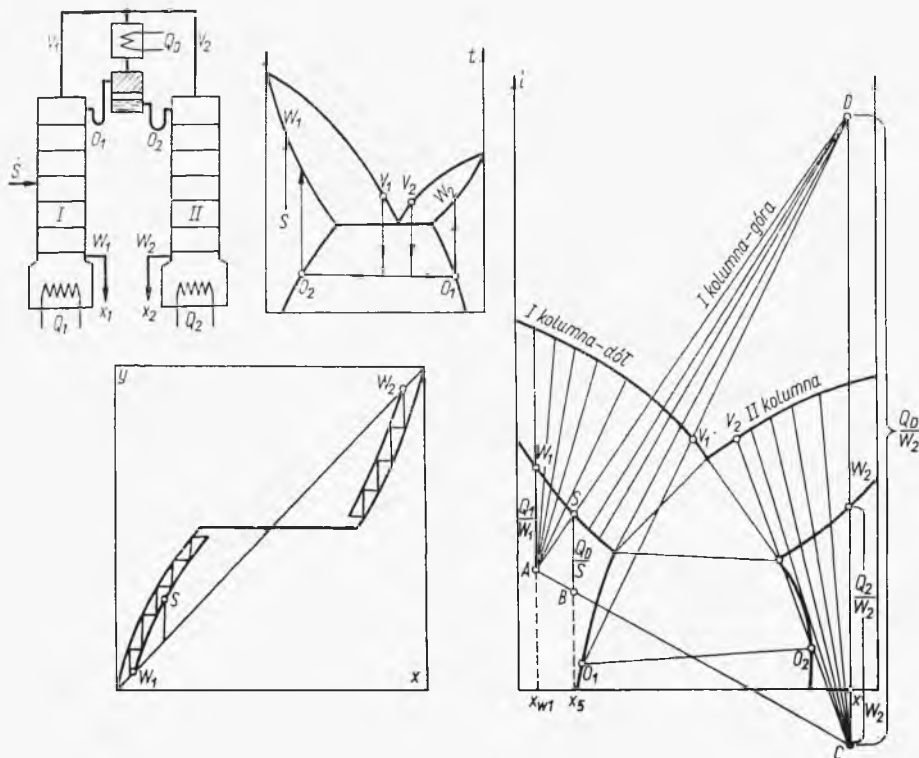
żej krzywych FEG ($F'EG'$) — fazę parową. Wreszcie punkty na polu BE na wykresie entalpowym oznaczają mieszaniny dwóch cieczy wrzących i pary nasyconej. Wszelkie rozliczenia ilościowe (ilości faz) można określić w oparciu o regułę dźwigni i regułę linii prostej (jak było objaśnione w rozdziale o krystalizacji).

Ciecz dwufazowa o przeciętnym składzie E równym (wypadkowa) składom pary będącej w równowadze z tymi fazami nosi nazwę pseudoazeo-



Rys. 4-50. Wykresy dla układów z ograniczoną rozpuszczalnością

tropu. Typową cechą takich układów jest zjawisko nienormalnie wysokiej lotności trudniej wrzącego (w stanie czystym) składnika, jeżeli występuje on w małym stężeniu. Jak wskazano na rys. 4-50b, w zakresie stężeń od 0 do x_1 składnik o temperaturze wrzenia wyższej (punkt G na rys. 4-50a) wykazuje większe stężenie w parze niż w cieczy, bo linia OB leży ponad



Rys. 4-51. Analiza destylacji układu z ograniczoną rozpuszczalnością

dwusieczną układu x, y . Ze zjawiskiem tym trzeba się liczyć przy ustalaniu założeń procesów.

Spotykamy też drugi typ układów, dla których skład pary $y_{1,2}$ będącej w równowadze z fazami ciekłymi nie jest zawarty w przedziale (x_1, x_2) , lecz leży poza nim, a więc gdzie nie występuje pseudoazeotrop. Stąd też wynikają nieco inne wykresy (rys. 4-50 d, e, f).

Proces rozdziału tego typu układów polega na sprzężeniu destylacji z mechanicznym rozdzielaniem roztworu dwufazowego (destylatu). Jest tu możliwych szereg przypadków. Jeden z nich przedstawiono na rys. 4-51. Surówka S , w tym przypadku jednofazowa, jest doprowadzona na odpowiednią półkę pierwszej kolumny. Opary V_1 i V_2 z obydwu kolumn o dość bliskich składach kondensują się i dochładzają we wspólnym skraplaczu, a następnie kondensat ulega rozwarstwieniu. Każda z obu faz O_1 i O_2 jest

doprowadzona na najwyższą półkę odpowiedniej kolumny. Produktami są ciecze wyczerpane: W_1 i W_2 .

Pewną ilustrację procesu może dać wykres fazowy, lecz właściwe jego rozwiązanie przeprowadza się na wykresie entalpowym. Podstawowe bilansy całego procesu: materiałowy ogólny, materiałowy jednego składnika i entalpowy przedstawia następujący układ równań:

$$S = W_1 + W_2 \quad [4-166]$$

$$Si_S = W_1x_1 + W_2x_2 \quad [4-167]$$

$$Si_S = Q_1 + Q_2 = W_1i_1 + W_2i_2 + Q_D \quad [4-168]$$

Stosując następujące przekształcenia:

$$I_S \equiv i_S - \frac{Q_D}{S} \quad [4-169]$$

$$I_1 = i_1 - \frac{Q_1}{W_1} \quad [4-170]$$

$$I_2 = i_2 - \frac{Q_2}{W_2} \quad [4-171]$$

można przekształcić równanie entalpowe do postaci

$$SI_S = W_1I_1 + W_2I_2 \quad [4-172]$$

Obecnie, analogicznie jak to już wykazano w rozważaniach nad bilansem cieplnym kolumny [4-11], z równań [4-166], [4-167], [4-172] wynika liniowy związek

$$\frac{x_2 - x_1}{I_2 - I_1} = \frac{x_2 - x_S}{I_2 - I_S} = \frac{x_S - x_1}{i_S - i_1} \quad [4-173]$$

Oznacza to, że punkty o współrzędnych: $A(x_1, I_1)$, $S(x_S, I_S)$, $C(x_2, I_2)$ muszą leżeć na wykresie entalpowym na jednej prostej. Na wykresie tym punkty: W_1 , S , W_2 oznaczają entalpie i_1 , i_S , i_2 odpowiednich faz, odcinki zaś W_1A , SB , W_2C — kolejno wartości ciepła: Q_1/W_1 , Q_S/S , Q_2/W_2 .

Można jednak wprowadzić oznaczenia:

$$I_D = i_2 - \frac{Q_2}{W_2} + \frac{Q_D}{D} \quad [4-174]$$

Stąd wynika równanie entalpowe

$$Si_S = W_1I_1 + W_2I_D \quad [4-175]$$

Kojarząc to z równaniami [4-166], [4-167], można uzyskać w analogiczny sposób, że punkty $A(x_1, I_1)$, $S(x_S, I_S)$, $D(x_2, I_D)$ leżą na jednej prostej, co też przedstawia wykres. Odcinek DC na tym wykresie oznacza ciepło: Q_D/W_2 , gdzie Q_D — ciepło oddane we wspólnym skraplaczu.

Analogicznie można ułożyć bilanse dla odcinka kolumny I poniżej przekroju poprowadzonego w górnej części kolumny. Bilans materiałowy ogólny będzie miał postać

$$S + O = W_1 + V \quad [4-176]$$

Ale uwzględniając ogólny bilans układu [4-166], otrzymamy stąd

$$V - O = W_2 \quad [4-177]$$

Analogicznie bilans jednego składnika przedstawia równania

$$Vy - Ox = W_2 x_2 \quad [4-178]$$

Bilans entalpowy przedstawia równanie

$$Si_s + Oi' + Q_1 = W_1 i_1 + Vi'' \quad [4-179]$$

gdzie i' , i'' — entalpie cieczy i pary w przekroju.

Stosując wymienione wyżej oznaczenia dla I_D , można przekształcić ostatnie równanie do postaci

$$Vi'' - Oi' = W_2 I_D \quad [4-180]$$

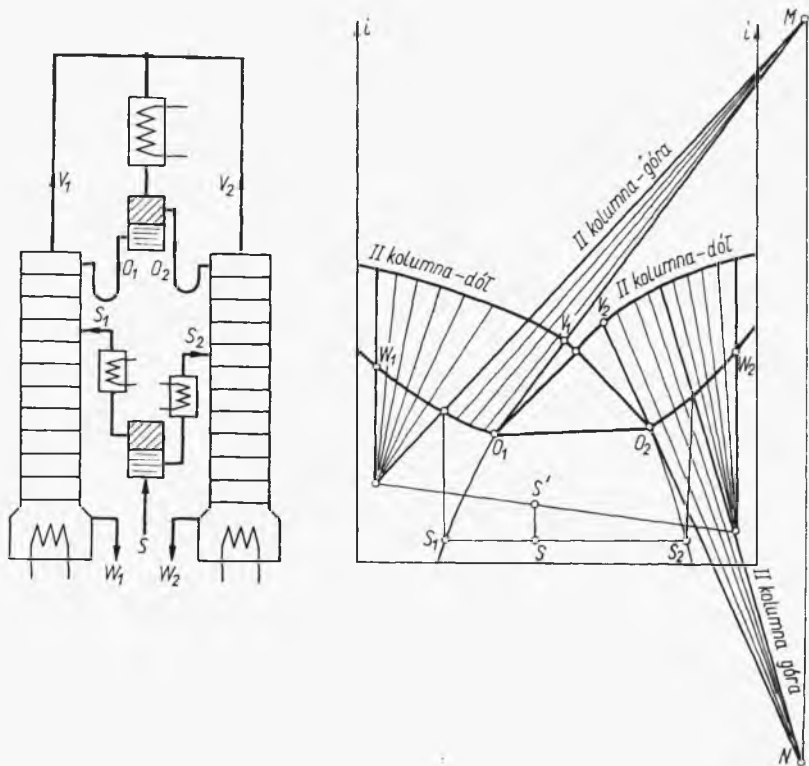
Układ równań [4-177], [4-178], [4-180] ma analogiczną postać, stąd wynika — podobnie jak w przypadku poprzednio rozpatrzonym — liniowy związek a mianowicie punkty $V(i'', y)$, $O(i', x)$, $D(x_2, I_D)$ leżą na jednej prostej; tak więc — podobnie jak to miało miejsce przy dyskusji rektyfikacji zwykłej — przecięcia promieni wyprowadzonych z punktu D z izobarą cieczy i pary dają współrzędne linie operacyjnej dla górnej części kolumny I. Skrajnym promieniem będzie tu promień przechodzący przez punkt O_1 — dopowiadający składem jednej z faz otrzymanych po kondensacji. Przejdzie on przez punkt V_1 oznaczający na wykresie skład pary odchodzącej z kolumny.

Analogicznie można wykazać, że promienie wychodzące z punktu A wyznaczają współrzędne linii operacyjnej dla dolnej części kolumny I, promienie zaś wychodzące z punktu C — współrzędne linii operacyjnych dla kolumny II. Skrajny promień przejdzie tam przez punkt O_2 , odpowiadający składowi drugiej fazy ciekłej po kondensacji.

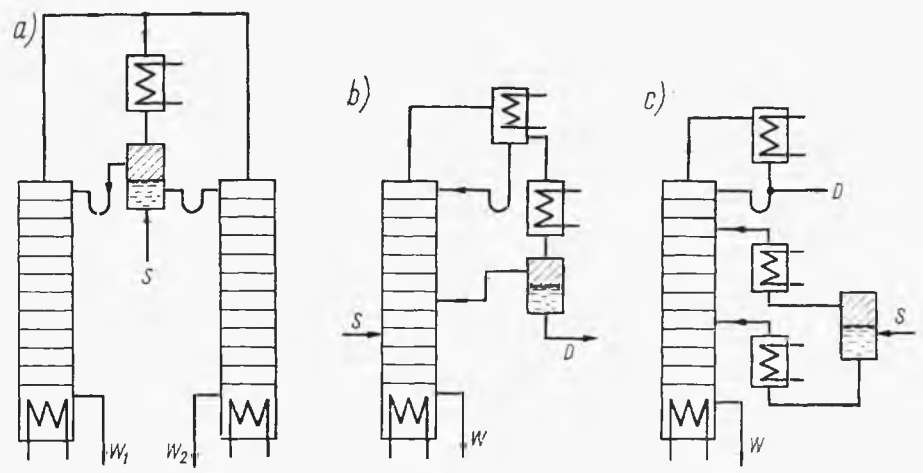
Jak wykazuje konstrukcja dla założonego rozdziału (a więc znanych składów i ilości), założenie temperatury po kondensacji (punkty O_1 , O_2) oraz ciepła Q_D i Q_1 wyznacza wszystkie trzy punkty operacyjne, a stąd umożliwia konstrukcję promieni wyznaczających linie operacyjne. Ich przebieg jest też podany na rys. 4-51, skąd wynika wykres półek teoretycznych.

Możliwe są też i inne układy, a więc np. gdy surówka zasilająca S jest cieczą dwufazową, ulega ona rozwarstwieniu na dwie ciecze S_1 i S_2 i każda z nich jest wprowadzona na odpowiednią półkę każdej z kolumn. Analogicznie do przypadku poprzedniego analiza umożliwi uzyskanie konstrukcji z punktami operacyjnymi na wykresie entalpowym przedstawionym na rys. 4-52. Zależnie od założeń punkty operacyjne M , N mogą też znaleźć się po lewej stronie wykresu.

Możliwe są też i inne sposoby prowadzenia procesu, zilustrowane na rys. 4-53. I tak surówka może być doprowadzona do skraplacza (a), zwię-



Rys. 4-52. Destylacja układu z ograniczoną rozpuszczalnością (surówka dwufazowa)



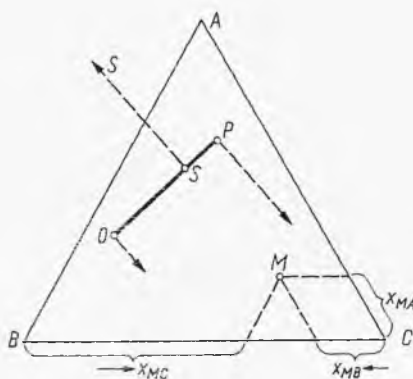
Rys. 4-53. Różne układy destylacji z ograniczoną rozpuszczalnością

szcza gdy jej skład jest zbliżony do składu pseudoazeotropu. Jeżeli jedna z faz rozwarstwienia po kondensacji jest pożądanym produktem, wówczas proces jest prowadzony w aparacie jednokolumnowym według schematu (b). Wreszcie przy zasilaniu surówką dwufazową można ją naprzód rozwarstwić i otrzymanymi fazami zasilac różne półki według schematu (c). Metody obliczeń tego typu układów analogiczne do poprzednio objaśnionych można znaleźć w literaturze (3).

4.2. Rektyfikacja trójskładnikowa

4.2.1. Wykresy dla destylacji trójskładnikowej

Niektóre problemy destylacji trójskładnikowej wygodnie jest rozwiązywać na wykresie trójkątnym ABC (rys. 4-54), gdzie wierzchołki oznaczają czyste składniki A , B , C , boki — osie układów dwuskładnikowych AB , AC



Rys. 4-54. Własności wykresu trójkątnego

i CB , punkty zaś na polu trójkąta — układy trójskładnikowe. Zawartość każdego ze składników odczytuje się na skalach boków trójkąta przy pomocy równoległych do tych boków, przechodzących przez dany punkt.

Jeżeli zmieszamy roztwór O o składzie (x_{AO}, x_{BO}, x_{CO}) oraz roztwór P (x_{AP}, x_{BP}, x_{CP}) , wówczas można ułożyć równanie bilansowe ogólne, równanie bilansu składnika A i równanie bilansu składnika B . Równanie dla składnika C jest zbędne, gdyż wynika z faktu, że suma ułamków

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad [4-181]$$

Równania te mają następującą postać:

$$O + P = S \quad [4-182]$$

$$Ox_{AO} + Px_{AO} = Sx_{AS} \quad [4-183]$$

$$Ox_{BO} + Px_{BP} = Sx_{BS} \quad [4-184]$$

Eliminując S z dwóch ostatnich równań przy pomocy poprzedniego, otrzymamy

$$P(x_{AP} - x_{AS}) = O(x_{AS} - x_{AO}) \quad [4-185]$$

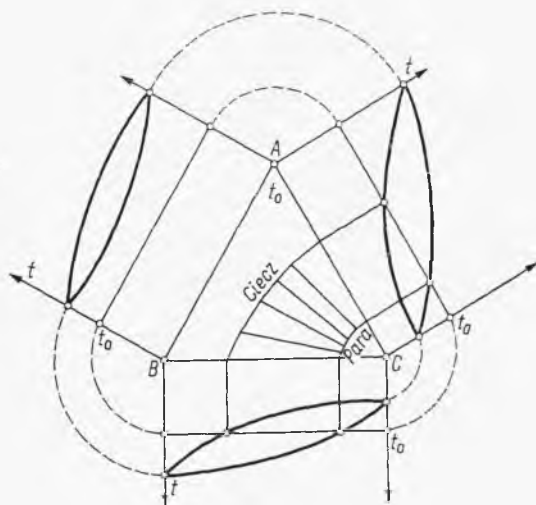
$$P(x_{BP} - x_{BS}) = O(x_{BS} - x_{BO}) \quad [4-186]$$

Dzieląc zaś ten układ stronami, otrzymamy

$$\frac{x_{AP} - x_{AS}}{x_{BP} - x_{BS}} = \frac{x_{AS} - x_{AO}}{x_{BS} - x_{BO}} \quad [4-187]$$

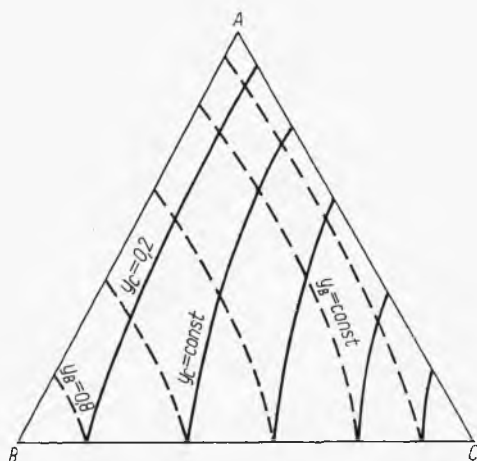
Ostatnie równanie oznacza „regułę linii prostej”, a więc fakt, że punkt odpowiadający mieszaninie S musi leżeć na prostej OP odpowiadającej składnikom mieszaniny. Poprzednie zaś równania oznaczają aktualność „reguły dźwigni” dla wykresu trójkątnego.

Izobara równowagi: cieczo-para w układzie trójskładnikowym przedstawia model przestrzenny (rys. 4-55), którego rzuty boczne są zwykłymi



Rys. 4-55. Wykres izotermy równowagi cieczo-pary układu trójskładnikowego

wykresami fazowymi. Izoterma oznacza tu przekrój z dwiema krzywymi cieczy i pary oraz szeregiem cięciw równowagi wskazujących zespoły: cieczo-pary, znajdujące się w równowadze. Dysponując szeregiem tego typu izoterm, dla każdego punktu izotermy cieczy (x_A, x_B, x_C) można przypisać składy pary (y_A, y_B, y_C). Na tej zasadzie możliwe jest skonstruowanie linii stałej zawartości składników ($y_B = \text{const}$ i $y_C = \text{const}$) w parze będącej w równowadze z cieczą określoną punktami tychże linii. Jest to najprost-



Rys. 4-56. Wykres izobary równowagi ciecz-para układu trójskładnikowego

szy zapis izobary równowagi na wykresie trójkątnym (rys. 4-56). W przypadku roztworu doskonałego linie stałej zawartości składników w parze będą prostymi, które łatwo wykreślić z danych prężności par.

4.2.2. Rektyfikacja roztworów trójskładnikowych

Bilans całej kolumny zarówno ogólny, jak też każdego ze składników można wyrazić następująco:

$$S = D + W \quad [4-188]$$

Stosownie do reguły linii prostej i reguły dźwigni, jeżeli jest dany skład surówki S i jednego z punktów, np. D , oraz zawartość jednego składnika w produkcie drugim W , wówczas można usytuować na wykresie (rys. 4-57) na jednej prostej punkty S , D , W odpowiadające tym frakcjom. Reguła dźwigni daje ilość destylatu D i cieczy wyczerpanej W .

Weźmy pod uwagę odcinek górny części kolumny z jedną półką. Widoczne jest stąd, że jeżeli na wykresie z punktu D poprowadzić odcinek równowagowy DM (M — stan cieczy będący w równowadze z parą o stanie D), wówczas punkt M da nam jednocześnie stan cieczy x_1 opuszczającej pierwszą półkę. Stosownie do równań bilansowych: ogólnego i jednego ze składników dla tego odcinka kolumny

$$V = L + D \quad [4-188a]$$

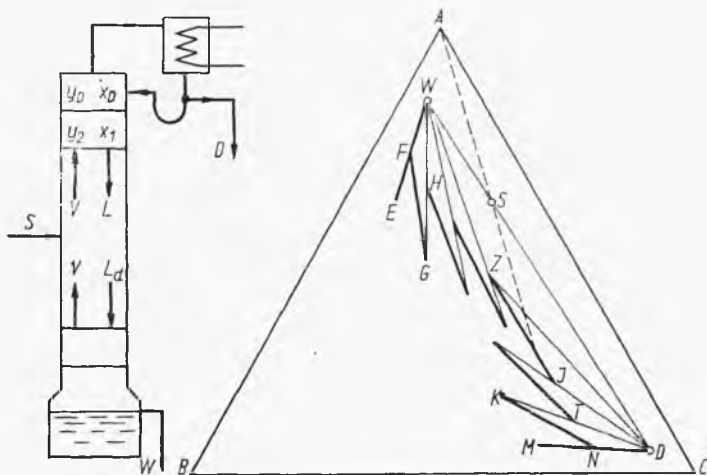
$$Vy_2 = Lx_1 + Dx_D \quad [4-189]$$

na zasadzie reguły dźwigni można znaleźć punkt N na prostej MD odpowiadający oparom y_2 z półki drugiej. Inaczej, stosunek odcinków (ND/MN) będzie równy stosunkowi L/D , czyli powrotowi R w deflegmatorze.

Analogicznie można powtórzyć procedurę dla odcinka z dwiema półkami. Z danych równowagi znajdziemy punkt K odpowiadający cieczy x_2 będącej w równowadze z parą y_2 , a więc opuszczającą drugą półkę (odcinek KN oznacza równowagę). Natomiast z równania bilansowego typu

$$Vy_3 = Lx_2 + Dx_D \quad [4-190]$$

wynika, że stosownie do reguły dźwigni należy podzielić analogicznie prostą operacyjną KD , tak by stosunek (TD/KT) był równy powrotowi w de-



Rys. 4-57. Obliczenie rektyfikacji trójskładnikowej

flegmatorze. Punkt T daje nam stąd stan y_3 pary z trzeciej półki. W ten sposób linie operacyjne wychodzące z punktu D i odcinki równowagi dają nam stany na kolejnych półkach.

Gdy odcinek równowagi, np. IZ , przecięnie przedłużenie prostej SA , należy przejść na dolne linie operacyjne (optymalne przejście). Dla dolnej części kolumny układ równań jest następujący:

$$L_d = V + W \quad [4-191]$$

$$L_d x_{m+1} = Vy_m + Wx_W \quad [4-192]$$

Stąd dla cieczy wyparowanej W znajdujemy stan pary z kotła E , a na odcinku EW znajdujemy punkt F odpowiadający według reguły dźwigni odcinkom z pierwszej półki od dołu, tak że stosunek EF/FW będzie równy stosunkowi W/V . Dalej wykreśla się nową linię równowagi FG i na odcinku operacyjnym GW znajduje się analogicznie stan H cieczy z drugiej półki itd. Procedurę powtarza się tak długo, aż odpowiednia linia operacyjna przejdzie przez punkt Z ostatniego odcinka równowagi górnej części kolumny. W przypadku gdy punkt i ta linia nie będą w pełni zgodne, należy uwzględnić ułamkową liczbę półek teoretycznych.

Możliwe jest określenie graficzne minimum powrotu R . Przy jego zmniejszeniu układ linii równowagi coraz bardziej zbliża się do linii bilansowej WSD . W granicznym przypadku odcinki te będą się zagęszczały asymptotycznie aż do uzyskania zbieżności z prostą DW , koniec zaś odcinków równowagi (ciecz) będą dążyły asymptotycznie do stanu odpowiadającego składowi surówki.

Ważność opisanej metody jest ograniczona do przypadku, gdy surówka zasilająca układ jest cieczą wrzącą, skąd wynika jednakowy przepływ pary w dolnej części kolumny V , między odciekami w górnej i dolnej części istnieje następujący związek:

$$L_d = L + S \quad [4-193]$$

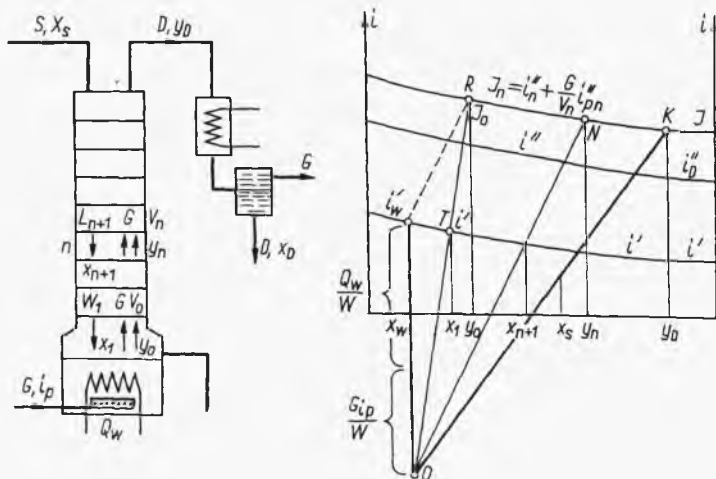
Ponadto przyjmuje się tu zasadę przepływów równomolowych, skąd też wynika związek między powrotem R i stosunkiem W/V , gdyż z bilansu ogólnego

$$V = L_d - W = (L + S) - W = DR + S - W \quad [4-194]$$

Stąd znając powrót R , określimy też proporcję (W/V) aktualną przy konstrukcji stopni dla dolnej części kolumny.

4.2.3. Destylacja stopniowana z parą wodną

Proces tego typu jest stosowany często w bocznych kolumnach (przy odciągu bocznym z kolumny głównej). W układzie przedstawionym na rys. 4-58 surówka jest wprowadzana z góry w postaci cieczy do kolumny od-



Rys. 4-58. Obliczenie kolumny odpadowej do destylacji z parą wodną

padowej ogrzewanej u dołu. Para wodna dopływa z natężeniem molowym G i w całości odchodzi z destylatem (zakładamy jej nierozpuszczalność w cieczy dwuskładnikowej).

Bilanse dla całej kolumny przedstawiają równania:

$$S = D + W \quad [4-195]$$

$$Sx_s = Dy_D + Wx_w \quad [4-196]$$

$$Si_s + Gi_p + Q_w = Di''_D + Gi''_{pD} + Wi'_w \quad [4-197]$$

gdzie skład y_D odnosi się tylko do składników destylowanych (bez pary wodnej), i_p — entalpia wchodzącej pary wodnej, a i_D — entalpia odchodzącej pary wodnej. Wprowadzamy oznaczenia:

$$I_D \equiv i''_D + \frac{G}{D} i_{pD} \quad [4-198]$$

$$I_{WP} \equiv i'_w - \frac{Q_w + Gi_p}{W} \quad [4-199]$$

Stąd równanie ciepłe można przekształcić do postaci

$$Si_s = DI_D + WI_{WP} \quad [4-200]$$

Układ tych równań może być przekształcony do jednego równania

$$\frac{i_s - I_{WP}}{x_s - x_w} = \frac{I_D - i_s}{y_D - x_s} \quad [4-201]$$

Równaniu temu odpowiada linia prosta OK na wykresie entalpowym, pozwalająca znaleźć punkt operacyjny O .

Analogiczne bilanse dla odcinka dolnej części kolumny prowadzą do układu równań:

$$L_{n+1} = V_n + W \quad [4-202]$$

$$L_{n+1}x_{n+1} = V_n y_n + Wx_w \quad [4-203]$$

$$L_{n+1}i'_{n+1} = V_n I_n + WI_{WP} \quad [4-204]$$

gdzie przez I_n oznaczono wyrażenie

$$I_n \equiv i''_n + \frac{G}{V_n} i''_{pn} \quad [4-205]$$

W wyrażeniach tych i''_{pn} oznacza entalpię pary wodnej z półki n -tej. Układ tych równań można przekształcić do postaci

$$\frac{i'_{n+1} - I_{WP}}{x_{n+1} - x_w} = \frac{I_n - i'_{n+1}}{y_n - x_{n+1}} \quad [4-206]$$

Równanie to wskazuje, że jeżeli wykreśli się linię pomocniczą entalpii pary trójskładnikowej I_n — odległą od linii entalpii pary o odcinek $(G i''_p / V_n)$, wówczas promienie wychodzące z punktu operacyjnego, np. ON , wy-

znaczają na przecięciu z liniami entalpii i' oraz I współrzędne linii operacyjnej: x_{n+1}, y_n .

Wykres ten stanowi raczej schemat pomocniczy do obliczeń prowadzonych po kolei „z półki na półkę”. Metoda polega na założeniu przypuszczalnej temperatury w kotle: t_w (metoda prób i błędów). Stąd z danych równowagi układu dwuskładnikowego wynikają dla cieczy o parametrach (x_w, t_w) ciśnienia cząstkowe p_A i p_B składników. Suma tych ciśnień pozwoli wyznaczyć skład pary z kotła

$$y_0 = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A}{p} \quad [4-207]$$

Stosunek molowych przepływów pary wodnej G i pary destylatu V_0 jest równy stosunkowi ciśnień cząstkowych

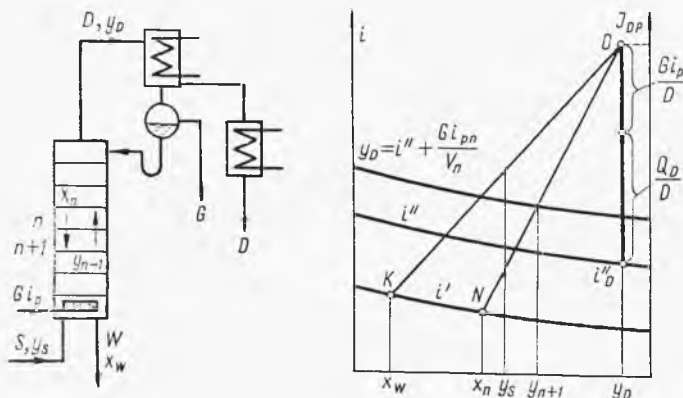
$$\frac{G}{V_0} = \frac{P - p}{p} \quad [4-208]$$

gdzie P — oznacza ciśnienie ogólne (np. atmosferyczne), ze znajomości składu pary y_0 wynika możliwość określenia entalpii pary dwuskładnikowej i''_0 , a stąd stosownie do definicji I_n dzięki znajomości G_0 — również wartości I_0

$$I_0 = i''_0 + \frac{G}{V_0} i''_{p0} \quad [4-209]$$

gdzie i''_{p0} — to entalpia pary wodnej w temperaturze t_w i pod ciśnieniem $(P - p)$. Stan ten określa punkt R na wykresie.

Znając dalej wartość V_0 na zasadzie bilansu ogólnego możemy określić przepływ odcieku L_1 z półki pierwszej jako sumę $(V_0 + W)$, a następnie



Rys. 4-59. Obliczanie kolumny wzmacniającej do destylacji z parą wodną

na zasadzie równania bilansu ogólnego lub reguły dźwigni — skład tego odcieku x_1 . Stąd na wykresie entalpowym znajdziemy punkt T na promieniu operacyjnym OR , a więc entalpię cieczy i'_1 . Stąd wynika możliwość określenia temperatury t_1 cieczy na pierwszej półce.

W ten sam sposób powtarza się całą procedurę dla tej półki, w wyniku czego uzyskuje się parametry $y_1, V_1, i_1', I_1, x_2, t_2$ itd. Obliczanie prowadzi się aż do wartości y_n równej w przybliżeniu y_D .

Stopień zgodności uzyskanej wartości V_n ze znaną ilością destylatu D stanowi sprawdzian poprawności założonej temperatury w kotle t_w . W przypadku znacznych różnic zakładamy inną wartość t_w i obliczenia powtarzamy (iteracja).

Analogicznie można też obliczać proces destylacji wielostopniowej z parą wodną w kolumnie wzmacniającej (rys. 4-59), posiadającej deflegmator, ale nie posiadającej kotła. Surówka w stanie pary doprowadzana jest tu u dołu kolumny. Oznaczając następujące wielkości:

$$I_{DP} \equiv i_0 + \frac{Gi_p + Q_D}{D} \quad [4-210]$$

$$I_n \equiv i_n'' + \frac{Gi_{pn}}{V_n} \quad [4-211]$$

na zasadzie analogicznych bilansów jak dla kolumny poprzedniej możemy dojść do równania linii bilansu ogólnego

$$\frac{I_{DP} - i_s''}{y_D - y_s} = \frac{i_s'' - i_w'}{y_s - x_w} \quad [4-212]$$

Równaniu temu odpowiada linia operacyjna OK.

Podobnie otrzymuje się też równanie dla odcinka kolumny

$$\frac{I_{DP} - I_{n+1}}{y_D - y_{n+1}} = \frac{I_n - i_n'}{y_{n+1} - x_n} \quad [4-213]$$

Stąd też wynika analogiczna iteracyjna metoda obliczeń, polegająca na założeniu temperatury w deflegmatorze (częściowo skraplającym) i obliczaniu od góry („z półki na półkę”).

4.2.4. Destylacja ekstrakcyjna

Zdarza się, że lotność względna jest bardzo bliska jedności. Stąd linia równowagi w układzie (x, y) pokrywa się niemal z dwusieczną, co prowadzi do olbrzymiej, nierealnej liczby półek.

Okazuje się, że dodatek trzeciego składnika może w tym przypadku zmienić lotność względną, polepszając warunki rektyfikacji. Dla układu rzeczywistego równowagę przedstawia równanie

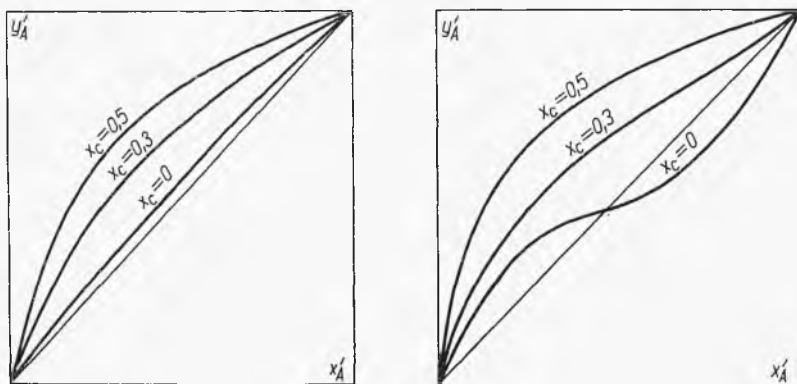
$$p_A = \gamma_A x_A P_A \quad [4-214]$$

$$p_B = \gamma_B x_B P_B \quad [4-215]$$

Stąd według definicji lotności względnej mamy

$$\alpha = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} = \frac{\gamma_A P_A}{\gamma_B P_B} \quad [4-216]$$

Dodatek trzeciego składnika zmienia wartość (γ_A/γ_B) zależnie od ułamka x_E tego składnika. Stąd też wynika, że jeżeli układ stosuje się do prawa



Rys. 4-60. Wpływ trzeciego składnika na równowagę

Raoult ($\gamma_A = \gamma_B = 1$) i przypadkowo $\alpha \approx 1$ (np. składniki są izomerami), wówczas dodatek trzeciego składnika tej lotności nie zmienia.

Metoda ta może być też zastosowana do układów azeotropowych, (lotność względna $\alpha = 1$ w jednym punkcie), gdzie dodatek trzeciego składnika spowoduje zmianę krzywej równowagi połączoną z zanikiem azeotropu.

Charakter zmian linii równowagi wywołanej obecnością trzeciego składnika przedstawiono na rys. 4-60. Stosuje się tu współrzędne zastępcze obliczone z ułamków molowych składników A i B

$$x'_A = \frac{x_A}{x_A + x_B} = \frac{x_A}{1 - x_C} \quad [4-217]$$

$$y'_A = \frac{y_A}{y_A + y_B} = \frac{y_A}{1 - y_C} \quad [4-218]$$

Metody termodynamiczne pozwalają określać w pewnych przypadkach stopień deformacji krzywej równowagi, wywołany obecnością trzeciego składnika.

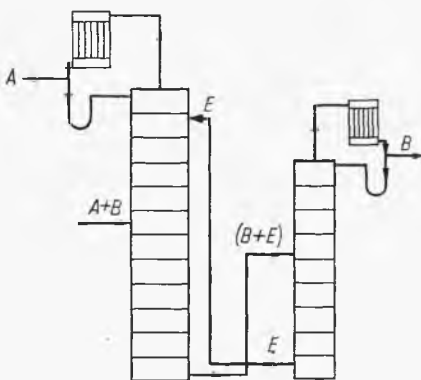
Schemat procesu wyzyskującego to zjawisko, czyli destylacji ekstrakcyjnej, jest przedstawiony na rys. 4-61. Składnik „ekstrahujący” E musi być mało lotny. Kilka pólek nad miejscem jego doprowadzenia kondensuje małe ilości jego pary. Dzięki zmianom lotności składnik A oddestylo-

wuje, a B wraz z E spływają w dół kolumny. Efekt jest taki, jakby składnik B był ekstrahowany przez spływającą w dół ciecz E , stąd nazwa procesu. W drugiej kolumnie następuje oddzielenie składnika B od mało lotnego składnika E , zwracającego do obiegu.

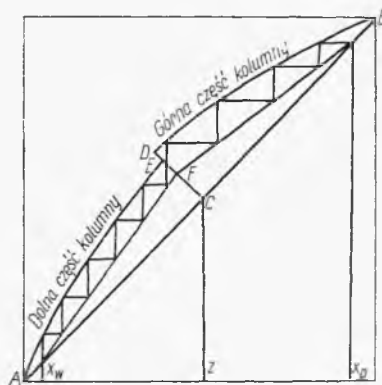
Krzywa równowagi (rys. 4-62) przedstawiona w układzie (x'_A, y'_A) , a więc bez składnika ekstrahującego ma charakterystyczną nieciągłość. W dolnej części kolumny wskutek dopływu maleje stężenie składnika ekstrahowanego. Maleje zatem jego wpływ na lotność, a więc i na stopień przesunięcia krzywej równowagi.

Również zmiana powrotu w deflegmatorze R , a więc odcieku w kolumnie, zmienia stężenie składnika ekstrahującego, a tym samym i położenie krzywej równowagi.

Zależnie od powrotu R linia operacyjna ma określone położenie. Schodki między linią operacyjną równowagi oznaczają półki teoretyczne. Należy zwrócić uwagę na fakt występowania optymalnego powrotu. Przy



Rys. 4-61. Schemat destylacji ekstrakcyjnej



Rys. 4-62. Wykres (x, y) dla destylacji ekstrakcyjnej

zwiększeniu powrotu linia operacyjna zbliża się do dwusiecznej, ale jednocześnie wskutek zwiększenia przepływu odcieku maleje stężenie składnika ekstrahującego. Stąd linia równowagi też zbliża się do dwusiecznej. W wyniku tych przeciwdziałań ma miejsce optymalny powrót.

Proces destylacji ekstrakcyjnej można też zinterpretować na wykresie trójkątnym. Ogólny bilans układu przedstawia równanie (dla kolumny głównej)

$$S + E = D + W \quad [4-219]$$

a dla każdego ze składników (A, B, C) równanie typu

$$Sx_S + Ex_E = Dx_D + Wx_W \quad [4-220]$$

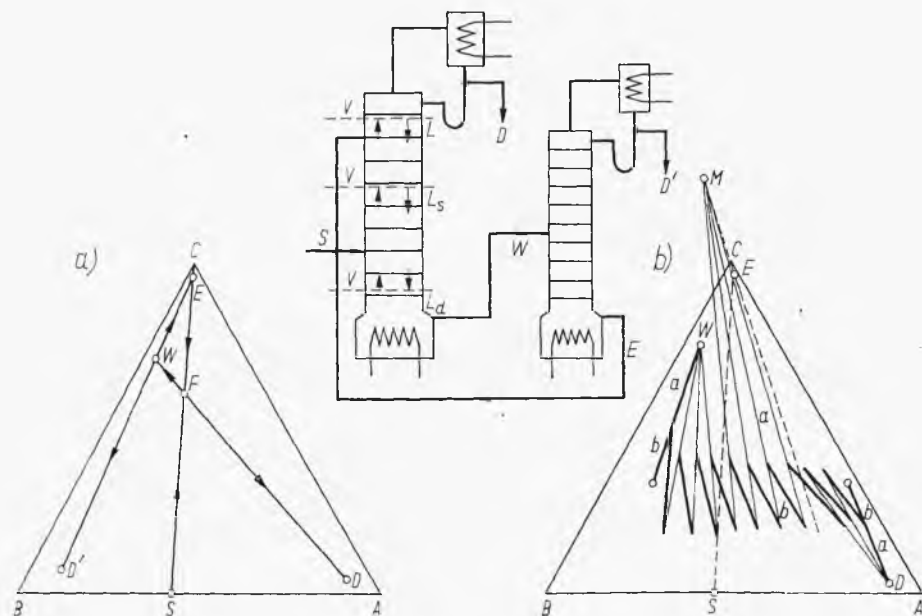
Jeżeli jest ustalony stosunek S/E , wówczas z reguły linii prostej i reguły dźwigni wynika położenie punktu wypadkowego F (rys. 4-63a) i dalej wzajemne usytuowanie punktów D i W odpowiadających produktom głównej kolumny (przy postawionych wymaganiach pełnego składu dla jednego z nich i częściowego dla drugiego).

Rozpatrując przekrój górnej części kolumny (powyżej miejsca doprowadzania czynnika ekstrahującego E), można ułożyć bilans ogólny i bilans każdego składnika

$$V = L + D \quad [4-221]$$

$$Vy = Lx + Dx_D \quad [4-222]$$

Stąd wynika, jak w opisanej poprzednio metodzie, obliczenie zwykłej destylacji: punkt operacyjny D , normalna konstrukcja linii równowagi



Rys. 4-63. Obliczanie destylacji ekstrakcyjnej na wykresie trójkątnym

i linii operacyjnych, dzielonych w stosunku L/D (równym powrotowi), któremu odpowiada stosunek odcinków (a/b) na rys. 4-63b. Natomiast stosunek V/D odpowiada ilorazowi $(a+b)/b$, gdy odpowiednia z linii równowag (kreślonych w poprzednio opisany sposób) przetnie linię ME . Przez M oznaczono różnicę frakcji $(D-E)$, współrzędne zaś punktu M określa się dla każdego składnika

$$x_M = \frac{Dx_D - Ex_E}{D - E} \quad [4-223]$$

Bilans środkowej części kolumny (między dopływem E i dopływem surówki S) można bowiem przedstawić następująco:

$$V = L_s + (D - E) = L_s + M \quad [4-224]$$

Zakładając dopływ czynnika ekstrahującego w postaci cieczy mamy stały przepływ molowy pary V w całej kolumnie, natomiast przepływ cieczy w części środkowej L_s jest sumą przepływu z części górnej L i czynnika E , czyli: $(L + E)$. Bilans każdego ze składników w części środkowej przedstawia równanie typu (dla A, B, E)

$$Vy = L_s x + Mx_M \quad [4-225]$$

Stąd wynika, że punkt M będzie tu punktem operacyjnym odgrywającym tę rolę dla części środkowej jak destylat D dla części górnej. Linie operacyjne dzieli się w proporcji $a : b = V : M$. W opisany poprzednio sposób kreśli się linie równowagi i linie operacyjne, aż odpowiedni odcinek równowagi przetnie prostą ES (przejście optymalne na dolnej części kolumny).

Dla dolnej części kolumny równania bilansowe mają postać

$$L_d = V + W \quad [4-226]$$

$$L_d x = Vy + Wx_W \quad [4-227]$$

gdzie ilość odcinka w części dolnej

$$L_d = L_s + S = L + E + S \quad [4-228]$$

Z poprzednio podanych równań wynika stosowalność reguły dźwigni dla frakcji V i W , czyli że biegun operacyjny znajduje się w punkcie W odpowiadającym surówce. Linie operacyjne dzieli się tu w proporcji: $a : b = V : W$. Konstrukcję prowadzi się do tego momentu, aż koniec przedostatniego odcinka równowagi znajdzie się na odcinku równowagi dla cieczy wyczerpanej. W braku zupełnej zgodności wynika ułamekowa liczba stopni teoretycznych.

Możliwe jest też znalezienie minimalnego powrotu w deflegmatorze $(L/D)_{\min}$. Odpowiadać mu będzie taka sytuacja, gdy w dowolnej części kolumny jedna z cięciw równowagi pokryje się z linią operacyjną (nieskończenie wielka liczba póltek).

W kolumnie II zachodzi rozkład frakcji W na D (niemal czysty składnik B) oraz na ciecz wyczerpaną E . Ten zwykły proces destylacji rozwiązuje się graficznie na wykresie trójkątnym w sposób podany poprzednio (4, 2, 3).

Okazuje się jednak, że założenie stałego stężenia składnika ekstrahującego w każdej z części kolumny nie jest w pełni ścisłe. Stąd może zachodzić konieczność rozważenia przy użyciu wykresów entalpowych, co umożliwi również uwzględnienie górnej części kolumny (powyżej miejsca

doprowadzenia rozpuszczalnika) w przeciwieństwie do obliczenia poprzedniego.

Rozwiązanie dla górnej części kolumny powyżej miejsca doprowadzenia czynnika ekstrahującego przeprowadza się w konwencjonalny sposób, ponieważ praktycznie biorąc chodzi tu o układ dwuskładnikowy ($A + E$). Założone jest minimalne dopuszczalne stężenie składnika E w destylacie.

Ułożmy szereg równań bilansowych:
dla sumy składników destylowanych

$$S = D + W \quad [4-229]$$

dla bardziej lotnego z tych składników

$$Sx'_S = Dx'_D + Wx'_W \quad [4-230]$$

dla czynnika ekstrahującego

$$ED = Dz_D + Wz_W \quad [4-231]$$

gdzie z_D — ilość czynnika ekstrahującego w destylacie na 1 mol właściwego destylatu, z_W — na 1 mol czystej cieczy wyczerpanej, E — ilość czynnika doprowadzona do kolumny w przeliczeniu na 1 mol destylatu.

Wreszcie równanie entalpowe będzie miało postać

$$Si_S + EDe + Q_W = D(i_D + z_De_D) + W(i_W + z_We_W) + Q_D \quad [4-232]$$

gdzie e oznacza entalpię czynnika ekstrahującego (z uwzględnieniem ciepła rozpuszczania dla e_D i e_W).

Wprowadźmy oznaczenia

$$I_D \equiv i_D + z_De + Q_{D/D} \quad [4-233]$$

$$I_W \equiv i_W + \frac{(E - z_D)De_W}{W} - \frac{Q_W}{W} \quad [4-234]$$

Stąd równanie entalpowe po uwzględnieniu wartości Wz_W wynikającej z równania bilansu czynnika uzyska postać

$$Si_S = D(I_D - Ee) + WI_W \quad [4-235]$$

Układ trzech równań: bilansu ogólnego [4-229], bilansu składnika [4-230] i bilansu entalpowego [4-235] można przekształcić (jak to było omawiane przy bilansie zwykłej kolumny) w następujące równanie:

$$\frac{(I_D - Ee) - i_S}{x'_D - x'_S} = \frac{i_S - I_W}{x'_S - x'_W} \quad [4-236]$$

Równaniu temu odpowiada linia OSP na wykresie (rys. 4-64) entalpowym, gdzie i' oraz i'' odnoszą się do układu dwuskładnikowego (bez czynnika ekstrahującego).

Analogicznie można ułożyć bilans dla odcinka górnej części kolumny z przekrojem, poprowadzonym między miejscem zasilania surówki i czynnika ekstrahującego).

Analogicznie można ułożyć bilans dla odcinka górnej części kolumny z przekrojem, poprowadzonym między miejscem zasilania surówki i czynnika ekstrahującego

$$V_{n+1} = L_n + D \quad [4-237]$$

$$V_{n+1} y'_{n+1} = L_n x'_n + D x'_D \quad [4-238]$$

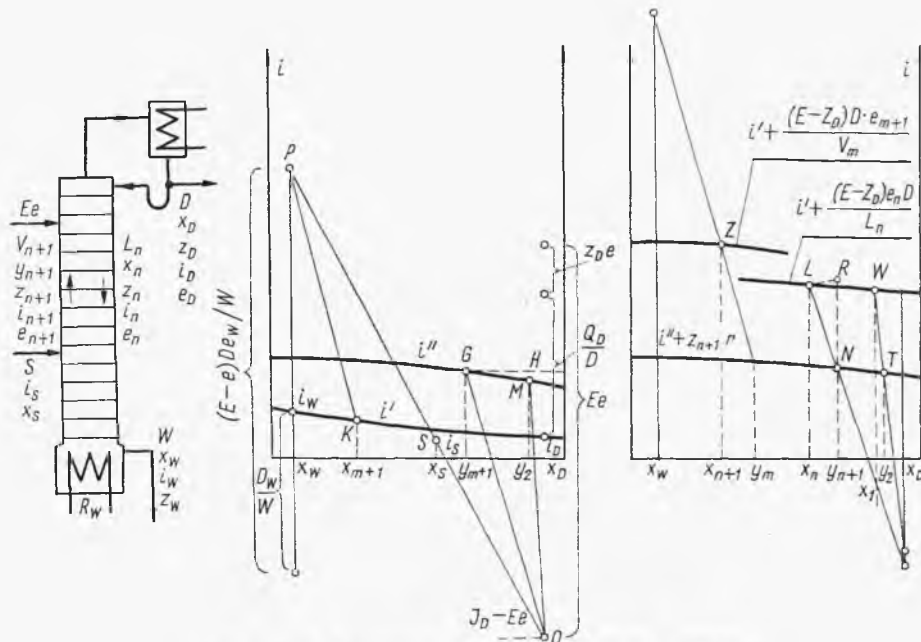
$$ED + V_{n+1} z_{n+1} = DZ_D + L_n z_n \quad [4-239]$$

$$Ede + V_{n+1} (i''_{n+1} + z_{n+1} e''_{n+1}) = L_n (i_n + z_n e'_n) + D (i_D + z_D e_D) + Q_D \quad [4-240]$$

Ten układ równań można przekształcić. Wynikającą z kilku równań różnicę entalpii czynnika ekstrahującego ($e''_{n+1} - e'_n$) można w przybliżeniu zastąpić ciepłem parowania: r -tego czynnika. Ponadto występujący też podczas przekształceń wyraz $z_n (e''_{n+1} - e'_n) D/L_n$ — jak się okazuje można opuścić jako znikomo mały w porównaniu z innymi wyrazami. Ostatecznie układ równań można stąd przekształcić do postaci

$$\frac{I_D - i'_{n+1}}{x'_D - y'_{n+1}} = \frac{\left[i' + \frac{(E - z_D) e_n D}{L_n} \right] - (i'' + r z_{n+1})}{x'_n - y'_{n+1}} \quad [4-241]$$

Zależność ta podaje w zasadzie związek między parametrami (x'_n i y'_{n+1}), a więc współrzędnymi linii operacyjnej. Lewa strona ostatniego równania odpowiada konstrukcji OGH na rys. 4-64, gdzie punkt operacyjny O był



Rys. 4-64. Interpretacja destylacji ekstrakcyjnej

wyznaczony z równania poprzedniego. Odcinek AB odpowiada bowiem mianownikowi, a OH licznikowi tego ułamka. Natomiast prawej stronie równania odpowiada konstrukcja LNR — na drugim wykresie — gdzie punkt L leży na zmodyfikowanej linii entalpii cieczy trójskładnikowej $i' + (E - z_D) e_n D / L_n$, punkt N zaś — na linii entalpii pary trójskładnikowej $(i'' + r z_{n+1})$. Stąd odcinek LR odpowiada mianownikowi prawej strony, a odcinek RN — licznikowi. Z równości obu członów wynika, że nachylenie linii LN i AO na obu wykresach jest jednakowe.

Analiza ta pozwala prowadzić obliczenie metodą „z półki na półkę”. Równanie bilansu entalpowego deflegmatora ma tu postać

$$Q_W = (D + L_s) (r + i''_D - i'_D) \quad [4-242]$$

skąd wynika ilość odcieku dopływającego na pierwszą półkę. Znając wartość (x_D, z_D) dla destylatu, a więc i skład oparów z pierwszej półki ($y_1 = x_D$), znajdziemy z danych równowagi skład odcieku z pierwszej półki x_1 . Bilans odcinka kolumny (pierwsza półka i deflegmator) daje równanie:

$$(L_1 + D)y_2 = L_1 x_1 + D x_D \quad [4-243]$$

Jeżeli założymy skład y_2 , wówczas znajdziemy z tego równania x_1 . Pozwala to wykreślić promień OM na pierwszym oraz obliczyć współrzędne W na drugim wykresie entalpowym. Kreśląc linię WT równoległą do MD , znajdziemy x_1 z drugiego wykresu entalpowego. Odchylenie od wartości x_1 znalezionej z wykresu równowagi umożliwia stwierdzenie stopnia poprawności założonej wartości y_2 (metodą prób i błędów). Po określeniu poprawnej wartości y_2 procedurę prowadzi się analogicznie dla półki następnej itd.

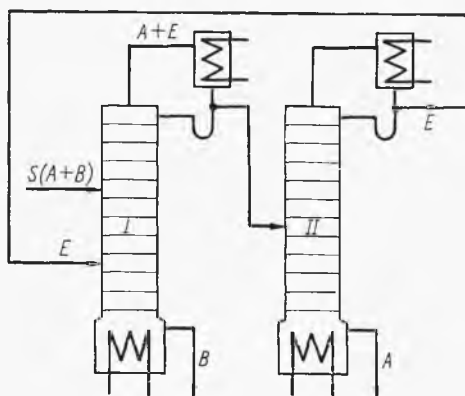
Analogiczną metodę można zastosować do dolnej części kolumny, gdzie z układu równań uzyskuje się w podobny do poprzedniego sposób równania dla m -tej półki od dołu

$$\frac{i'_{m+1} - I_W}{x'_{m+1} - x'_W} = \frac{\left[i'_{m+1} + \frac{(E - z_D)}{V_m} D e_{m+1} \right] - (i'' + z_m r)}{x'_{m+1} - y'_m} \quad [4-244]$$

Linia entalpii pary trójskładnikowej $(i'' + z_m r)$ jest wspólna dla dolnej i górnej części, natomiast linie entalpii cieczy są różne. Dla dolnej kolumny jest ona przesunięta o odcinek $(E - z_D) D e_{m+1} / V_m$ od linii i' . Procedura obliczeń jest analogiczna do poprzedniej i polega na wykorzystaniu obydwu wykresów, tj. tego samego nachylenia promienia PK oraz WZ dla odpowiedniego przekroju kolumny i prowadzenia rachunku „z półki na półkę”.

Na zakończenie należy też wspomnieć o pewnej modyfikacji tego typu procesu, a mianowicie gdy stosuje się czynnik ekstrahujący o dużej lotności. Wówczas w procesie tym, zwanym destylacją azeotropową (rys. 4-65),

wprowadza się czynnik u dołu kolumny (zostawiając kilka półek nad kołtłem dla usuwania go w pełni z cieczy wyczerpanej). Do kolumny drugiej wprowadza się destylat z kolumny pierwszej. Destylat z drugiej kolumny

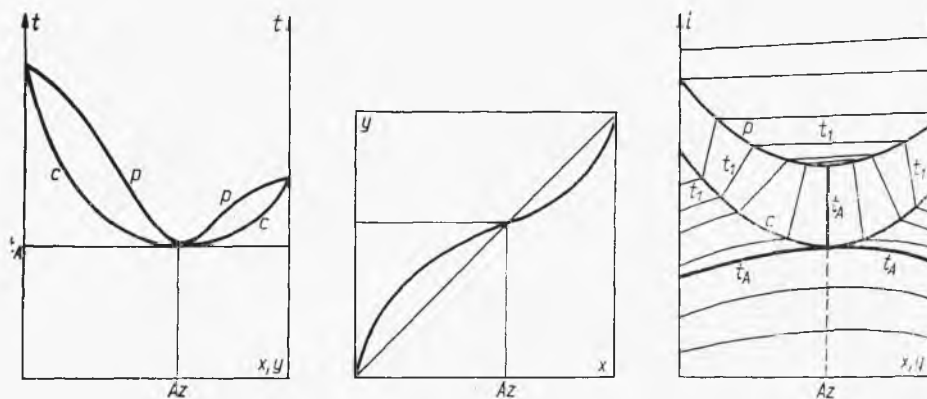


Rys. 4-65. Schemat destylacji zeotropowej

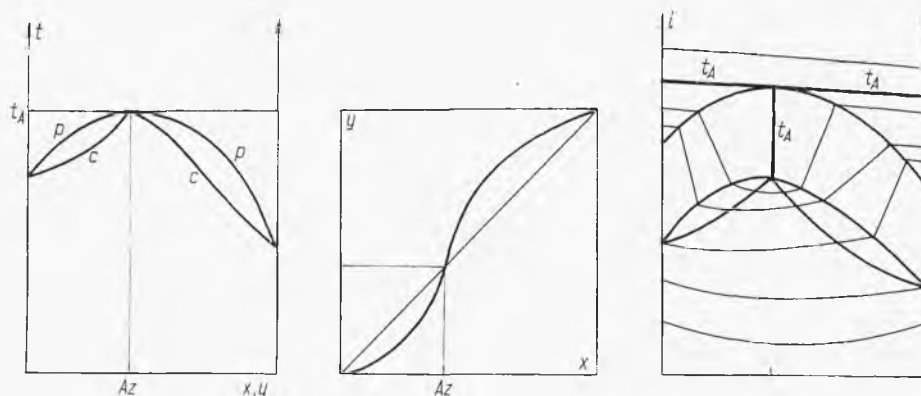
jest czynnikiem ekstrahującym zawracany do obiegu. Produktami są zatem ciecze wyczerpane z obu kolumn. Obliczanie procesu jest analogiczne jak dla destylacji ekstrakcyjnej.

4.2.5. Destylacja azeotropowa

W przypadku występowania azeotropii wykresy równowagi (fazowy, xy oraz entalpowy) mają charakter przedstawiony na rys. 4-66 (azeotrop dodatni) lub też na rys. 4-67 (azeotrop ujemny). Krzywe wykazują ekstrema (minimum lub maksimum) odpowiadające składowi roztworu azeotropowego (identyczność składu pary i cieczy). Charakterystyczne jest, że przy



Rys. 4-66. Wykresy dla roztworu z azeotropem dodatnim



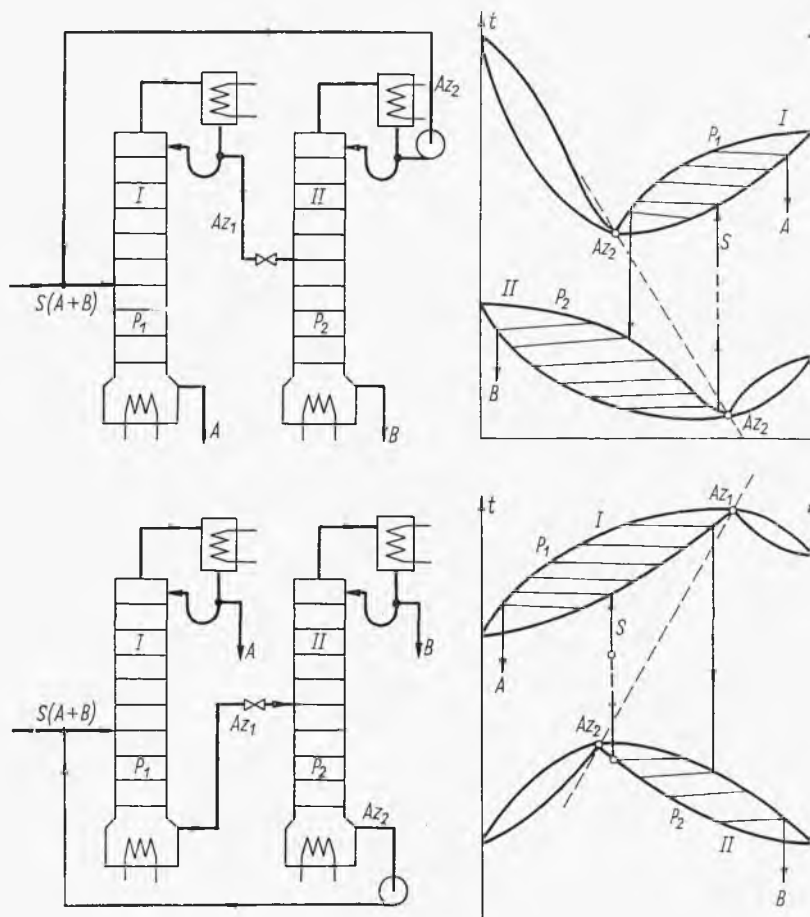
Rys. 4-67. Wykresy dla roztworu z azeotropem ujemnym

przejściu przez skład azeotropu zmienia się lotność składników. W punkcie azeotropowym lotność ta jest równa jedności (przecięcie z dwusieczną na wykresie x, y). Jeżeli jeden składnik „na lewo” od azeotropu jest bardziej lotny, wówczas „na prawo” wykazuje lotność mniejszą. Fakt występowania azeotropu ogranicza możliwości zwykłej destylacji do zakresu stężeń albo po jednej, albo po drugiej stronie azeotropu. Inaczej, produktami zwykłej destylacji będzie jeden ze składników oraz azeotrop. Nie jest możliwe rozdzielenie na tej drodze roztworu na dwa dowolne czyste składniki.

Dość istotny jest fakt, że skład azeotropu jest zależny od ciśnienia (rys. 4-68). Zjawisko to można wykorzystać dla uzyskania zupełnego rozdziału roztworu, którego składniki tworzą azeotrop. Proces prowadzi się w układzie złożonym z dwu kolumn, z których każda pracuje pod innym ciśnieniem. W wyniku rozdziału w kolumnie I (pracującej pod wyższym ciśnieniem) cieczą wyczerpaną jest niemal czysty jeden składnik, destylat zaś jest zbliżony do azeotropu. Azeotropem tym zasila się drugą kolumnę II pracującą pod niższym ciśnieniem. Z kolumny tej odpływa ciecz wyczerpana w postaci niemal czystego drugiego składnika, destylatem zaś jest drugi azeotrop (niskociśnieniowy) o składzie bliskim surówce zatężonej poprzednio na zasadzie zwykłej destylacji do składu niemal równego azeotropowi niskociśnieniowemu. Stąd może on być zawrócony do kolumny I. Schemat ten jest aktualny dla roztworu z azeotropem dodatnim (a). W przypadku występowania azeotropu ujemnego (b) produktami będą destylaty, ciecz wyczerpana z kolumny I (azeotrop wysokociśnieniowy) zasila kolumnę II, a ciecz wyczerpana z tej kolumny (azeotrop niskociśnieniowy) jest zawracana do kolumny I. Metodyka obliczania każdej z kolumn jest taka sama jak dla destylacji zwykłej.

Niekiedy zdarza się, że pod odpowiednim ciśnieniem azeotrop zanika, a wówczas można prowadzić proces rozdziału pod tym ciśnieniem w jednej kolumnie.

Inną własnością roztworów składników tworzących azeotropy dodatnie, która może być wykorzystana dla koncepcji uzyskania pełnego rozdziału, jest obserwowane w niektórych przypadkach przechodzenie w niższych temperaturach w układ z ograniczoną rozpuszczalnością (przejście

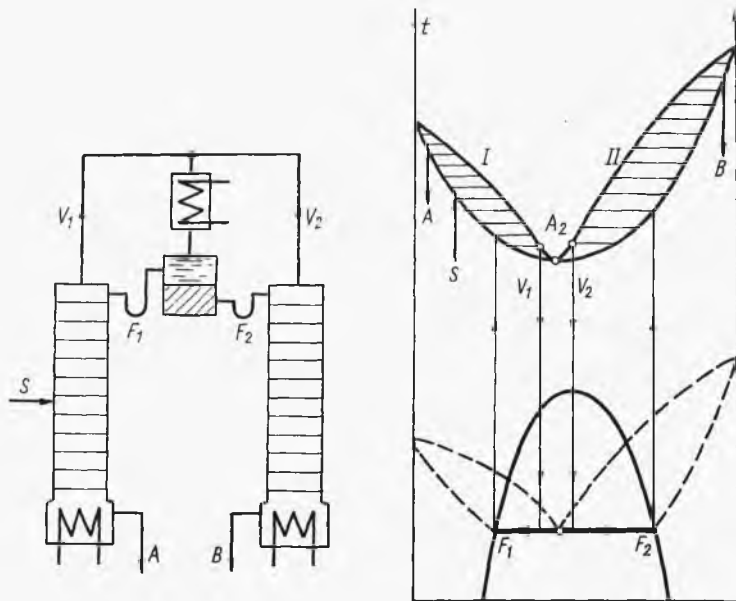


Rys. 4-68. Schemat destylacji azeotropowej dwuciśnieniowej

azeotropu w pseudoazeotrop). Jak wskazano na rys. 4-69, w pierwszej kolumnie surowka zostaje rozdestylowana na jeden składnik czysty A (ciecz wyczerpana) i destylat V_1 o składzie zbliżonym do azeotropu. Destylat ten ulega kondensacji i ochłodzeniu. W zbiorniku następuje rozwarstwienie na dwie fazy ciekłe. Faza F_1 o większej zawartości A zasila najwyższą półkę kolumny I, faza F_2 uboższa w A , o zawartości składnika B większej od azeotropu (przeskoczenie azeotropu), zostaje rozfrakcjonowana w drugiej kolumnie na składnik B (ciecz wyczerpana) i destylat V_2 o składzie też zbliżonym do azeotropu. Destylat ten po schłodzeniu łączy się z destylatem kolumny I w zbiorniku rozdzielczym.

Obliczenie kolumny I sprowadza się do poprzednio rozpatrywanego problemu kolumny bez deflegmatora, zasilanej dwiema surówkami właściwą S oraz zimną F_1 wprowadzoną na najwyższą półkę. Obliczenie kolumny II to problem kolumny bez deflegmatora zasilanej zimną surówką F_2 na najwyższej półce.

Nie każdy jednak roztwór składników tworzących azeotrop przechodzi przy ochłodzeniu w układ z ograniczoną rozpuszczalnością. Wcześniej



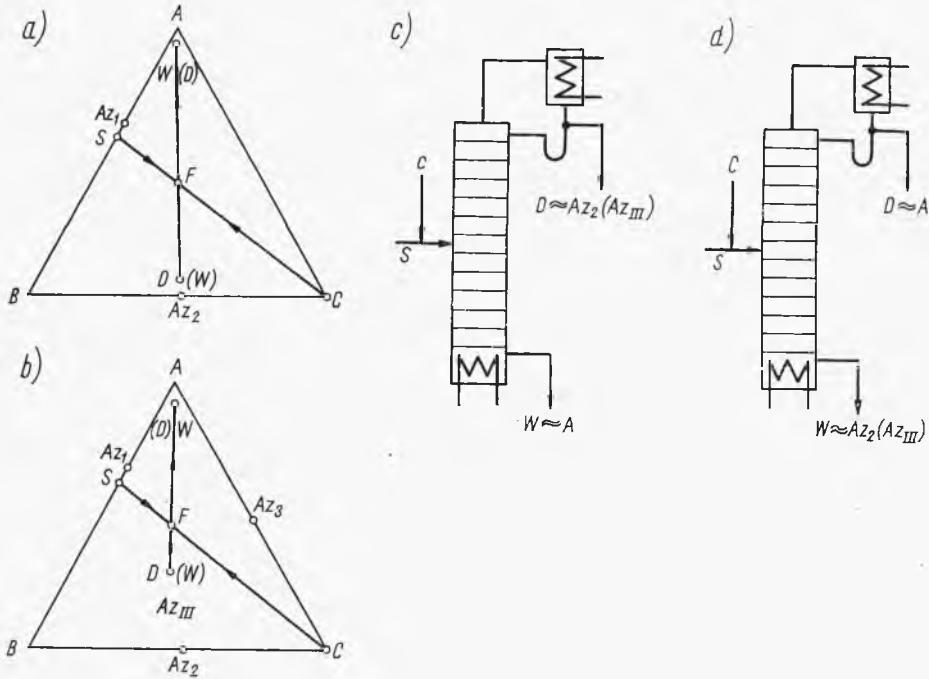
Rys. 4-69. Destylacja azeotropowa dwuskładnikowa

bowiem może wystąpić zjawisko krzepnięcia. W tym przypadku stosuje się dodatek trzeciego składnika C , który tworzy z jednym ze składników surówki (np. B) azeotrop Az_2 (rys. 4-70), zwany pomocniczym. W przypadku azeotropii dodatniej azeotrop pomocniczy musi być najbardziej lotny w tym układzie, dla ujemnej, odwrotnie, musi być najmniej lotny. Bilans materiałowy przedstawia równanie ilości faz

$$S + C = F = D + W \quad [4-245]$$

Skład surówki jest na ogół zbliżony do azeotrupu Az_1 . Jak wyjaśniono w punkcie 4.2.1, na wykresie trójkątnym można stosować regułę dźwigni i regułę linii prostej. Położenie punktu bilansowego F na prostej SC wynika z ilości surówki S i ilości czynnika azeotropującego C . Destylat D ma skład zbliżony do azeotrupu pomocniczego Az_2 , ciecz wyczerpana zaś jest niemal czystym składnikiem A (przy azeotropii dodatniej — rys. 4-70c). Przy azeotropii ujemnej będzie odwrotnie (rys. 4-70d). Reguła dźwigni pozwoli ustalić też ilość destylatu i cieczy wyczerpanej.

Może się zdarzyć, że czynnik C tworzy też azeotrop Az_2 z drugim składnikiem surówki A , a także azeotrop potrójny Az_{III} (rys. 4-70b). Jeżeli wszystkie te azeotropy są dodatnie (lub ujemne), wtedy azeotrop potrójny będzie najbardziej lotny (lub przy azeotropii ujemnej najmniej lotny)



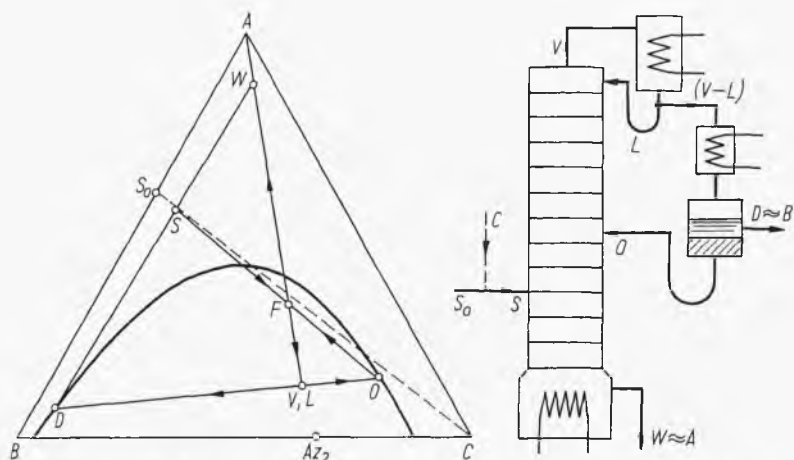
Rys. 4-70. Bilanse destylacji azeotropowej homogenicznej

w całym układzie. Wówczas rozkład modyfikuje się o tyle, że jedna z frakcji (destylat przy azeotropii dodatniej) będzie miała skład zbliżony do azeotrupu potrójnego, a drugą frakcją będzie jeden ze składników surówki. Zależnie od położenia punktu bilansowego F' względem punktu oznaczającego azeotrop potrójny Az_{III} tym drugim produktem będzie składnik A lub B .

W metodach tych osiąga się wyodrębnienie jednego (cennego) składnika surówki, np. A , w postaci czystej. Pozostały produkt o składzie zbliżonym do azeotrupu pomocniczego wymaga dalszego rozdzielania w celu regeneracji czynnika C . Może to być dokonane przy pomocy innej metody destylacji azeotropowej (np. przez proces ekspansyjny lub dwuciśnieniowy). Obliczanie liczby półek w każdej z kolumn stanowi typowy problem rektyfikacji wieloskładnikowej, która będzie omówiona odrębnie.

Uzyskanie pełnego rozdzielania surówki na produkty A i B , a więc też otrzymanie niemal czystego składnika B w jednym procesie będzie możliwe wówczas, gdy po skropleniu i ochłodzeniu destylatu wystąpi ograniczona rozpuszczalność czynnika azeotropującego z tym składnikiem B .

W przypadku małej rozpuszczalności B w jednej z faz ciekłych (po rozwarstwieniu) faza ta może być traktowana wprost jako destylat, a stąd proces można prowadzić w jednej kolumnie (rys. 4-71). Surówka S_0 po dodaniu małej ilości czynnika C (dla pokrycia jego ubytków) i stąd osiągnięciu stanu S zostaje doprowadzona do kolumny. Cieczą wyczerpaną jest nie-



Rys. 4-71. Bilanse destylacji azeotropowej z rozwarstwianiem

mal czysty składnik A . Kondensat z deflegmatora w ilości $V-L$ (gdzie V — opary z kolumny, a L — odciek zawracany do kolumny) po dochłodzeniu zostaje rozwarstwiony na destylat D i fazę O zawróconą do kolumny. Dla układu tego można napisać szereg równań bilansowych, a mianowicie: dla uzupełnienia surówki

$$S_0 + C = S \quad [4-246]$$

dla bilansu całego układu

$$S = D + W \quad [4-247]$$

dla kolumny bez separatora

$$S + (V - L) = D + W \quad [4-248]$$

dla separatora

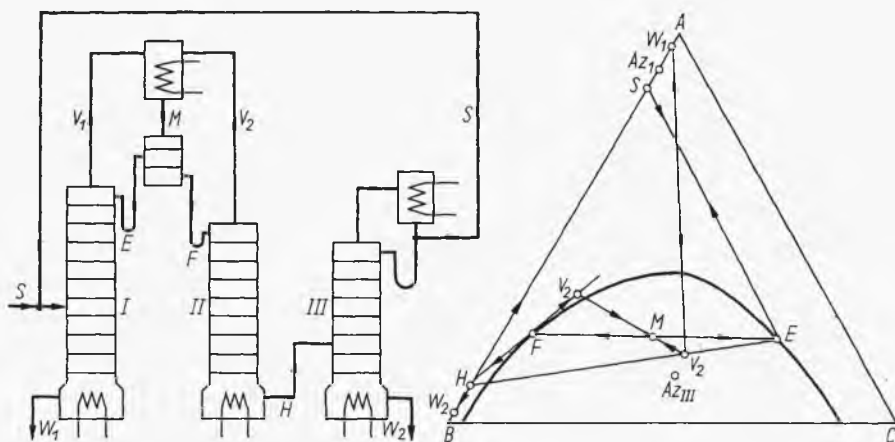
$$(V - L) = D + O \quad [4-249]$$

Układ tych równań można rozwiązać graficznie na wykresie trójkątnym, na którym jest też podana krzywa graniczna równowagi: ciecz-ciecz dla temperatury uzyskanej po chłodnicy, wraz z odpowiadającą tej temperaturze cięciwą równowagi DO dla destylatu o wymaganej czystości (w pobliżu punktu B). Skład cieczy wyczerpanej W jest też zbliżony do czystego składnika A . Stosując regułę linii prostej do równań [4-246] i [4-247], na przecięciu linii (S_0, C) oraz (D, W) możemy znaleźć punkt S odpowiadający surówce wprowadzonej do kolumny. Stąd też z reguły dźwigni znajdziemy

zapotrzebowanie świeżego czynnika azeotropującego C oraz ilość produktów D i W .

Skład oparów z kolumny V (a stąd odcieku L i kondensatu $V-L$) jest obrany jako bliski lotnemu azeotropowi pomocniczemu Az_2 . Jednak na zasadzie równania [4-249] punkt odpowiadający fazom (V, L) musi też leżeć na cięciwie DO . Wobec ustabilizowania w ten sposób wszystkich punktów kreśliśmy linię SO i $A(VL)$, a stąd na zasadzie równań [4-248] i [4-249] można znaleźć ilości faz O oraz ($V-L$). Rozdział na L i V zależy już od powrotu w deflegmatorze. Również od powrotu zależna będzie liczba pól, której określenie na zasadzie znanych ilości faz i ich składów stanowi odrębny problem rektyfikacji wieloskładnikowej.

Jeżeli skład jednej z faz rozdzielacza różni się znacznie od czystego składnika B , a więc ma miejsce dość znaczna rozpuszczalność składników A i C w tej fazie, wówczas proces wymaga stosowania kilku kolumn (rys. 4-72). Przykładem może być proces odwodnienia spirytusu etylowego przy



Rys. 4-72. Schemat destylacji hetero-azeotropowej (odwadnianie spirytusu: A — etanol, B — woda, C — benzen)

użyciu benzenu jako czynnika azeotropującego. W układzie tym występują 3 azeotropy dwuskładnikowe: A, B (etanól, woda), A, C (etanól, benzen), B, C (pseudoazeotrop woda-benzen) oraz azeotrop potrójny Az_{III} . Do kolumny pierwszej dopływa dwuskładnikowa surówka S o składzie zbliżonym do azeotrupu podwójnego Az_1 oraz frakcja bogata w benzen E z rozdzielacza, odpływają zaś ciecz wyczerpana W_1 będąca niemal czystym składnikiem A (etanól bezwodny) oraz opary V_1 o składzie zbliżonym do azeotrupu potrójnego Az_{III} , stanowiącego najbardziej lotny składnik w tym układzie. Uzyskana po rozdzielaczu warstwa druga F zostaje rozdestylowana w kolumnie drugiej dla regeneracji resztek benzenu. Cieczą wyczerpaną jest dwuskładnikowy roztwór etanolu i wody H . Natomiast opary z tej kolumny V_2 łączą się w skraplaczu z oparami V_1 , dając mieszaninę M , która po skropleniu

i ochłodzeniu rozdziela się na dwie warstwy F i E . W celu odzyskania resztek A (etanolu) z roztworu dwuskładnikowego H zostaje on rozdestylowany w kolumnie trzeciej na ciecz wyczerpaną W_2 , będącą niemal czystym składnikiem B (wodą), oraz destylat o tym samym składzie co surówka S . Stąd zostaje on zawrócony do kolumny pierwszej. W ostatecznym wyniku uzyskuje się rozdział surówki na czyste składniki A i B , a czynnik azeotropujący C pozostaje w obiegu.

Proces ten można opisać szeregiem równań bilansowych:
dla pionowej kolumny

$$S + E = W_1 + V_1 \quad [4-250]$$

dla skraplacza (chłodnicy)

$$V_1 + V_2 = M \quad [4-251]$$

dla rozdzielacza faz ciekłych

$$M = E + F \quad [4-252]$$

dla kolumny drugiej oddzielnie

$$E = V_2 + H \quad [4-253]$$

dla kolumny drugiej łącznie z chłodnicą i rozdzielaczem

$$V_1 = E + H \quad [4-254]$$

dla kolumny trzeciej

$$H = W_2 + S \quad [4-255]$$

dla całego procesu

$$S = W_2 + W_1 \quad [4-256]$$

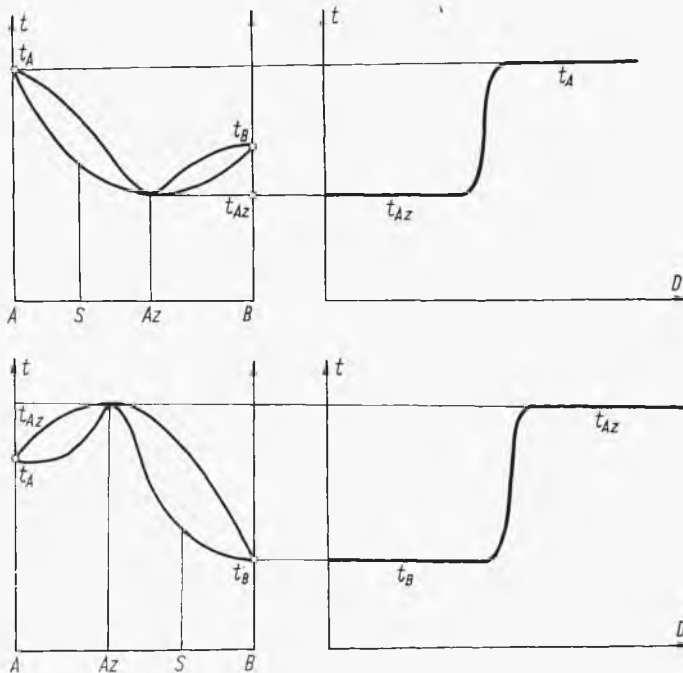
Układ tych równań możemy rozwiązywać na wykresie trójkątnym, jeżeli znamy krzywą graniczną (dla temperatury po chłodzeniu), wraz z cięciwami równowagi ciecz-ciecz, a także składy azeotropów Az_I i Az_{III} . Zakłada się z góry składy faz: W_1 (bliski A), W_2 (bliski B), V_1 (bliski azeotropu Az_{III}), oraz skład surówki S (bliski azeotropu Az_I). Opierając się na regule linii prostej oraz na regule dźwigni, znając ilość surówki S z równania [4-256] znajdziemy ilości produktów W_1 oraz W_2 . Stopień wzmocnienia w kolumnie II, a stąd i położenie punktu H można ustalić w zasadzie dowolnie (od tego będzie zależeć liczba pól w kolumnie II). Ze znajomości położenia punktów W_2 , H , S na zasadzie równania [4-255] i wymienionych reguł wynika ilość fazy H . Reguła linii prostej i równanie [4-254] pozwalają ustabilizować położenie punktu E na przecięciu krzywej granicznej z prostą HV_1 . Stąd z reguły dźwigni znajdziemy ilość fazy V_1 , a następnie i fazy E . Znajomość położenia punktu E umożliwia wybranie cięciwy równowagi EF . Położenie punktu V_2 na prostej HF jest ustalone swobodnie. Stąd wynika ilość fazy F oraz V_2 , a więc pełny bilans.

Pewne swobodne założenia w tych obliczeniach (V_1 , V_2) muszą być sprawdzone. Konieczne jest stwierdzenie, czy wyniki z tego bilansu sto-

sunki cieczy do pary E/V_1 oraz F/V_2 dla każdej z kolumn są mniejsze od wartości granicznych otrzymanych z odpowiednich metod obliczenia pólek w kolumnach wieloskładnikowych. Obliczenie liczby pólek w każdej z kolumn stanowi odrębny problem tych metod. Kolumna pierwsza jest kolumną bez skraplacza do destylacji trójskładnikowej, zasilaną dwiema surówkami S i E . Kolumna druga jest kolumną bez skraplacza do destylacji trójskładnikowej, zasilaną jedną surówką F . Natomiast kolumna trzecia stanowi zwykłą kolumnę do destylacji dwuskładnikowej z deflegmatorem. Obliczenie liczby półek w kolumnie pierwszej i drugiej stanowi problem szczególnie metod określania liczby pólek w destylacji wieloskładnikowej.

4.2.6. Destylacja azeotropowa okresowa

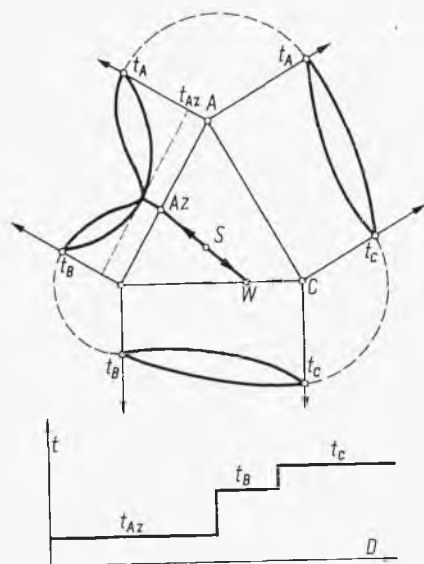
Podczas destylacji okresowej roztworu dwuskładnikowego w kolumnie o dużej liczbie pólki i wysokim powrocie w przypadku azeotropii dodatniej destyluje naprzód niemal czysty azeotrop w temperaturze t_{Az} , a następnie po jego wyczerpaniu z kotła po krótkim okresie przejściowym destyluje



Rys. 4-73. Przebieg destylacji okresowej roztworu dwuskładnikowego z azeotropem

niemal czysty pozostały składnik, czemu towarzyszy skok temperatury (rys. 4-73). W przypadku azeotropii ujemnej początkowo destyluje jeden ze składników, a następnie azeotrop w odpowiednio wyższej temperaturze. Proces ma charakter analogiczny do zwykłej destylacji okresowej.

Natomiast w przypadku roztworu trójskładnikowego z azeotropem (rys. 4-74) podczas destylacji w silnej kolumnie (duża liczba pól i duży powrót) otrzymamy większą liczbę faz. W przypadku azeotropii dodatniej z surówki destyluje naprzód ten azeotrop w temperaturze t_{Az} , a po jego



Rys. 4-74. Przebieg destylacji okresowej roztworu trójskładnikowego z azeotropem

wyczerpaniu — jak wskazuje reguła linii prostej — pozostaje w kotle roztwór W złożony ze składników B i C

$$S = Az + W \quad [4-257]$$

Z reguły linii prostej oraz reguły dźwigni możemy znaleźć ilość azeotropu w danej ilości surówki, a stąd ilość cieczy W .

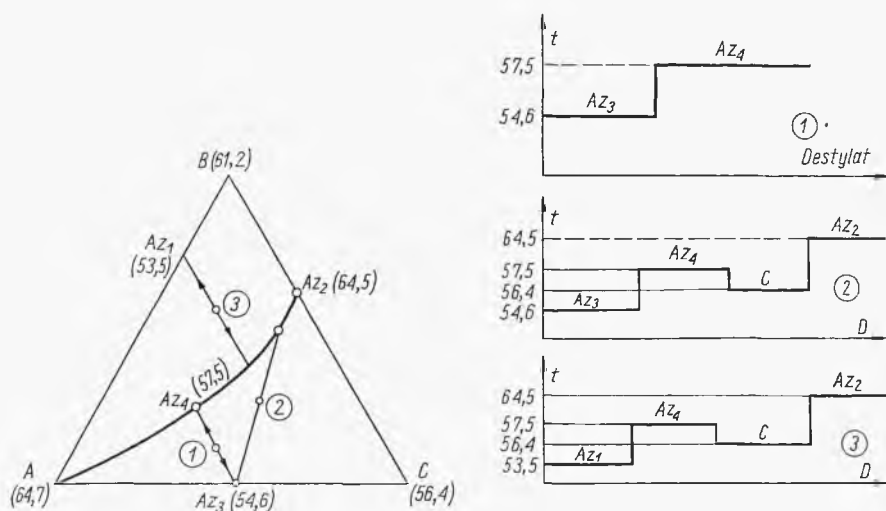
Teraz analogiczne równanie można ułożyć dla drugiego etapu

$$W = B + C \quad [4-258]$$

Przy innym odpowiednim doborze surówki w drugim etapie miałby miejsce rozkład na składniki A i C . Naprzód destyluje bardziej lotny z tych składników, np. B w temperaturze t_B , a potem w najwyższej temperaturze t_C składnik C . Ilości tych frakcji (składników B , C) można określić z reguły dźwigni ze znanego składu frakcji W .

W przypadku występowania azeotropu potrójnego Az_4 (rys. 4-75) oraz kilku (np. trzech) azeotropów podwójnych Az_1 , Az_2 , Az_3 sytuacja jest bardziej złożona. Może występować linia (B, Az_4, Az_2) dając ekstrema „siodłowej” powierzchni izobary. Podane są też temperatury wrzenia składników i azeotropów (np. dla układu metanol $64,7^\circ\text{C}$, aceton $56,4^\circ\text{C}$, chloroform $61,2^\circ\text{C}$). Przy doborze surówki $\textcircled{1}$ — na linii Az_3 , Az_4 — początkowo desty-

luje azeotrop podwójny Az_3 ($54,6^\circ$), a następnie potrójny Az_4 . Natomiast jeżeli skład surówki jest ②, wówczas początkowo destyluje azeotrop podwójny Az_3 ($54,6^\circ\text{C}$), następnie po jego wyczerpaniu otrzymamy ciecz stopniowo dającą potem destylat — azeotrop Az_4 ($57,5^\circ\text{C}$). Powstała ciecz wyczerpana daje następnie jako destylat składnik C (aceton $56,4^\circ\text{C}$) — a więc tempera-



Rys. 4-75. Przebieg okresowy destylacji roztworu z potrójnym azeotropem

tura destylacji obniży się. Po wyczerpaniu tego składnika C acetonu, destyluje azeotrop podwójny Az_2 ($64,5^\circ\text{C}$). Podobnie złożony przebieg będzie mieć destylacja roztworu surowego ③.

4.3. Absorpcja stopniowana

4.3.1. Wykresy robocze dla absorpcji

W celu udogodnienia bilansów materiałowych wyraża się zawartość składnika absorbowanego w cieczy w postaci X kg składnika absorbowanego na 1 kg rozpuszczalnika. Także można wykazać, że

$$X = \frac{xM}{(1-x)M_0} \quad [4-259]$$

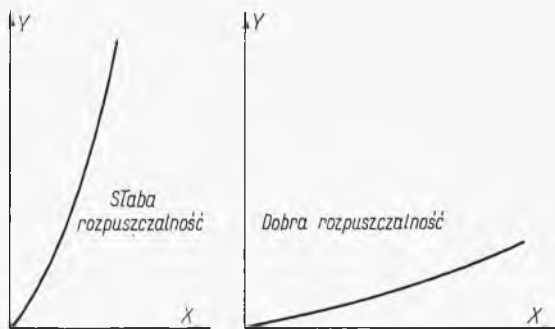
gdzie x — ułamek molowy składnika w cieczy, a M i M_0 — masy cząsteczkowe składnika absorbowanego i rozpuszczalnika.

Jeżeli, jak to zwykle bywa, w fazie gazowej występuje również gaz obojętny (nieabsorbowany), wówczas najdogodniej dla bilansowania jest przedstawić skład gazu jako Y kg składnika absorbowanego na 1 kg gazu obojętnego. Ponieważ stosunek ciśnienia składnika absorbowanego p do ciśnienia cząstkowego gazu obojętnego ($P-p$), gdzie P — ciśnienie całko-

wite, jest równy stosunkowi liczby moli, więc uwzględniając masy cząsteczkowe M oraz M_B — gazu obojętnego, mamy

$$Y = \frac{p}{P-p} \frac{M}{M_B} \quad [4-260]$$

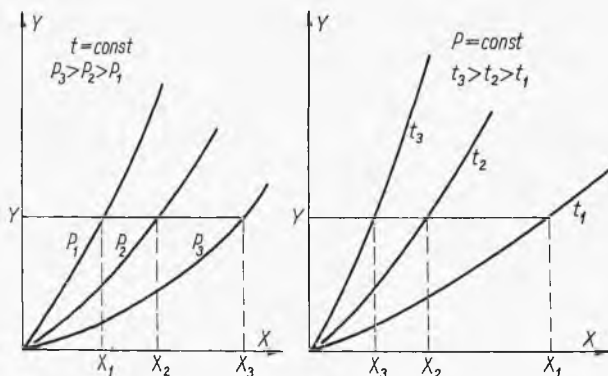
Opierając się na danych doświadczalnych rozpuszczalności składnika absorbowanego albo też posługując się metodami termodynamicznymi, dla danego ciśnienia ogólnego P można przedstawić izotermę równowagi w układzie (X, Y) — rys. 4-76. Nachylenie tego typu krzywej jest miarą



Rys. 4-76. Równowaga absorpcyjna

stopnia rozpuszczalności. W przypadku słabej rozpuszczalności otrzymuje się linię bardzo stromą, przy dobrej zaś linia ma przebieg dość płaski.

Przebieg tego typu krzywych zależy od ciśnienia. Ciśnienie cząstkowe składnika absorbowanego p nad roztworem o ułamku molowym tego składnika x zależy wprawdzie tylko od temperatury, jednakże ciśnienie występuje w definicji Y [4-260], a stąd odbija się na przebiegu krzywej równowagi w układzie (X, Y) . Jak wskazano na rys. 4-77, w stałej temperaturze ze wzrostem ciśnienia ($P_1 < P_2 < P_3$) krzywe mają coraz mniejsze nachylenie, a więc rośnie rozpuszczalność. Dla mieszaniny gazowej o określonym



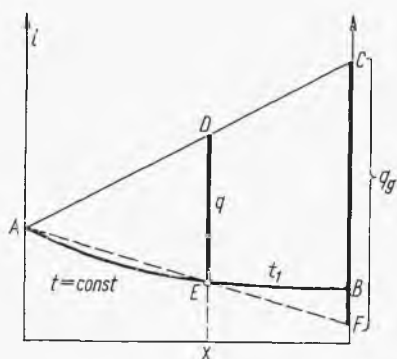
Rys. 4-77. Wpływ ciśnienia i temperatury na równowagę absorpcyjną

składzie Y wzrost ciśnienia oznacza możliwości otrzymania roztworów bardziej stężonych.

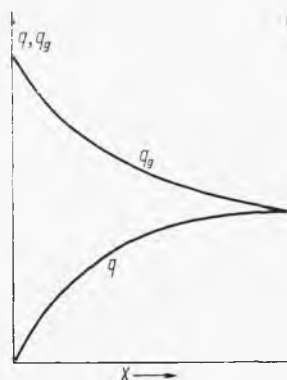
Ponieważ ze wzrostem temperatury (przy stałym ciśnieniu) rośnie równowagowe ciśnienie cząstkowe p nad roztworem o danym składzie, stąd wynika, że im wyższa jest temperatura, tym bardziej stroma będzie krzywa równowagi w układzie (X, Y) , jak to wskazano na rys. 4-77. Oznacza to, że zachowanie możliwie niskiej temperatury w procesie absorpcji umożliwia otrzymywanie roztworów stężonych.

Procesowi absorpcji towarzyszą efekty cieplne, składnik absorbowany przechodzi bowiem ze stanu gazowego w stan ciekły. Stąd efekty te są rzędu ciepła kondensacji, a więc również zwykle zachodzi wydzielanie ciepła z układu podczas procesu izotermicznego.

Efekty te można określić przy pomocy wykresu entalpowego (rys. 4-78). Krzywa AB oznacza izotermę cieczy (roztwór) w temperaturze układu t_1 .



Rys. 4-78. Efekty cieplne absorpcji



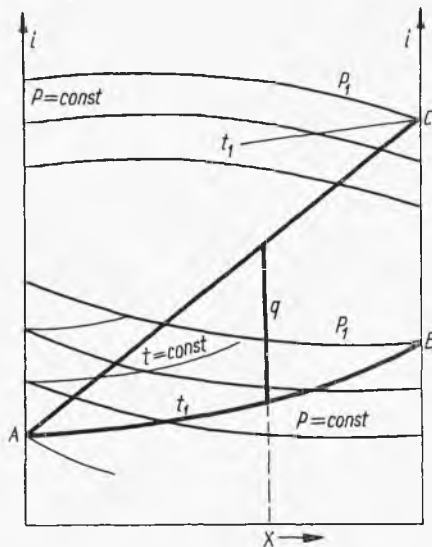
Rys. 4-79. Różne sposoby wyrażania ciepła absorpcji

Punkt C oznacza entalpię gazowego składnika absorbowanego w tej samej temperaturze. Stąd przy zmieszaniu rozpuszczalnika o temperaturze t_1 (punkt A) ze składnikiem absorbowanym (punkt C), według reguły linii prostej AC — przy powstawaniu roztworu o składzie wyrażonym ułamkiem molowym x , entalpia po absorpcji adiabaticznej wyraża się punktem B . Aby otrzymać roztwór o temperaturze t_1 należy osiągnąć stan E , czyli odebrać ciepło q — wyrażone odcinkiem DE . To ciepło absorpcji odnosi się do 1 mol (lub kg) otrzymanego roztworu.

Według poznanych reguł wykresu entalpowego ciepło absorpcji na 1 mol q_g (lub kg składnika absorbowanego) wyraża się odcinkiem CF otrzymanym z linii prostej AEF . Zależnie od składu roztworu x otrzymamy różne wartości q_g . Stąd można przedstawić wykres zależności obu tych ciepł od składu. Widoczne jest, że ciepło q_g jest największe dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego (rys. 4-79). Dysponując szeregiem izoterm roztworu

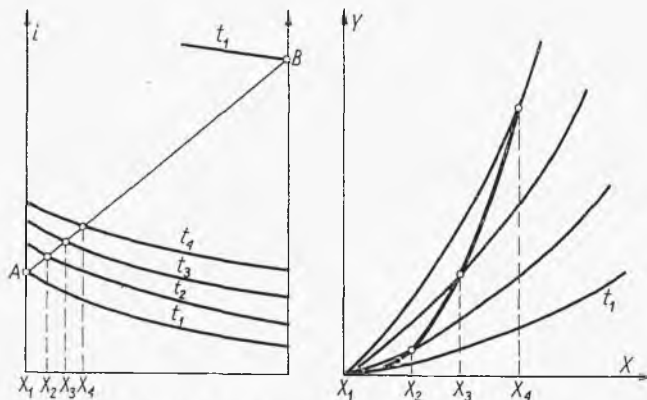
i entalpii składnika można stąd znaleźć ciepło dla różnych temperatur procesu.

Niekiedy dysponujemy wykresem entalpowym (destylacyjnym), np. dla układu H_2O-NH_3 . Możemy z niego też odczytać ciepło absorpcji (rys. 4-80). Dany jest przebieg izobar i izoterm dla cieczy oraz przebieg izobar dla gazu. Odczytujemy wprost entalpię rozpuszczalnika w tempera-



Rys. 4-80. Ciepło absorpcji z wykresu destylacyjnego

turze t_1 (punkt A). Aby określić entalpię składnika absorbowanego gazowego w tej samej temperaturze, odczytujemy izobare P_1 , odpowiadającą prężności pary ciekłego składnika (w tej temperaturze), a więc przechodzącą przez punkt B, na izotermie t_1 (przy $x = 1$). Stąd znajdujemy stan C odpowiadający entalpii pary nasyconej składnika absorbowanego w temperaturze t_1 . W aktualnym procesie składnik ten może mieć ciśnienie niższe od



Rys. 4-81. Adiabata równowagi absorpcyjnej

prężności pary nasyconej, ale wpływ tej zmiany ciśnienia na entalpię gazu można zwykle pominąć. Stąd odczytamy ciepło absorpcji w temperaturze t_1 jako odległość między prostą mieszania AC i izotermą AB dla składu x .

Dysponując wykresem entalpowym można obliczyć również przebieg procesu absorpcji adiabatycznej. W tym przypadku rozchodzi się głównie o zależność temperatury otrzymanego roztworu od jego stężenia. Temperatury te odczytujemy wprost z przecięcia linii prostej mieszania AB z odpowiednimi izotermami (rys. 4-81). Odczytaną zależność między temperaturą a składem otrzymanego roztworu, można przenieść na wykres izoterm, otrzymując „adiabatę równowagi absorpcyjnej” w układzie (X, Y) .

Tak otrzymana krzywa jest słuszna w założeniu, że całkowite ciepło absorpcji powstaje w fazie ciekłej, a więc że znikoma jest lotność rozpuszczalnika, mimo podwyższenia temperatury, oraz że gaz obojętny nie pobiera ciepła z gorącego roztworu (znikoma konwekcja).

4.3.2. Bilans absorpcji

Przez kolumnę absorpcyjną przepływa gaz obojętny z natężeniem masy G , a z góry spływa rozpuszczalnik z natężeniem L . Zawartość składnika absorpcyjnego w gazie wlotowym wyrażamy jako Y_1 kg na 1 kg gazu obojętnego. W gazie zaś odlotowym jest Y_0 kg/kg. Analogicznie w cieczy wlotowej zawartość tego składnika wynosi X_0 kg/kg rozpuszczalnika (przy czystym rozpuszczalniku $X_0 = 0$, w roztworze zaś odlotowym jest X_1). W dowolnym przekroju kolumny składy faz wynoszą X i Y (rys. 4-82).

Bilans składnika absorbowanego dla całego aparatu przedstawia równanie

$$LX_0 + GY_1 = LX_1 + GY_0 \quad [4-261]$$

Analogicznie dla odcinka kolumny otrzymamy

$$L(X - X_0) = G(Y - Y_0) \quad [4-262]$$

Stąd otrzymamy równanie zależności między składem jednej i drugiej fazy w dowolnym przekroju aparatu

$$Y = \frac{L}{G} (X - X_0) + Y_0 \quad [4-263]$$

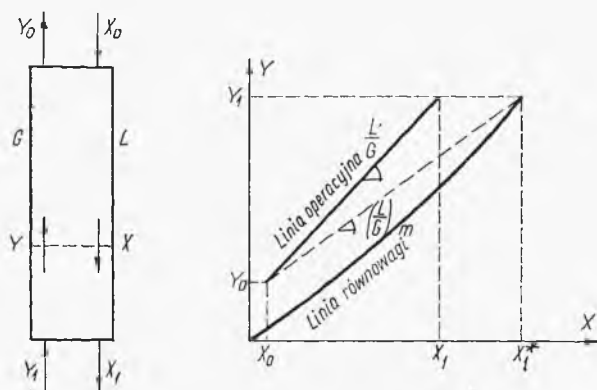
Odpowiada temu na wykresie linia prosta o nachyleniu równym (L/G) . Ten stosunek cieczy do gazu odgrywa podobną rolę jak powrót w rektyfikacji. Nie może on też być dowolnie mały, ale — jak widać (rys. 4-82) — osiąga on wartość minimalną (przy danym X_0, Y_0, Y_1) wówczas, gdy górny koniec linii operacyjnej przetnie linię równowagi absorpcyjnej przy $Y = Y_1$.

Oznacza to stan graniczny osiągnięcia równowagi w dolnej części kolumny. Widoczne jest, że to minimum $(L/G)_m$ wynosi

$$\left(\frac{L}{G}\right)_m = \frac{X_1 - X_0}{X_1^* - X_0} \quad [4-264]$$

gdzie X_1^* — oznacza roztwór będący w stanie równowagi z gazem wlotowym o składzie Y_1 .

Proces rzeczywisty wymaga zatem większych wartości L/G od tego minimum, gdyż — ogólnie biorąc — proces absorpcji może być prowadzony różnymi sposobami. Jeden z nich polega na zasadzie przeciwprądu stopniowanego w kolumnach półkowych o budowie podobnej do kolumny rektyfikacyjnej. Sposób ten, jak będzie później umotywowane, jest aktualny



Rys. 4-82. Absorpcja stopniowana — linia operacyjna

wówczas gdy główne opory podczas wędrówki składnika absorbowanego występują po stronie cieczy, co ma miejsce w przypadku słabej rozpuszczalności tego składnika. Na kolumnach półkowych pracujących na zasadzie barbotażu ciecz jest bowiem intensywnie mieszana przez przepływające przez nią pęcherzyki gazu.

4.3.3. Obliczanie liczby półek przy absorpcji

W przypadku absorpcji stopniowanej można też zdefiniować półkę teoretyczną. Fazy opuszczające ją osiągają stan równowagi. Stąd zależności między składami tych faz daje linia równowagi absorpcyjnej. Natomiast zależność między składami faz w przekrojach między półkami określa, jak wiemy, linia operacyjna. Tak więc schodki między linią operacyjną i linią równowagi wyznaczać będą kolejne półki teoretyczne (rys. 4-83).

Obliczenia liczby n stopni przeprowadza się zwykle dla kilku wartości L/G większych od $(L/G)_m$ i na zasadzie badania kosztów produkcyjnych i inwestycyjnych określa się optimum liczby półek.

W przypadku gdy linia równowagi w zakresie nas interesującym ma przebieg prostoliniowy, a więc da się przedstawić równaniem

$$Y = mX \quad [4-265]$$

można uniknąć metody graficznej.

Bilans materiałowy $(n+1)$ -szej półki przedstawia się następująco:

$$LX_m + GY_{n+2} = LX_{n+1} + GY_{n+1} \quad [4-266]$$

Uwzględniając zależność równowagową, otrzymamy stąd równanie

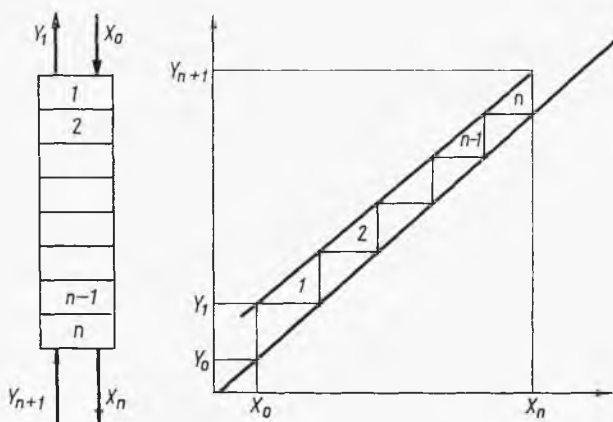
$$Y_{n+2} - \left(1 + \frac{L}{mG}\right) Y_{n+1} + \left(\frac{L}{mG}\right) Y_n = 0 \quad [4-267]$$

Oznaczając wyraz (L/mG) przez A (czynnik absorpcji), otrzymamy

$$Y_{n+2} - (1+A)Y_{n+1} + AY_n = 0 \quad [4-268]$$

Jest to równanie różnicowe liniowe II-go rzędu, które rozwiązuje się analogicznie do równań różniczkowych liniowych. Można wprowadzić pojęcie operatora E , definiowane w ten sposób

$$Y_{n+1} = EY_n \quad [4-269]$$



Rys. 4-83. Określenie liczby półek teoretycznych przy absorpcji

Stąd wynika analogiczny związek dla Y_{n+1} oraz Y_{n+2} , a dalej związek nie sąsiadujących ze sobą wartości Y

$$Y_{n+2} = E^2 Y_n \quad [4-270]$$

Uwzględniając tu wartości w równaniu różnicowym [4-268], stosownie do zasad rozwiązań operatorowych otrzymamy

$$[E^2 + (1+A)E + A] Y_n = 0 \quad [4-271]$$

Trójmian występujący w nawiasie kwadratowym może być przekształcony do postaci iloczynowej

$$(E-1)(E-A) Y_n = 0 \quad [4-272]$$

Stosownie do analogicznej postaci równań różniczkowych, można założyć rozwiązanie typu

$$Y_n = C_1 + C_2 A^n \quad [4-273]$$

Podstawiając wartości ($n = 0, Y_0$) oraz ($n = 1, Y_1$), można określić wartości stałych całkowania C_1 i C_2 . Po wstawieniu ich do ostatniego równania (zmodyfikowanego dla Y_{n+1}) i po przekształceniu otrzymamy tzw. równanie Kremsera

$$\frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1} - Y_0} = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} \quad [4-274]$$

W równaniu tym Y_{n+1} oznacza gaz wchodzący do aparatu, Y_1 gaz opuszczający aparat (rys. 4-83), a Y_0 — skład gazu, który byłby w równowadze z doprowadzonym rozpuszczalnikiem o składzie X_0 . Stąd też równanie można napisać w postaci

$$\psi \equiv \frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1} - mX_0} = \frac{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - \frac{L}{mG}}{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - 1} \quad [4-275]$$

Ułamek ψ oznacza stosunek zmiany składu gazu w kolumnie do zmiany granicznej (przy osiągnięciu równowagi w jednym końcu kolumny), a więc jest to „stopień absorpcji”.

Równanie to jest nieokreślone przy $A = 1$, czyli $m = L/G$, a więc w przypadku gdy linie równowagi i operacyjna są równoległe. Wówczas jednak według reguły Hospitala stosunek dwóch funkcji można zastąpić stosunkiem pochodnych tych funkcji.

Stąd otrzymuje się

$$\psi_{A=1} = \frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1} - mX_0} = \frac{n}{n+1} \quad [4-276]$$

Można też przekształcić podstawowe równanie [4-275] do postaci umożliwiającej obliczenie liczby stopni

$$n = \frac{\lg \frac{\psi - A}{\psi - 1}}{\lg A} - 1 \quad [4-277]$$

Najdogodniej jest jednak posługiwać się wykresem funkcji ψ (rys. 4-84). Przy określonym stopniu absorpcji znajdujemy z niego minimalną wartość L/G (z krzywej dla $n \rightarrow \infty$), a następnie odczytujemy szereg zależności między liczbą pólek i stosunkiem L/G .

Dyskusja równania [4-74] wykazuje, że gdy: $A < 0,5$ oraz $n > 8$, to stopień absorpcji zbliża się do czynnika A ($\psi \approx A$). Ponadto okazuje się, że gdy czynnik A wzrasta nieskończenie, to stopień absorpcji ψ dąży do jedności.

Przez przekształcenie algebraiczne równania [4-274] można otrzymać różnicę $(1 - \psi)$, czyli stosunek ilości niezaabsorbowanej (strat) do ogólnej ilości możliwej do zaabsorbowania

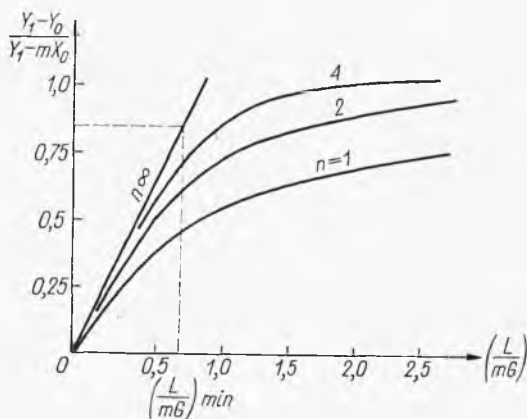
$$1 - \psi = \frac{Y_1 - Y_0}{Y_{n+1} - Y_0} = \frac{A - 1}{A^{n+1} - 1} \quad [4-278]$$

Na zasadzie stosowania powyższego równania dla stopnia n , $n-1$ po dalszych przekształceniach można otrzymać

$$\frac{Y_{n+1} - Y_n}{Y_n - Y_{n-1}} = A \quad [4-279]$$

a więc stosunek wzbogaceń na kolejnych stopniach jest stały i równy A .

Wobec dość znacznego ciepła absorpcji przy braku możliwości chłodzenia proces nie będzie izotermiczny. Jeżeli nie ma strat ciepła i rozpuszczal-



Rys. 4-84. Wykres zależności n od L/G dla absorpcji

nik jest mało lotny, wówczas proces możemy traktować jako adiabatyczny. W tym przypadku problem sprowadza się do wyznaczenia linii równowag (adiabaty), według zasad opisanych w punkcie 4.3.1; wyznaczanie zaś stopni (półek) na bazie tej linii równowagi i znanej linii operacyjnej (wynikłej tylko z bilansu) odbywa się w ten sam sposób jak dla absorpcji izotermicznej.

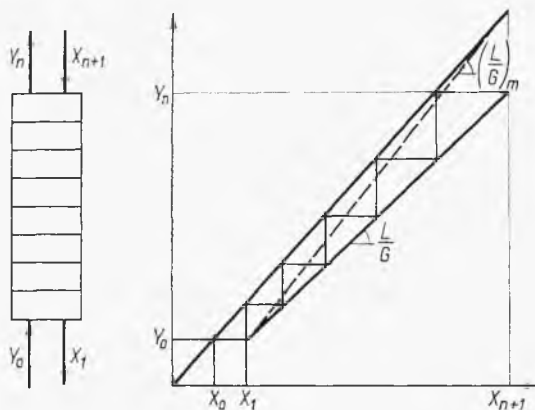
4.3.4. Desorpcja stopniowana

Celem tego procesu jest usunięcie składnika rozpuszczonego w cieczy za pomocą strumienia gazu obojętnego. Jest to więc rodzaj destylacji z tym gazem obojętnym. Z tego punktu widzenia proces destylacji z parą wodną stanowi szczególny przypadek desorpcji.

W zasadzie proces ten jest analogiczny do absorpcji, tylko że linia operacyjna jest tu położona pod linią równowagi. Zwykle też podany jest skład roztworu surowego X_{n+1} oraz skład roztworu odlotowego X_1 . Również znany jest skład gazu wlotowego Y_0 (najczęściej jest to gaz czysty, więc $Y_0 = 0$). A zatem, odwrotnie niż to ma miejsce przy absorpcji, w górnej części ko-

lumny fazy są bogate w składnik wymywany, a w części dolnej — ubogie (rys. 4-85).

Ponieważ linia operacyjna leży pod linią równowagi, stąd korzystna sytuacja odpowiadająca małej liczbie stopni (duże schodki) mieć będzie miejsce w przypadku stromego charakteru linii równowagi. Według poprzednich rozważań nad wykresami równowagi dla absorpcji oznacza to



Rys. 4-85. Określenie liczby stopni teoretycznych dla desorpcji

zalecenie wyższych temperatur procesu i niższych ciśnień. Tak więc warunki zalecane przy desorpcji są przeciwne niż przy absorpcji (gdzie zalecało się niską temperaturę i wysokie ciśnienie).

Metoda graficzna obliczania liczby stopni jest analogiczna jak dla absorpcji. Zależnie od stosunku L/G wynika skład gazu odlotowego Y_n . Występuje też graniczna maksymalna wartość L/G , przy której możliwe jest jeszcze uzyskanie żądanej zmiany składu cieczy. Graficzna konstrukcja liczby stopni sprowadza się tu też do wykreślenia schodków między linią równowagi.

Obliczanie analityczne liczby stopni opiera się też na równaniu Kremsera. Wobec tego, że fazą oddającą składnik jest faza ciekła, a nie gazowa, należy tylko zmienić indeksy w tym równaniu, a mianowicie zamiast Y dać X , skąd współczynnik równowagi stosownie do równań ($X = Y/m$) wyniesie $(1/m)$. Stąd stopień desorpcji wyniesie

$$\varphi = \frac{X_{n+1} - X_1}{X_{n+1} - Y_0/m} \quad [4-280]$$

Analogicznie zamiast stosunku L/G należy tu dać G/L , a po podzieleniu przez współczynnik równowagi $(1/m)$ otrzymamy „czynnik desorpcji” S , który należy wstawić w równanie Kremsera zamiast A

$$S = \frac{m}{L/G} = \frac{mG}{L} \quad [4-281]$$

Równanie Kremsera będzie stąd miało postać

$$\varphi = \frac{X_{n+1} - X_1}{X_{n+1} - Y_0/m} = \frac{S^{n+1} - S}{S^{n+1} - 1} \quad [4-282]$$

przy czym Y_0 oznacza skład gazu wlotowego, X_1 — cieczy wylotowej, a X_{n+1} — cieczy surowej (wlotowej).

Również i w tym przypadku współczynnik strat wyniesie

$$1 - \varphi = \frac{S - 1}{S^{n+1} - 1} \quad [4-283]$$

liczbę stopni zaś można określić z równania

$$n = \frac{\lg\left(\frac{S - \varphi}{1 - \varphi}\right)}{\lg S} - 1 \quad [4-284]$$

Możliwe jest też stosowanie wykresu (rys. 4-84) podanego dla absorpcji, z warunkiem wprowadzenia wartości φ i S (zamiast ψ i A).

W przypadku desorpcji adiabatycznej problem sprowadza się do wyznaczenia linii równowagi (adiabaty), według zasad poprzednio opisanych (4.3.1), dalsze zaś określenie graficzne pótek przeprowadza się zwykłym sposobem.

4.3.5. Dwutemperaturowy proces absorpcyjno-desorpcyjny

Właściwe sprzężenie procesu absorpcji i desorpcji umożliwia frakcjonowanie roztworu surowego o zawartości X_S na bardziej stężony o składzie X_D i resztę bardziej rozcieńczoną o zawartości X_W składnika rozpuszczonego. Uzyskanie choć częściowe frakcji bardziej stężonej stanowi ważną metodę np. wzbogacania izotopowego (15).

Roztwór surowy przepływający z natężeniem masowym L , o składzie X_S absorbuje składnik zawarty w gazie cyrkulacyjnym z natężeniem G . Następuje wzrost stężenia roztworu do wartości X_D przez absorpcję przebiegającą w niskiej temperaturze T_1 . Część tego roztworu D jest odprowadzana jako produkt, reszta zaś L_2 przechodzi do kolumny desorpcyjnej, gdzie w podwyższonej temperaturze T_2 stężenie roztworu spada do niskiej wartości X_a (roztwór wyczerpany rys. 4-86).

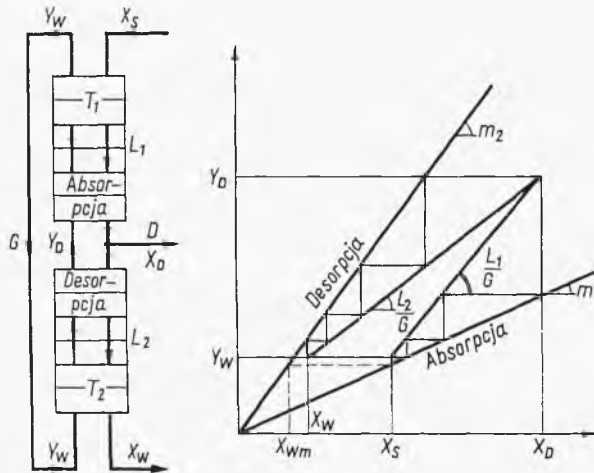
Bilans ogólny składnika pobranego w jednej i oddanego w drugiej kolumnie przez gaz wyrazi równanie

$$G(Y_D - Y_W) = L_1(X_D - X_S) = L_2(X_D - X_W) \quad [4-285]$$

Stąd wynika stały stosunek nachyleń linii operacyjnych

$$\frac{L_1/G}{L_2/G} = \frac{X_D - X_W}{X_D - X_S} \quad [4-286]$$

Linie te przecinają się w punkcie odpowiadającym składowi produktu X_D . Układ linii operacyjnych nie jest jednak jednoznacznie ustalony, gdyż możliwe są jego niewielkie przesunięcia w kierunku „pionowym” (przy $X = \text{const}$ i $L/G = \text{const}$). Dla każdego z tych ułożeń otrzymuje się inną liczbę stopni. Wynika stąd ustawienie optymalne odpowiadające minimalnej liczbie stopni w układzie. Poza tym występują tu inne problemy



Rys. 4-86. Dwutemperaturowy proces absorpcyjno-desorpcyjny

dyskusyjne, jak np. minimalny skład cieczy wyczerpanej X_{wm} — odpowiadający maksymalnej wydajności produktu (rys. 4-86). Można też określić optymalny powrót przy ustalonej liczbie póltek, gwarantujący maksymalną wydajność produktów.

Dla kolumny absorpcyjnej aktualne jest równanie Kremsera [4-274]

$$\frac{Y_D - Y_S}{Y_D - m_1 X_S} = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} \quad [4-287]$$

gdzie czynnik absorpcji A oznacza wyraz (L_1/m_1G) , m_1 — nachylenie linii równowagi absorpcji. Uwzględniając ostatnie wyrażenie dla stosunku L_1/L_2 , otrzymamy stąd

$$\frac{X_D - X_S}{\frac{Y_D}{m_1} - X_S} = \frac{A^n - 1}{A^{n+1} - 1} \quad [4-288]$$

Analogiczne równanie dla kolumny desorpcyjnej [4-282] mieć będzie postać

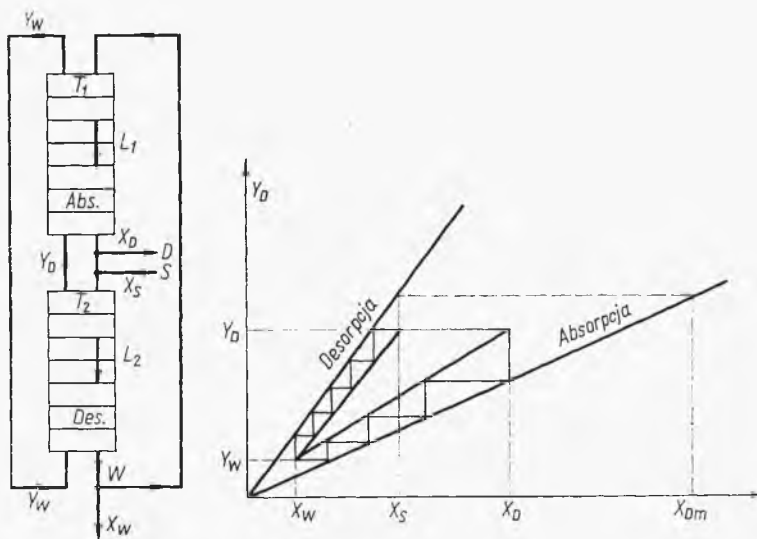
$$\frac{X_D - X_W}{X_D - Y_W/m_2} = \frac{S^{m-1} - S}{S^{m+1} - 1} \quad [4-289]$$

gdzie czynnik desorpcji S oznacza wyrażenie (m_2G/L_2) , a m_2 — nachylenie linii równowagi dla desorpcji.

Układ dwóch ostatnich równań oraz równanie [4-286] pozwalają ustalić związek między liczbą stopni w każdej z kolumn.

Tak więc, jeżeli w kolumnie absorpcyjnej liczba pólek wynosi n , wówczas dla założonych składów surowca i produktów rozdziału (X_S, X_D, X_W) oraz przyjętego stosunku L_1/G z równania [4-288] wynika skład gazu Y_D . Skład gazu w danym końcu kolumny Y_W wynika z równania linii operacyjnej [4-285]. Dla kolumny desorpcyjnej przepływ cieczy L_2 wynika z równania [4-286]. Stąd uzyskuje się czynnik desorpcji S , a z równania [4-289] — liczbę pólek m w tej kolumnie.

Ponieważ, jak wspomniano uprzednio w procesie tym występuje ograniczenie składu cieczy wyczerpanej X_W opracowano też modyfikację tego procesu, umożliwiającą dowolne obniżenie składu cieczy wyczerpanej X_W (15). Schemat procesu i układ graficzny rozwiązania przedstawiono na rys. 4-87. Widoczne jest, że w tym przypadku występuje ograniczenie X_{Dm}



Rys. 4-87. Zmodyfikowany dwutemperaturowy proces absorpcyjno-desorpcyjny

składu roztworu zatężonego, natomiast układ linii operacyjnych umożliwia uzyskanie bardzo rozcieńczonej cieczy wyczerpanej. Różnica z procesem poprzednim polega na doprowadzeniu surowki do kolumny desorpcyjnej. Stosunek nachyleń obu linii operacyjnych wyrazi się tu następująco:

$$\frac{L_1/G}{L_2/G} = \frac{X_S - X_W}{X_D - X_W} \quad [4-290]$$

Kombinacja obu wymienionych procesów w jeden układ umożliwia rozfrakcjonowanie surówki na silnie zateżony produkt oraz znacznie rozcieńczoną ciecz wyczerpaną, jak to przedstawiono na rys. 4-88.

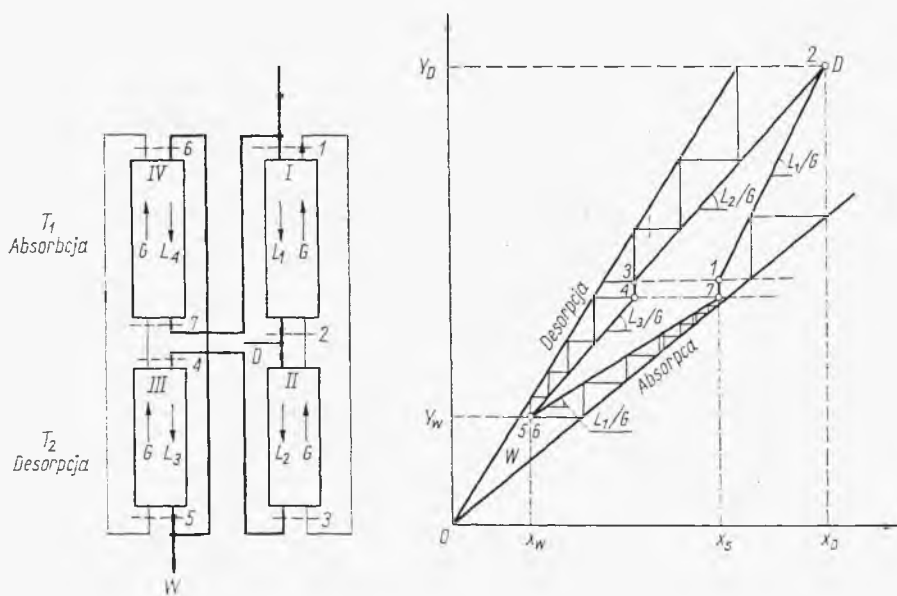
W układzie tym występują dwa niezależne obiegi gazowe oraz sprzężony obieg cieczy przez wszystkie 4 kolumny. Prosty bilans wykazuje związek między przepływem cieczy w kolumnach, oznaczonym jak na rys. 4-88

$$L_1 = L_2 + D \quad [4-291]$$

$$L_3 = L_2 \quad [4-292]$$

$$L_4 = L_2 - W \quad [4-293]$$

Zachowując jednakowe obiegi gazowe G w obu układach, uzyskuje się analogiczne zależności dla nachyleń L/G — linii operacyjnych. Najmniejsze nachylenie ma miejsce wtedy w kolumnie IV, największe zaś w kolum-



Rys. 4-88. Sprzężony układ absorpcyjno-desorpcyjny

nie I. W kolumnach II, III nachylenia będą jednakowe. Ponieważ obiegi gazowe są niezależne, układy linii operacyjnych kolumn I, II, oraz III, IV są w części niezależne, a więc składy strumieni gazowych w przekrojach 3, 4 mogą się różnić, mimo że składy cieczy są tam jednakowe. To samo dotyczy także przekrojów 7, 1.

Stosuje się też układy baterii absorpcyjno-desorpcyjnych w zespołach kaskadowych. Produkt D_z danego stopnia kaskady gra rolę surowca dla

stopnia następnego, ciecz wyczerpana W z danego stopnia jest zawracana do kolumny desorpcyjnej stopnia poprzedniego. Obiegi gazowe na każdym stopniu mogą być niezależne lub też sprzężone.

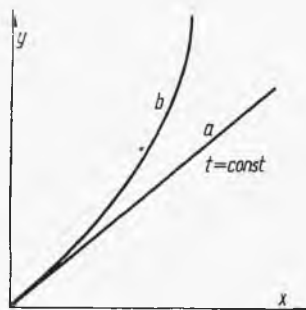
4.4. Ekstrakcja stopniowana

4.4.1. Wykresy robocze dla ekstrakcji

Proces ekstrakcji polega na przenikaniu składnika (lub składników) z roztworu do drugiej fazy ciekłej, czyli rozpuszczalnika. Otrzymuje się ekstrakt, czyli roztwór tego składnika w użytym rozpuszczalniku, oraz pozostałość, czyli rafinat. Warunkiem procesu jest występowanie dwóch faz ciekłych, które można po zakończeniu procesu mechanicznie oddzielić, a więc musi mieć miejsce ograniczona rozpuszczalność ekstraktu i rafinatu. Granicą procesu jest stan równowagi, do którego w przybliżeniu często się dochodzi. Cechuje go zależność zawartości składnika ekstrahowanego w ekstrakcie — y (stężenie, ułamki masowe, molowe, lub kg składnika na kg rozpuszczalnika) od analogicznie definiowanej zawartości w rafinacie — x .

W przypadku gdy rozpuszczalnik (ekstrakt) wykazuje niemal zupełną nierozpuszczalność w surówce lub rafinacie, można przedstawić izotermę równowagi (uzyskaną z doświadczeń) w układzie współrzędnych x, y (rys.

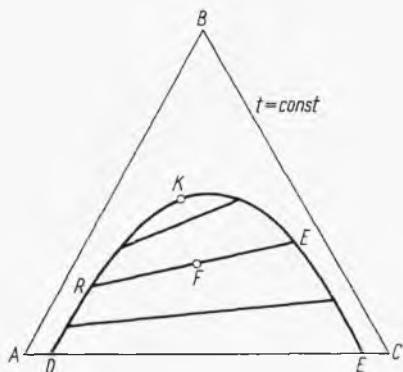
Rys. 4-89. Równowaga ekstrakcyjna



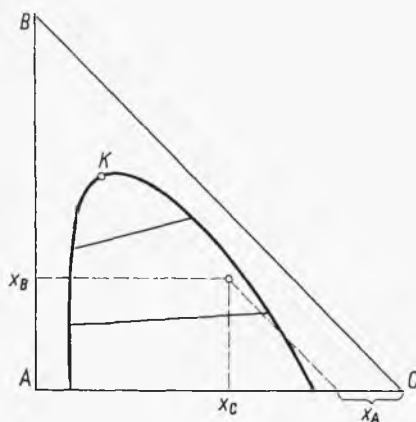
4-89). Najczęściej jest to linia krzywa, a tylko w przypadku braku zjawisk asocjacji równowagę przedstawia linia prosta wychodząca z początku współrzędnych.

Jeżeli uwzględni się wzajemną rozpuszczalność rafinatu i ekstraktu, wówczas stan równowagi można przedstawić na wykresie trójkątnym (rys. 4-90) omawianym przy krystalizacji. Krzywa graniczna DKE podaje składy obu faz ciekłych wzajemnie względem siebie nasyconych. Cięciwy wskazują, które składy obu faz odpowiadają równowadze (w ułamkach masowych lub molowych). Długość tych cięciw, czyli różnica składów tych

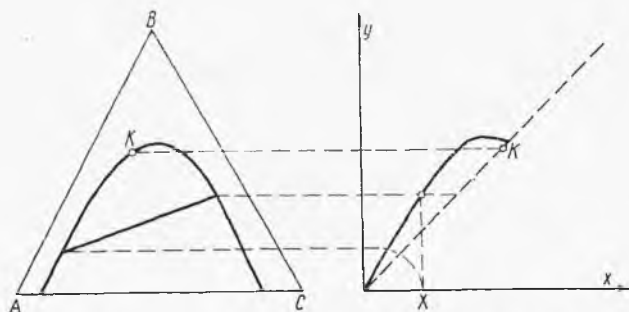
faz, maleje do zera w punkcie krytycznym K . Jeżeli dana jest mieszanina o składzie F , wówczas rozłoży się ona na rafinat R i ekstrakt E . Ilości tych faz określa się przy pomocy reguły dźwigni aktualnej podobnie jak reguła linii prostej na wykresie trójkątnym. Na zewnątrz krzywej granicznej mamy roztwory jednofazowe. Dane takie odnoszą się do jednej temperatury.



Rys. 4-90. Równowaga na trójkącie ekstrakcyjnym



Rys. 4-91. Wykres prostokątny dla ekstrakcji



Rys. 4-92. Przekształcenie wykresu równowagi ekstrakcyjnej

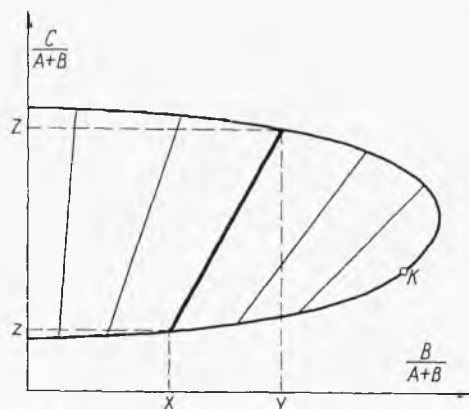
Niekiedy stosuje się inne układy współrzędnych, np. trójkąt prostokątny, gdzie zawartość składnika B i C odczytuje się wprost na osiach jak w prostokątnym układzie współrzędnych (rys. 4-91).

Z danych na wykresie trójkątnym można też skonstruować wykres równowagi typu (x, y) , gdzie x — zawartość (np. ułamki molowe) składnika B (ekstrahowanego) w rafinacie, a y — w ekstrakcie (rys. 4-92), co jest przydatne przy dalszych obliczeniach procesowych. Wreszcie stosowany jest również wykres typu podanego na rys. 4-93. Osie mają współrzędne $C/(A+B)$ oraz $B/(A+B)$, czyli stosunek zawartości składnika C do sumy

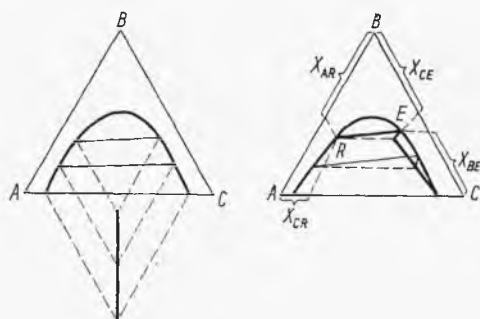
$(A+B)$ oraz składnika B do tej sumy. Wartości X, z dla określonej cięciwy równowagi definiują skład rafinatu, a Y, Z — skład ekstraktu. Układ ten jest przydatny w pewnego typu obliczeniach ekstrakcyjnych.

Oczywiście możliwe są też i inne układy krzywych granicznych, zwłaszcza gdy ograniczona rozpuszczalność występuje również między składnikami AB i BC .

W przypadku gdy mamy daną zbyt małą liczbę ciętyw równowagi, przebieg następnych możemy wyekstrapolować. Najprostsza metoda graficzna polega na przeprowadzeniu przez końce danych ciętyw linii równo-



Rys. 4-93. Inny układ równowagi ekstrakcyjnej



Rys. 4-94. Ekstrapolacja ciętyw równowagi ekstrakcyjnej

ległych do boków trójkąta (rys. 4-94). Przecięcia tych linii dają linie operacyjne niemal proste i umożliwiają konstruowanie nowych ciętyw.

Termodynamika procesowa omawia też dokładniejsze, analityczne metody interpolacji ciętyw równowagi, jak też metody bezwzględnego obliczania tych ciętyw w oparciu o równanie Laara (metoda dokładna tylko przy małych zawartościach składnika ekstrahowanego).

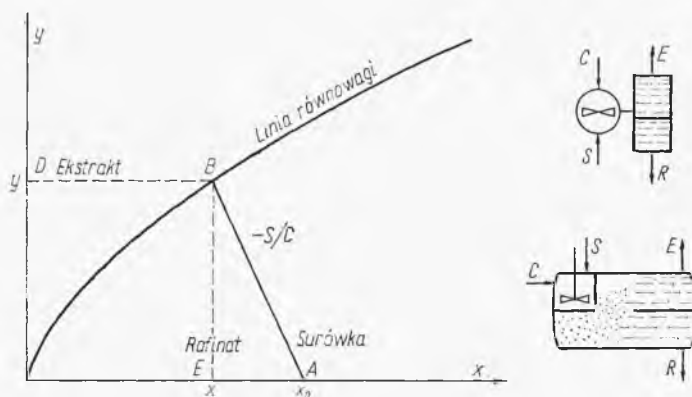
4.4.2. Bilans jednego stopnia ekstrakcyjnego

Prosty proces jednostopniowy polega na zmieszaniu surówki S z rozpuszczalnikiem C . Po osiągnięciu równowagi następuje rozwarstwienie mieszaniny na ekstrakt E i rafinat R oraz rozdzielenie w zasadzie różnic ciężarów właściwych (rys. 4-95).

W przypadku gdy można pominąć rozpuszczalność użytego rozpuszczalnika C , wówczas równanie bilansu materiałowego ma postać

$$Sx_0 = Sx + Cy \quad [4-294]$$

gdzie S ilość rozpuszczalnika „pierwotnego” A w surówce, C — ilość rozpuszczalnika „wtórnego”, x_0 — zawartość składnika ekstrahowanego B na



Rys. 4-95. Bilans graficzny ekstrakcji prostej

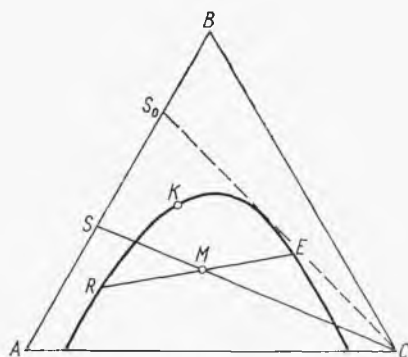
jednostkę rozpuszczalnika pierwotnego w surówce, x — na jednostkę tego rozpuszczalnika w rafinacie, a y — na jednostkę rozpuszczalnika C w ekstrakcie. Z równania tego otrzymamy

$$\frac{y}{x-x_0} = -\frac{S}{C} \quad [4-295]$$

Zależności tej odpowiada linia AB , wychodząca z punktów współrzędnych $(x_0, y = 0)$ na wykresie. Ma ona nachylenie równe — C/S , czyli równe stosunkowi użytych rozpuszczalników: C oraz ilości rozpuszczalnika pierwotnego S z surówki. Prosta ta przecina krzywą równowagi ekstrakcyjnej w punkcie B , wyznaczając przez to składy ekstraktu y i rafinatu x . Składy te są bowiem związane równowagą fizykochemiczną.

Jeżeli uwzględniamy wzajemną rozpuszczalność składników A i C (czyli rozpuszczalników), musimy oprzeć się na wykresie trójkątnym (rys. 4-96). Przy pomocy reguły dźwigni i reguły linii prostej wyznacza się wypadkowy skład mieszaniny M po zmieszaniu surówki S i rozpuszczalnika C . Znaj-

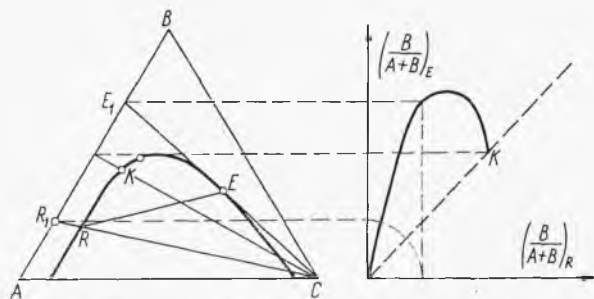
dując cięciwę równowagi przechodzącą przez punkt M , odnajdujemy pełny skład rafinatu R i ekstraktu E , a przy pomocy reguły dźwigni określimy ilość otrzymanych produktów. Łatwo też stwierdzić graniczny skład surowki S_0 , którą można jeszcze poddawać ekstrakcji. Odpowiada ona promieniowi wychodzącemu z punktu C , stycznym do krzywej granicznej. Su-



Rys. 4-96. Bilans ekstrakcji na wykresie trójkątnym

rówka o większej zawartości składnika B od S_0 po zmieszaniu z rozpuszczalnikiem C nie da już cieczy dwufazowych.

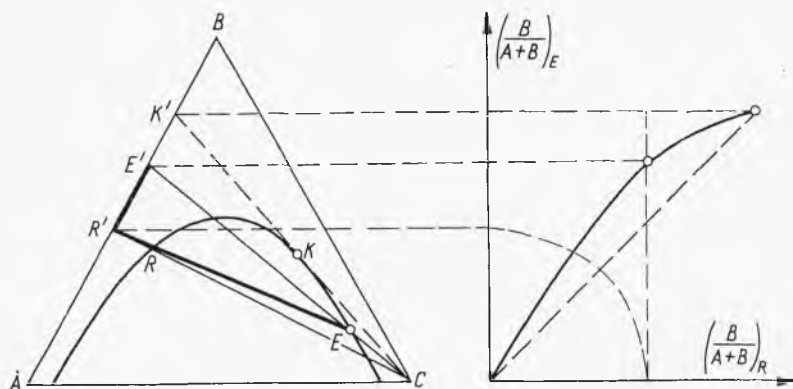
Istotne jest dobranie rozpuszczalnika odpowiednio selektywnego, a więc umożliwiającego jak największe zróżnicowanie zawartości składni-



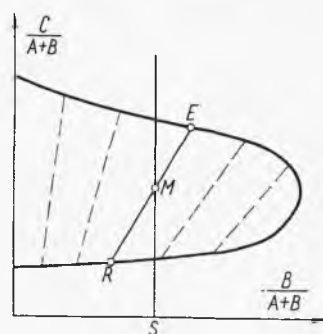
Rys. 4-97. Przykład dobrej selektywności ekstrakcyjnej

ka B w rafinacie i ekstrakcie. Znając przebieg cięciw równowagi przy pomocy reguły linii prostej można określić stany R_1 i E_1 , czyli zawartości składnika B liczone tylko na mieszaninę $(A+B)$. Odległość punktów R_1 i E_1 jest miarą rozdziału. Wyniki te można przenieść na osobny układ współrzędnych, otrzymując dla szeregu cięciw linię ciągłą „selektywności”. Jej odchylenie od dwusiecznej układu jest miarą przydatności danego rozpuszczalnika (rys. 4-97). Analogicznie można przekonać się, że rozpuszczalnik C przedstawiony na rys. 4-98 ma słabą selektywność.

Proces ekstrakcji jednostopniowej można też przedstawić na wykresie o współrzędnych: $C/(A+B)$, $B/(A+B)$ jak to przedstawiono na rys. 4-99. Skład surówki podaje punkt S na osi $B/(A+B)$. Rozpuszczalnik C symbolizuje punkt nieskończenie odległy w kierunku osi rzędnych. Skład miesza-



Rys. 4-98. Przykład słabej selektywności ekstrakcyjnej



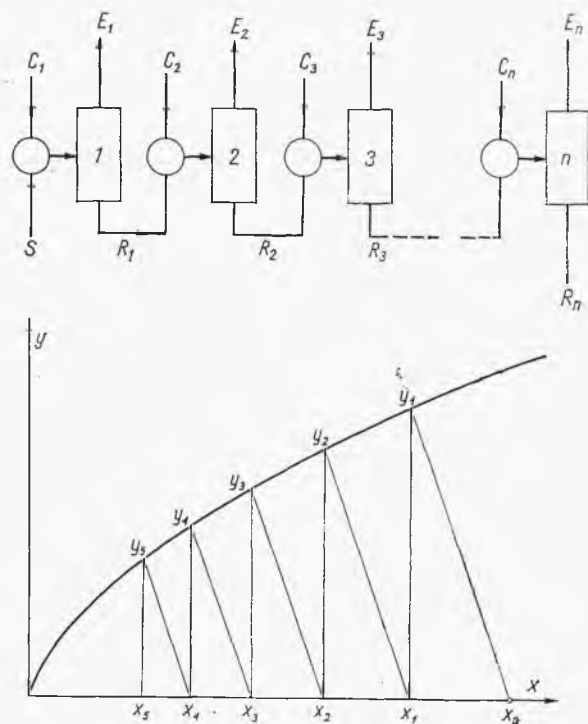
Rys. 4-99. Bilans ekstrakcji prostej na wykresie zmodyfikowanym

niny przedstawia stąd punkt M o rzędnej równej stosunkowi C/S . Znajdąc cięciwę równowagi przechodzącą przez punkt M , odczytamy łatwo skład rafinatu R i ekstraktu E .

4.4.3. Ekstrakcja wielostopniowa w prądzie skrzyżowanym

Prosta jednostopniowa ekstrakcja równowagowa daje za mały stopień wyekstrahowania. Można ją jednak wielokrotnie powtórzyć. A mianowicie otrzymany rafinat miesza się z nową porcją rozpuszczalnika, otrzymując ekstrakt E_2 oraz drugi rafinat. Ten drugi rafinat miesza się znów z porcją rozpuszczalnika itp. Schemat takiego procesu przedstawiono na rys. 4-100. Ostatecznie otrzymuje się dowolnie czysty rafinat oraz szereg coraz słabszych ekstraktów.

Rozpuszczalnik C należy rozdzielić na poszczególne stopnie tak, aby otrzymać najlepiej wymyty rafinat. Rozpatrzmy proces 3-stopniowy. Ogólną ilość rozpuszczalnika C dzielimy na 3 porcje C_1, C_2 i C_3 . W przypadku



Rys. 4-100. Ekstrakcja wielostopniowa w prądzie skrzyżowanym

zupełnej rozpuszczalności składników A i C oraz aktualności prawa rozdziału bilans stopnia pierwszego można przedstawić równaniem

$$Sx_0 = C_1 y_1 + Sx_1 \quad [4-296]$$

Równowagę na tym stopniu przedstawia wyrażenie

$$y_1 = Kx_1 \quad [4-297]$$

Stąd wynika skład rafinatu po pierwszym stopniu

$$x_1 = \frac{Sx_0}{S + C_1 K} \quad [4-298]$$

Analogicznie można wyrazić skład rafinatu po stopniu drugim i trzecim

$$x_2 = \frac{Sx_1}{S + C_2 K} \quad [4-299]$$

$$x_3 = \frac{Sx_2}{S + C_2 K} \quad [4-300]$$

Uwzględniając wartość sumy $(C_1 + C_2 + C_3)$ równą C , możemy otrzymać ostateczne wyrażenie na skład ostatniego rafinatu

$$x_3 = \frac{S^3 x_0}{(S + C_1 K)(S + C_2 K)[S + (C - C_1 - C_2)K]} \quad [4-301]$$

Optymalny rozdział rozpuszczalnika odpowiada minimum x_3 ostatniego wyrażenia. Należy stąd obliczyć jego obie pochodne względem C_1 i C_2 i przyrównać je do zera. Po obliczeniu tych pochodnych otrzymamy równania

$$C = C_1 - C_2 = C_1 \quad [4-302]$$

$$C - C_2 - C_1 = C_2 \quad [4-303]$$

Ponieważ suma $(C_1 + C_2 + C_3)$ jest równa C , dochodzimy stąd do wniosku, że

$$C_1 = C_2 = C_3 \quad [4-304]$$

Aby otrzymać najbardziej czysty rafinat rozpuszczalnik należy więc dzielić równo na wszystkie stopnie (ogólnie stosowana zasada).

Zachodzi też pytanie, czy rzeczywiście przez wielostopniową ekstrakcję otrzymuje się lepszy wynik niż przez jednostopniową (z całą ilością rozpuszczalnika). Przy ekstrakcji 3-stopniowej z zachowaniem zasady równego rozdziału rozpuszczalnika skład rafinatu jest

$$x_3 = \frac{S^3}{(C + C_1 K)^3} x_0 \quad [4-305]$$

Natomiast gdyby cały rozpuszczalnik użyć jednostopniowo, wówczas rafinat miałby skład

$$x'_3 = \frac{S}{S + 3C_1 K} x_0 \quad [4-306]$$

Można wykazać, że

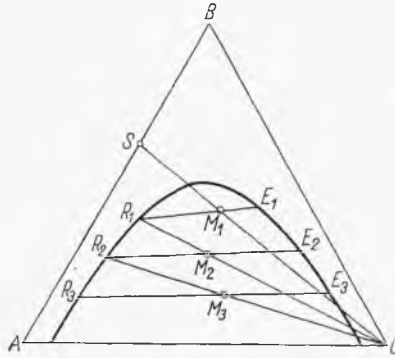
$$\frac{S}{(S + C_1 K)^3} < \frac{S}{S + 3C_1 K} \quad [4-307]$$

stąd wynika, że $x_3 < x'_3$, czyli że rzeczywiście lepiej dzielić rozpuszczalnik, niż używać go w całości.

W przypadku gdy nie jest aktualne prawo rozdziału (ale ma miejsce nierozpuszczalność A i C), skład ostatniego rafinatu lub liczbę potrzebnych stopni ekstrakcyjnych można określić metodą graficzną objaśnioną przy ekstrakcji jednostopniowej, a polegającą na kolejnym powtarzaniu wyjaśnionej konstrukcji (rys. 4-100). Daje to możliwość określenia również składników kolejnych rafinatów.

W przypadku częściowej rozpuszczalności obliczenie prowadzi się na wykresie trójkątnym (rys. 4-101). Polega ono również na powtarzaniu konstrukcji jak dla ekstrakcji prostej. Zmieszanie surówki S z rozpuszczalni-

kiem C — zależnie od proporcji — według reguły linii prostej i reguły dźwigni daje mieszaninę M_1 . Cięciwa przechodząca przez odpowiadający punkt wyznacza na krzywej granicznej składy ekstraktu E_1 i rafinatu R_1 . Reguła dźwigni umożliwia określenie ilości tych produktów. Następnie mie-



Rys. 4-101. Obliczanie ekstrakcji wielostopniowej na wykresie trójkątnym

szając znaną ilość rafinatu R_1 z tą samą jak poprzednio ilością rozpuszczalnika C , znajduje się podobnie punkt M_2 , a stąd ekstrakt E_2 i rafinat R_2 itd., aż do osiągnięcia rafinatu R_n — o żądanej czystości, co daje liczbę stopni ekstrakcyjnych n .

4.4.4. Zasada ekstrakcji przeciwprądowej

Ekstrakcja wielostopniowa w prądzie skrzyżowanym pozwala na dowolne wzmacnianie jednej frakcji (np. oczyszczenie rafinatu), ale daje szereg półproduktów nieużytecznych (słabe ekstrakty). Można jednak je zawrócić do odpowiedniego stopnia poprzedniego, otrzymując proces przeciwprądowy o prawidłowym bilansie materiałowym (rys. 4-102).

W przypadku zupełnej nierozpuszczalności składników A i C (rozpuszczalników) łatwo można ułożyć bilans n kolejnych stopni baterii ekstrakcyjnej

$$Ax_0 + Cy_{n+1} = Ax_n + Cy_1 \quad [4-308]$$

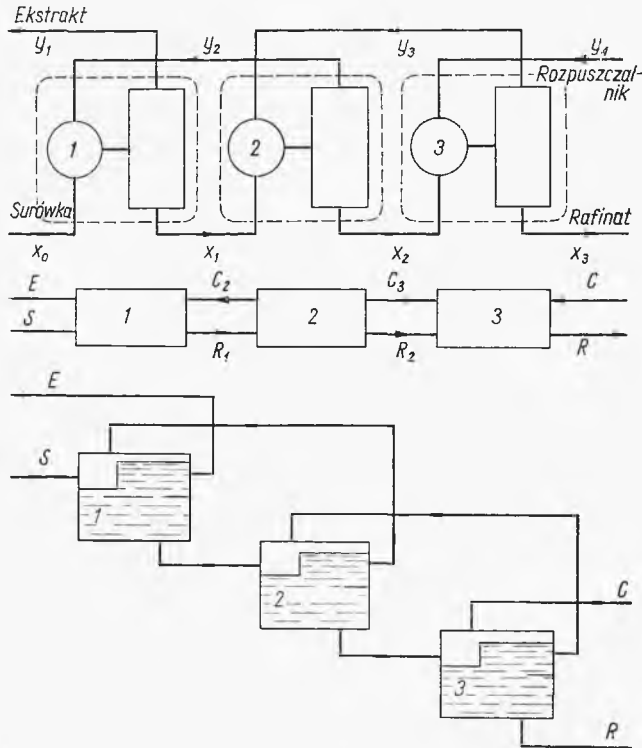
gdzie A i C — natężenia przepływu rozpuszczalników A i C , a x i y — kg (lub mole) składnika ekstrakcyjnego B na 1 kg (lub 1 mol) rozpuszczalnika A lub C . Przez x_0 definiuje się w ten sposób skład surówki, y_1 — skład otrzymanego ekstraktu, y_n — skład roztworu dopływającego do stopnia n -tego, a x_n — skład rafinatu opuszczającego stopień n -ty.

Z tego bilansu wynika równanie linii operacyjnej

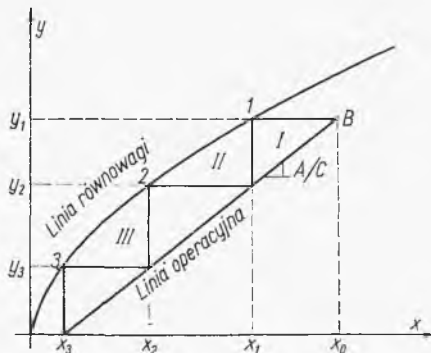
$$y_{n+1} = \frac{A}{C} (x_n - x_0) + y_1 \quad [4-309]$$

czyli zależność między składami obu faz między stopniami n i $(n+1)$ analogicznie do równania linii operacyjnej przy rektyfikacji.

Równanie to w układzie współrzędnych x, y przedstawia linia prosta o nachyleniu równym A/C (rys. 4-103). Mając skład surówki x_0 , rozpu-



Rys. 4-102. Ekstrakcja wielostopniowa przeciwprądowa



Rys. 4-103. Obliczanie ekstrakcji przeciwprądowej

szczalnika $y_n = 0$, oraz wymagany skład ekstraktu y_1 (lub rafinatu), można tę linię wykreślić. Jak wiemy, na tym danym wykresie można też przedstawić izotermę równowagi. Stąd analogicznie jak w rektyfikacji schodki między linią operacyjną i linią równowagi odpowiadają stopniom ekstrakcyjnym. Są to stopnie teoretyczne (odpowiadające półkom teoretycznym),

Analogicznie można bilansować pierwszy stopień ekstrakcji

$$S = E_2 = E_1 + R_1 \quad [4-312]$$

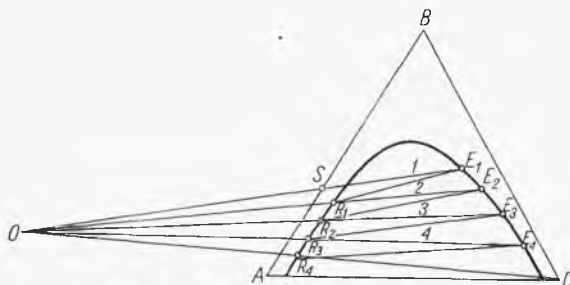
gdzie E_2 — roztwór dopływający ze stopnia drugiego, a R_1 — rafinat opuszczający stopień pierwszy. Roztwory E i R_1 są w równowadze.

I w tym przypadku można posłużyć się roztworem urojonym O — dla dwustopniowego przeprowadzenia procesu

$$\begin{array}{r} S = O + E \\ O + E_2 = R_1 \\ \hline S + E_2 = R_1 + E \end{array} \quad [4-313]$$

Równanie opisujące powstawanie roztworu jest identyczne z odpowiednim równaniem dla całej baterii, stąd wniosek, że chodzi tu o ten sam roztwór urojony.

Stan roztworu R_1 można znaleźć z położenia cięciwy równowagi przechodzącej przez punkt E . Z równania opisującego zanik roztworu urojonego



Rys. 4-105. Konstrukcja bieguna operacyjnego dla ekstrakcji przeciwwądowej

nego O wynika, że przedłużenie linii prostej przechodzącej przez punkty O i R_1 musi wyznaczyć punkt E_2 (rys. 4-105). Prowadząc przez punkt ten cięciwę równowagi, otrzymamy stan na stopniu drugim.

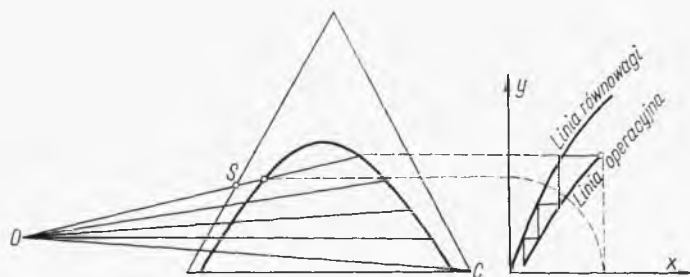
Analogiczne rozumowanie dla odcinka baterii obejmującej 2 stopnie ekstrakcyjne wskazuje, że linia prosta przechodząca przez punkty O i R_2 da położenie punktu E_3 , a więc wyznacza stan stopnia trzeciego. W ten sposób można graficznie oznaczać stany na kolejnych stopniach, aż dojdziemy do składu R_n odpowiadającego wymaganiom składu ostatniego rafinatu R . W ten sposób określamy liczby stopni przeciwwądowej.

4.4.5. Dyskusja ekstrakcji przeciwwądowej

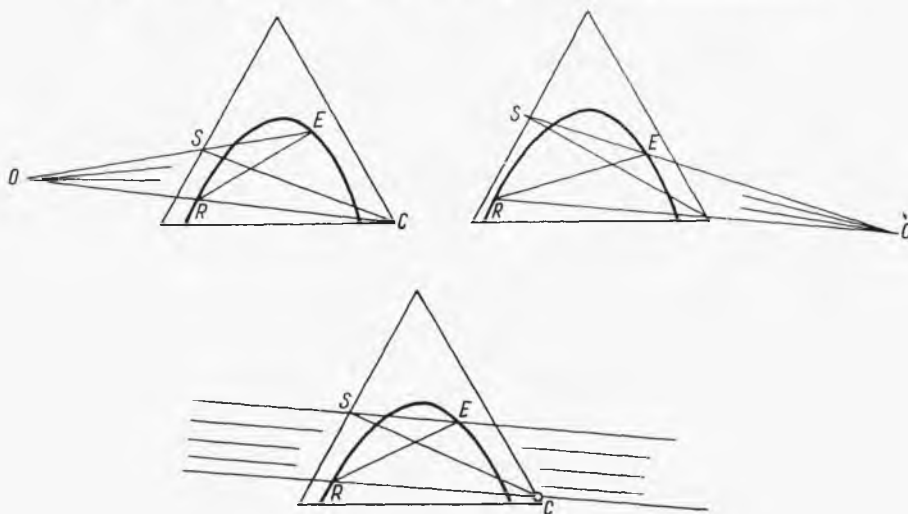
Z rozważań poprzednich wynika, że dowolny promień wyprowadzony z punktu operacyjnego O (rys. 4-106) na przecięciu z obu gałęziami krzywej granicznej wyznacza składy obu faz (ekstraktowej E_n i rafinatu R_{n+1} między stopniami ekstrakcyjnymi, a więc właściwie podaje współrzędne linii operacyjnej (analogicznie jak w rektyfikacji). Współrzędne te

można przenieść na wykres prostokątny (x, y) , gdzie x i y — zawartości składnika ekstrahowanego B w rafinacie i ekstrakcji. Na wykresie tym można też przedstawić linię równowagi. Analogicznie jak dla rektyfikacji również i tu schodki wykreślane między liniami będą wyznaczać stopnie teoretyczne ekstrakcji.

Należy teraz zwrócić uwagę, że zależnie od stosunku rozpuszczalnika do surówki C/S punkt operacyjny może leżeć po lewej lub po prawej stro-



Rys. 4-106. Obliczanie liczby stopni w ekstrakcji przeciwwądowej

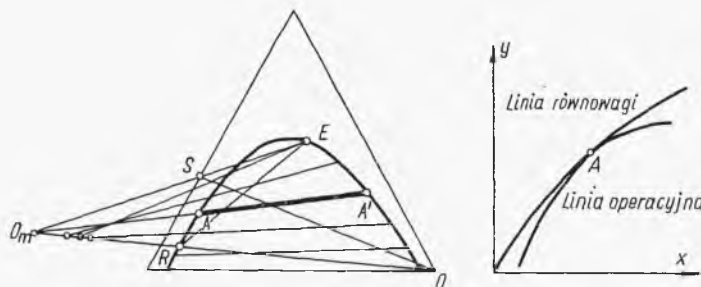


Rys. 4-107. Dyskusja ekstrakcji przeciwwądowej

nie wykresu trójkątnego (rys. 4-107) albo też może być nieskończenie odległy (co nie stwarza trudności, gdyż linie z punktu O będą wtedy równoległe).

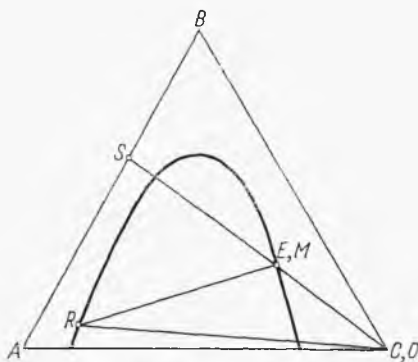
Stosunek rozpuszczalnika do surówki C/S nie może być dowolny, ale musi być większy od pewnego minimum. Minimum to wystąpi wówczas, gdy w zakresie na interesujących stężeniach jeden z promieni operacyjnych pokryje się z cięciwą równowagi. Zachodzi również nieskończone zagęszczenie stopni w bliskości tej cięciwy. Minimum to można określać z granicznego położenia punktu operacyjnego O .

Przy ustalonym składzie rafinatu badamy przecięcia przedłużenia linii RC (rys. 4-108) z przedłużeniami cięciw równowagi. Najbardziej odległy punkt przecięć O_m wyznacza stan graniczny. Stąd znając wymagania względem rafinatu R , z reguły dźwigni można znaleźć minimalny stosunek $(C/S)_m$. Na wykresie (x, y) stan graniczny odpowiada styczności linii rów-



Rys. 4-108. Stany graniczne dla ekstrakcji przeciwprądowej

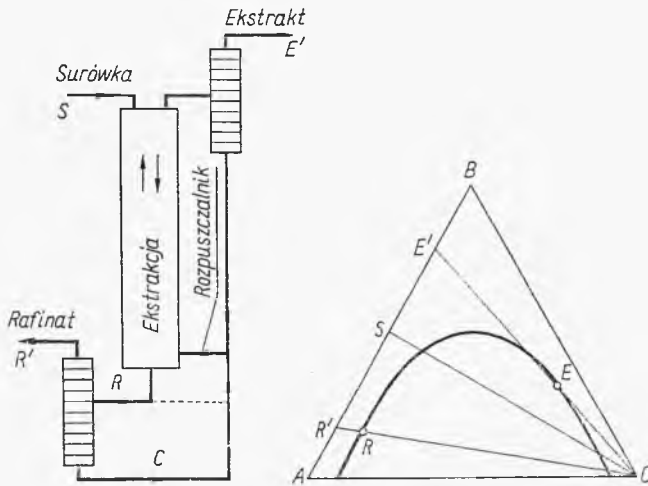
nowagi i linii operacyjnej. Punkt styczności odpowiada tej cięciwie linii równowagi AA' , która pokrywa się z promieniem wychodzącym z punktu O_m . Oczywiście, styczność ta (lub pokrycie cięciwy z promieniem) nie musi wystąpić w środku linii operacyjnej. Minimalnemu stosunkowi C/S według reguły dźwigni (przy znanym R) odpowiada najbogatszy ekstrakt. Dla realnego stosunku $C/S > (C/S)_{\min}$ punkt operacyjny O będzie dalej odległy, a ekstrakt musi być słabszy od granicznego. Okazuje się jednak, że stosunek C/S nie może być dowolnie duży, ze wzrostem jego bowiem maleje ilość otrzymanego rafinatu (reguła dźwigni). Stan graniczny będzie miał miejsce wtedy, gdy ilość rafinatu R spadnie do zera, czyli że stosuje się tak dużą ilość rozpuszczalnika C , że po zmieszaniu z surówką S powstaje roztwór jednofazowy (rys. 4-109). Będzie to miało miejsce wówczas, gdy punkt operacyjny O , zbliżając się z prawej strony, pokryje się z punktem C odpowiadającym rozpuszczalnikowi. Wtedy punkt M odpowiadający mieszaninie S i C pokrywa się z punktem E (ekstrakt). Stąd też wynika, że po



Rys. 4-109. Graniczna ilość rozpuszczalnika przy ekstrakcji

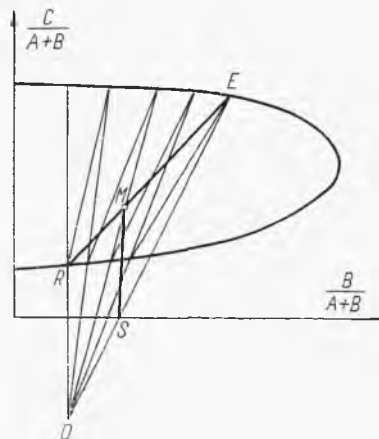
zmieszaniu otrzymuje się tylko ekstrakt. Maksymalnemu temu stosunkowi odpowiada minimalna liczba stopni przeciwprądowych oraz najuboższy ekstrakt. A więc stosunek C/S odpowiada powrotowi przy rektyfikacji lub ściślej stosunkowi oparów do cieczy w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej.

W procesie ekstrakcji przeciwprądowej stosuje się zwykle regenerację rozpuszczalnika przez oddestylowanie go w kolumnach rektyfikacyjnych (rys. 4-110). Skład czystego ekstraktu E' (nie zawierającego C) można zna-



Rys. 4-110. Regeneracja rozpuszczalnika

Rys. 4-111. Obliczanie ekstrakcji przeciwprądowej na wykresie zmodyfikowanym

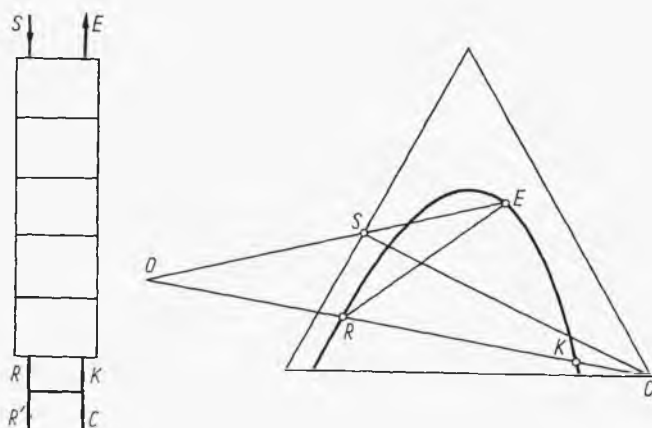


leż według linii prostej przez przedłużenie prostej CE . Analogicznie, przedłużając odcinek CR , znajdziemy skład czystego rafinatu R' . Reguła dźwigni umożliwi ustalenie ilości tych faz, a stąd i pełnego bilansu materiałowego.

Obliczenie ekstrakcji przeciwprądowej można też przeprowadzić na wykresie prostokątnym (rys. 4-111). Surówkę przedstawia punkt S — na

osi $B/(A+B)$. Znając zaś stosunek C/S , znajdziemy punkt M odpowiadający mieszaninie tej surówki i rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik symbolizuje punkt nieskończenie odległy od tej osi. Bilans materiałowy, podobnie jak na wykresie trójkątnym, na zasadzie reguły linii prostej daje związek między ekstraktem E i rafinatem R . Punkt operacyjny O leży na przecięciu linii przechodzącej przez punkty S i E oraz R i C (w nieskończonej odległości). Znając cięciwy równowagi (podobnie jak na wykresie trójkątnym) i kreśląc promienie z punktu operacyjnego, znajdziemy składy faz na kolejnych stopniach przeciwprądu.

Pewnym ulepszeniem tego procesu jest zastosowanie częściowego zawracania rafinatu (rys. 4-112). Jeżeli zawrócimy część rafinatu R i dołączymy go do rozpuszczalnika C , tak aby punkt odpowiadający składowi



Rys. 4-112. Ekstrakcja z częściowym zawracaniem rafinatu

mieszaniny K znalazł się na krzywej granicznej, wówczas stan faz opuszczających najniższy stopień będzie miał ten sam charakter jak w procesie bez zawracania rafinatu (przepływy obu faz odpowiadają składom wyrażonym przez linię graniczną). Dzięki temu nie zajdą zmiany składów na stopniach ekstrakcyjnych, a zmieni się tylko ogólny bilans. Mianowicie zmaleje ilość rafinatu odprowadzanego do regeneracji rozpuszczalnika, co oznacza pewną korzyść ekonomiczną.

4.4.6. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu

Zwiększenie liczby stopni w baterii ekstrakcyjnej pozwala dowolnie zwiększać czystość rafinatu, natomiast skład ekstraktu pozostaje dość blisko związany ze składem surówki. Jest tu sytuacja analogiczna jak w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej, gdzie opary opuszczające półkę zasilaną mają skład związany ze składem surówki. Aby wzbogacić skład ekstraktu, należy dobudować dodatkową baterię ekstraktorów (analogicznie do gór-

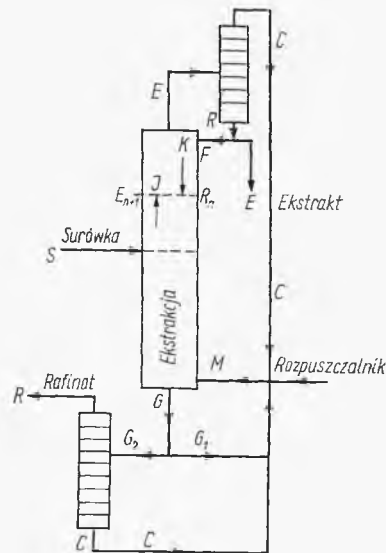
nej części kolumny rektyfikacyjnej), jak przedstawiono na rys. 4-113. Z tej dodatkowej części odchodzi bogaty ekstrakt, natomiast zasilanie tej części odbywa się przez zawrócenie do baterii części oczyszczonego ekstraktu (analogicznie do częściowej deflegmacji lub koncepcji powrotu w rektyfikacji).

Weźmy pod uwagę bilans kolumny destylacyjnej do oczyszczenia ekstraktu, współpracującej z baterią ekstrakcyjną

$$E_1 = F + C = R_0 + E + C = R_0 + (E, C) \quad [4-314]$$

gdzie E_1 — surowy ekstrakt opuszczający baterię, E — ekstrakt czysty odprowadzany, R_0 — ekstrakt czysty zawracany (E, C) — łączna suma roz-

Rys. 4-113. Ekstrakcja z zastosowaniem powrotu ekstraktu



puszczalnika i ekstraktu czystego odprowadzonego. Wartość R_0/E_1 to ustalony powrót.

Z reguły dźwigni otrzymamy zależność

$$\frac{E_1}{R_0} = \frac{(1, 2)}{(E_1, 2)} \quad [4-315]$$

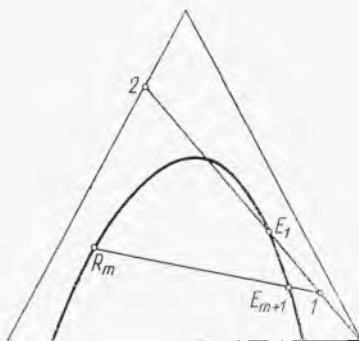
gdzie według rys. 4-114 punkt 2 oznacza skład czystego ekstraktu (R_0, E, F), a 1 — skład sumy (E, C). Znając powrót (R_0/E_1) można stąd znaleźć położenie punktu 1 (skład E, C).

Weźmy teraz pod uwagę bilans n -stopni odcinka „górnej” części baterii

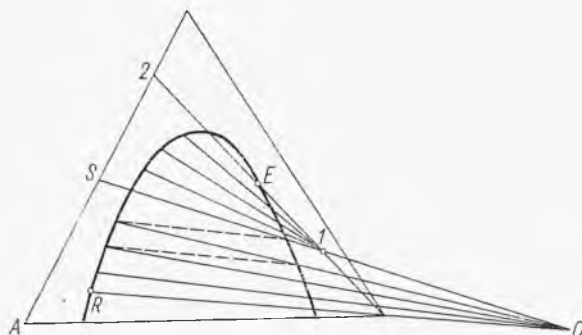
$$E_{n+1} = R_n + (E, C) \quad [4-316]$$

Według reguły linii prostej promień przechodzący przez punkt 1 (skład E, C) przecina krzywe graniczne w punktach odpowiadających składom R_n

i E_{n+1} , czyli fazom między n -tym i $(n+1)$ -stopniem. A więc podaje współrzędne linii operacyjnej dla „górnjej” części baterii. Po znalezieniu punktu 1 wykreślamy z niego pęk promieni aż do składu surówki S . Punkt operacyjny i promienie dla „dolnej” części baterii znajdziemy w znany sposób.



Rys. 4-114. Bilans procesu z powrotem ekstraktu



Rys. 4-115. Obliczanie procesu z powrotem ekstraktu

Obliczenie liczby stopni w każdej z części baterii odbywa się opisanym poprzednio sposobem (rys. 4-115).

Dyskusja wykazuje też wystąpienie minimum powrotu, który mieć będzie miejsce wówczas, gdy któryś z promieni z punktu 1 pokryje się z cięciwą równowagi. Stanowi temu odpowiada graniczne położenie punktu 1, które można ustalić analogicznie jak przy określeniu granicznej wartości C/S w baterii bez powrotu.

4.4.7. Zasilanie baterii dwiema surówkami

Jeżeli dysponuje się dwiema surówkami S i F o różnych stężeniach, wówczas nie jest celowe ich mieszanie przed procesem, gdyż oznacza to stratę uprzednio dokonanego częściowego rozdziału. Najlepiej zasilac bardziej stężoną surówką S jeden koniec baterii, a surówką bardziej rozcieńczoną

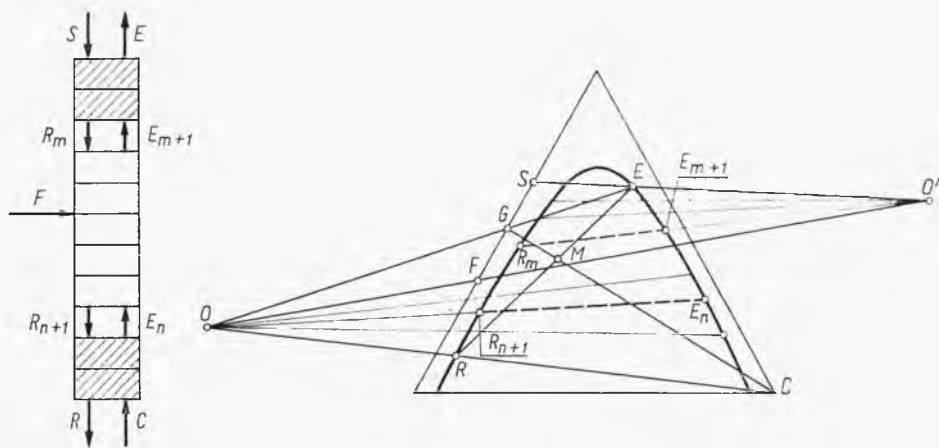
F — jeden ze stopni pośrednich (rys. 4-116). Ogólny bilans surówek przedstawia równanie

$$F + S = G \quad [4-317]$$

które przy pomocy reguły dźwigni umożliwia ustalenie położenia punktu G na wykresie. Bilans sumaryczny procesu ekstrakcji odpowiada równaniu

$$G + C = E + R \quad [4-318]$$

gdzie C — ilość rozpuszczalnika, E — ostatecznego ekstraktu, R — ostatecznego rafinatu. Znając stosunek G/C można ustalić punkt operacyjny M ,



Rys. 4-116. Zasilanie dwiema surówkami ekstrakcyjnymi

a stąd — jeżeli znamy stan ekstraktu — określimy stan rafinatu (lub odwrotnie). A więc bilans ogólny jest analogiczny jak przy poprzednio rozpatrywanej zwykłej ekstrakcji przeciwpądowej.

Rozpatrywany bilans rzeczywisty można jednak zastąpić bilansem procesu fikcyjnego. A mianowicie, rozłożymy słabszą surówkę F na dwa fikcyjne roztwory O i O'

$$F = O + O' \quad [4-319]$$

Roztwór O jest tak dobrany, aby można go było całkowicie zużyć przez zmieszanie z rozpuszczalnikiem, otrzymując rafinat

$$O + C = R \quad [4-320]$$

Analogicznie roztwór O' po zmieszaniu z surówką S da ekstrakt E

$$O' + S = E \quad [4-321]$$

Taki dobór warunków czyni proces fikcyjny równoznaczny bilansowi z procesem rzeczywistym. Zsumowanie bowiem trzech ostatnich równań daje w wyniku równanie bilansowe dla procesu rzeczywistego [4-318]. Zauważmy ponadto, że z równania tego oraz zależności [4-193] wynika związek

$$G = E + O \quad [4-322]$$

Z podanych równań [4-319] i [4-321] wynika, że punkt O leży na przecięciu przedłużeń prostych RC oraz GE .

Z równań zaś [4-318] i [4-320] wnioskujemy, że punkt O' leży na przecięciu przedłużeń prostych SE oraz OF . Mamy więc możliwość ustalenia punktów operacyjnych O i O' .

Analogicznie można zbilansować skrajny odcinek części rafinującej baterii (rys. 4-116). Bilans rzeczywisty oznacza równanie

$$R_{n+1} + C = E_n + R \quad [4-323]$$

gdzie R_{n+1} i E_n — rafinat i ekstrakt w przekroju między n -tym oraz $(n+1)$ -szym stopniem baterii liczonym od końca baterii. Uwzględniając zależność [4-320], otrzymamy stąd

$$R_{n+1} = E_n + O \quad [4-324]$$

Wynika stąd, że przecięcie promienia wychodzącego z punktu operacyjnego O z obu gałęziami krzywej granicznej daje współrzędną linii operacyjnej dla części rafinującej baterii.

Analogicznie bilans odcinka części ekstrahującej (rys. 4-116) daje równanie

$$S + E_{m+1} = R_m + E \quad [4-325]$$

Po uwzględnieniu [4-321] mamy stąd

$$E_{m+1} = R_m + O' \quad [4-326]$$

A więc promień wychodzący z drugiego punktu operacyjnego O' przecina gałęzie krzywej granicznej w punktach oznaczających współrzędne linii operacyjnej dla części ekstrahującej baterii. Przeniesienie tych współrzędnych na wykres (x, y) i wyznaczanie liczby stopni rozdziału odbywa się w ten sam sposób jak dla zwykłej ekstrakcji przeciwwądowej.

4.4.8. Ekstrakcja selektywna

W przypadku gdy surówka zawiera dwa składniki rozpuszczone A i B , celem ekstrakcji jest ich rozdzielenie. Proces prowadzi się według schematu podanego na rys. 4-117. Surówka (roztwór wodny A i B) doprowadza się pośrodku baterii. W części „dolnej” ekstrahującej, doprowadza się rozpuszczalnik organiczny O selektywnie działający na A . Baterię opuszcza roztwór wodny bogaty w B . Do drugiego końca baterii (część myjąca) doprowadza się wodę W . W tej części składnik B częściowo wymyty rozpuszczalnikiem organicznym przechodzi do strumienia wodnego.

Bilans odcinka części myjącej przedstawia równanie

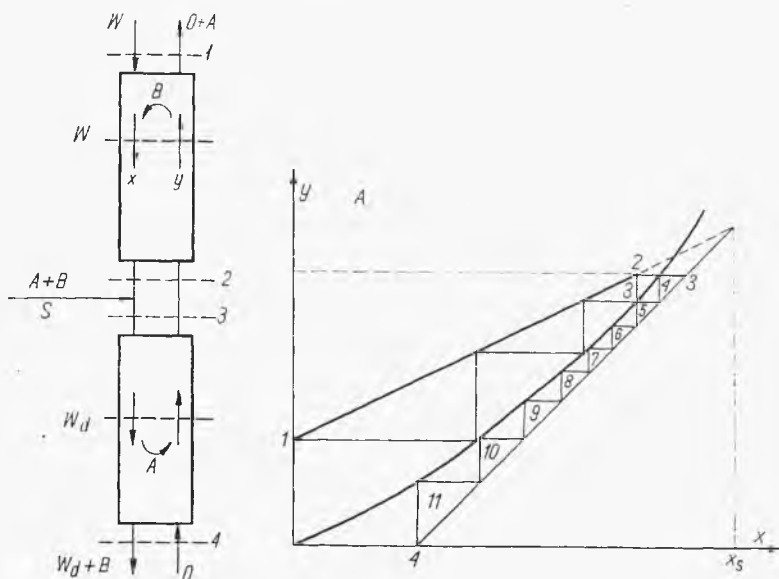
$$Oy = Oy_1 + Wx \quad [4-327]$$

gdzie x, y — zawartość składnika A w strumieniu wodnym (x) i organicznym (y).

Stąd otrzymujemy równanie linii operacyjnej dla cieczy myjącej

$$y = \frac{W}{O} x + y_1 \quad [4-328]$$

gdzie y_1 — zawartość A w ekstrakcie organicznym. Równaniu temu odpowiada linia prosta o nachyleniu W/O równym stosunkowi doprowadzanej wody myjącej W do rozpuszczalnika organicznego O i przecinająca oś y



Rys. 4-117. Proces ekstrakcji selekcyjnej

w punkcie 1. Analogicznie można ułożyć bilans składnika A w odcinku części ekstrahującej baterii

$$W_d x = O y + W_d x_4 \quad [4-329]$$

gdzie W_d — przeływ wody w tej części baterii. Ilości W i W_d są związane zależnością

$$W_d = W + S \quad [4-330]$$

gdzie S — ilość wody w surówce. Stąd otrzymuje się równanie linii operacyjnej w tej części baterii

$$y = \frac{W_d}{O} (x - x_4) \quad [4-331]$$

Odpowiada temu linia prosta o nachyleniu W_d/O i przecinająca oś x w punkcie 4.

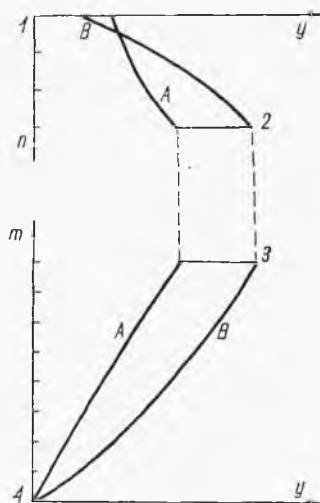
Równanie bilansu całej baterii ma postać

$$S x_s = W_d x_4 + O y_1 \quad [4-332]$$

Rozwiązując ze sobą dwa równania linii operacyjnych przy uwzględnieniu zależności między W i W_d oraz bilansu całej baterii, otrzymamy $x = x_s$, a więc obie linie operacyjne przecinają się w punkcie odpowiadającym składowi surówki.

O ile położenie punktów 1 i 4 obu linii operacyjnych jest określone, założeniami początkowymi, o tyle nie znamy punktów 2 i 3 tych linii. Stwierdzić tylko można, że musi być $y_2 = y_3$ (skład fazy organicznej nie ulega zmianie przy przejściu z jednej do drugiej części baterii). Usytuowanie punktów 2 i 3 wyniknie dopiero z obliczeń stopni. Zakładając, że rozpuszczalność A nie zależy od zawartości B w układzie, można na takim wykresie przedstawić linie równowagi. Następnie według znanej zasady można narysować schodki między liniami operacyjnymi równowagi.

Wyniki zależności składów od numeru półki w jednej i drugiej części baterii można przedstawić na wykresie dla składnika A (rys. 4-118). Ana-



Rys. 4-118. Obliczanie ekstrakcji selektywnej

logiczną procedurę prowadzimy dla składnika B w oparciu o dane rozpuszczalności tego składnika (osobny wykres tego typu). Rozwiązanie polega na znalezieniu takiego numeru półki w jednej i w drugiej części baterii, gdzie zarówno dla A jak i B będzie $y_2 = y_3$. Oznacza to znalezienie przekrojów 2 i 3, a stąd wynika liczba stopni w każdej części tej baterii.

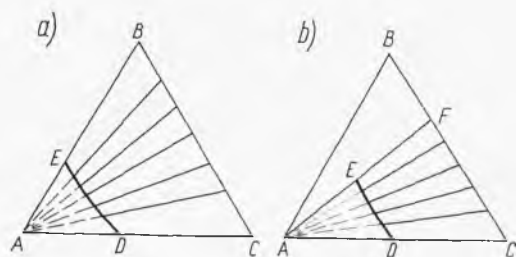
4.4.9. Ługowanie ciał stałych

Ługowanie ciał stałych polega na ekstrahowaniu rozpuszczalnikiem C składnika B (ciekłego lub stałego) zawartego w stałej fazie A (nośnik). W tym przypadku jednak po osiągnięciu równowagi otrzymuje się roztwór składnika B w C , czemu odpowiadają punkty na linii BC (rys. 4-119).

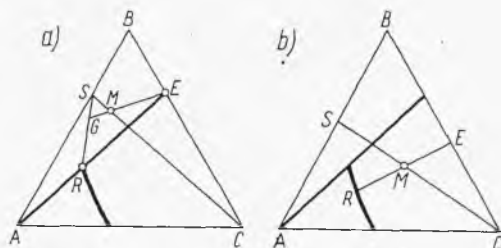
Drugą „fazą” jest porowaty układ nośnika zawierającego w tych porach roztwór B i C o tym samym składzie jak to przedstawiono na rys. 4-119. Skład tej porowatej „fazy” przedstawia linia DE , składy zaś wylugowanego roztworu leżą na boku BC . Cięciwy równowagi są promieniami wychodzącymi z punktu A , gdyż skład roztworu nad ciałem stałym jest taki sam jak w porach ciała stałego. W przypadku gdy składnik ekstrahowany B jest też ciałem stałym, występują ograniczenia linii AF (gdzie F —

skład roztworu nasyconego B w rozpuszczalniku C). Przebieg krzywej „pseudogranicznej” BE zależy od porowatości nośnika A oraz od wielu parametrów natury hydromechanicznej i jest wyznaczany doświadczalnie.

Przebieg procesu ługowania można rozwiązać graficznie na podobnym wykresie jak dla zwykłej ekstrakcji (rys. 4-120). Przy małej ilości rozpuszczalnika (a) otrzymuje się mieszaninę M_1 złożoną z fazy ciekłej, czyli roztworu nasyconego E oraz mieszaniny G złożonej z dwóch faz stałych części surowej (rudy) S , oraz ze złoża z zawartym w jego porach roztworem nasyconym R . Reguła dźwigni pozwala znaleźć ilości tych faz. Przy większej



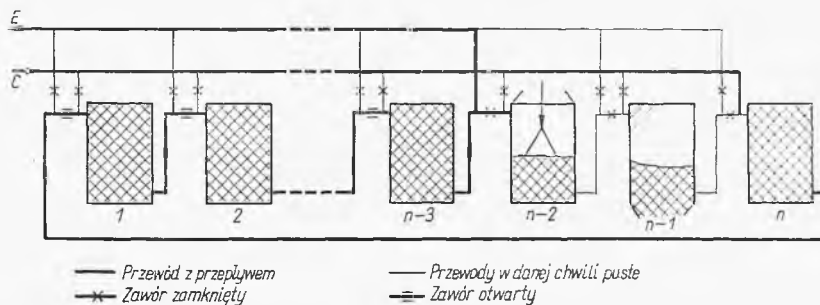
Rys. 4-119. Równowaga przy ługowaniu



Rys. 4-120. Bilans procesu ługowania

ilości rozpuszczalnika (b) następuje całkowite rozpuszczenie składnika ługowanego. Postać stałą ma tylko złożo z zawartym w jego porach roztworem R . Drugim produktem jest ekstrakt E (roztwór nienasycony).

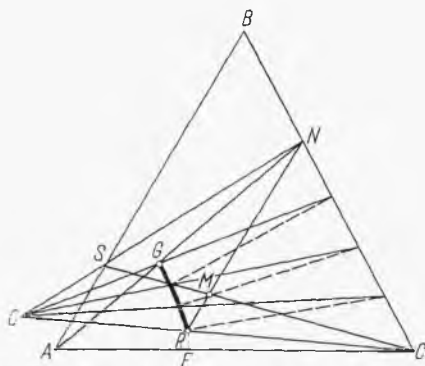
Ługowanie stopniowane prowadzi się w bateriach (rys. 4-121). Zbiornik tej baterii załadowany jest fazą stałą, przez którą przepływa rozpu-



Rys. 4-121. Schemat ługowania przeciwnieprądowego

szczalnik C. Zasada przeciwprądu jest zachowana nie przez kłopotliwy ruch ciała stałego, lecz przez stopniowe przełączanie zaworami miejsc wlotu rozpuszczalnika i odbioru ekstraktu. Jednocześnie wyłączone są 2 zbiorniki: ładowany i wyładowany. Po pewnym czasie przełącza się wlot rozpuszczalnika do załadowanego aparatu. Jednocześnie przesuwa się miejsce odbioru ekstraktu. W ten sposób uzyskuje się taki efekt, jakby faza stała poruszała się przeciwprądowo, stopniowo względem cieczy.

Jedną fazę stanowi płynący roztwór, a drugą jest ciało stałe wraz z cieczą nieruchomą zawartą w jego porach. Jeżeli uda się nam określić zawartość tej cieczy martwej i jej skład, wówczas otrzymamy znany wykres „równowagi” (rys. 4-122). Składy takiej „fazy” stałej podaje krzywa



Rys. 4-122. Obliczanie ługowania przeciwprądowego

FG , składy zaś roztworu będącego w równowadze z nią — odcinek CN (N — skład roztworu nasyconego). Również w porach jest zawarty ten sam roztwór, więc odcinki wskazujące równowagę między roztworem i fazą stałą są przedłużeniem promieni z punktu A , między liniami GF i NC .

Rozwiązanie liczby stopni jest dalej analogiczne jak dla ekstrakcji ciecz-ciecz. Znając stosunek ilości surówki S i jej skład, do użytego rozpuszczalnika, przy pomocy reguły dźwigni określimy punkt M . Dalej mając wymagania co do ekstraktu (lub rafinatu R), przy pomocy reguły linii prostej znajdziemy punkt R . Następnie według znanego sposobu znajdziemy punkt operacyjny O . Dalej prowadząc promień z tego punktu podobnie jak dla ekstrakcji ciecz-ciecz, znajdziemy kolejno stany w stopniach ekstrakcyjnych.

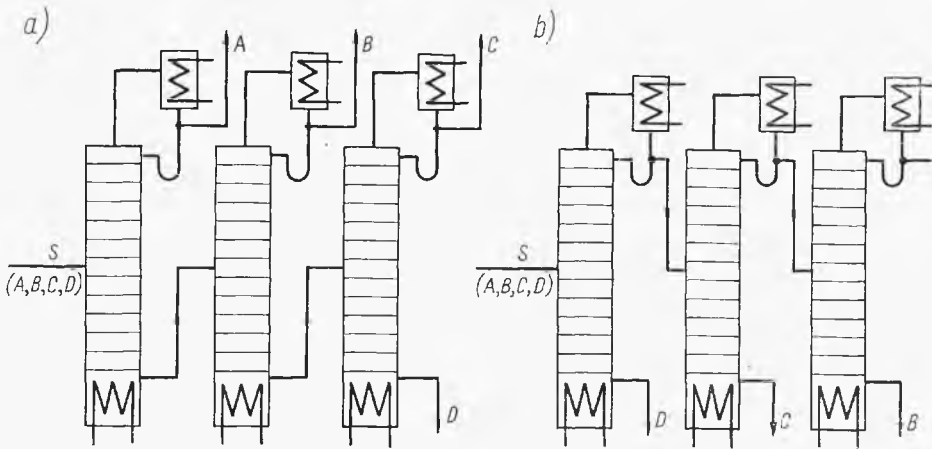
4.5. Procesy stopniowane wieloskładnikowe

4.5.1. Rektyfikacja wieloskładnikowa

Rozdzielenie roztworu n -składnikowego na n dowolnie czystych składników wymaga stosowania $(n - 1)$ kolumn. Można przy tym łączyć je w różny sposób. Najprostszy z nich (rys. 4-123a) to układ frakcjonowania „rzu-

towego”, w którym odbiera się z deflegmatorów składniki w kolejności odpowiadającej ich większej lotności (A, B, ...); im mniej lotny składnik, tym dłużej przebywa w układzie, co jest niedogodne, bo naraża go na rozkład termiczny. Odbierane górną destylaty są wolne od zanieczyszczeń mechanicznych.

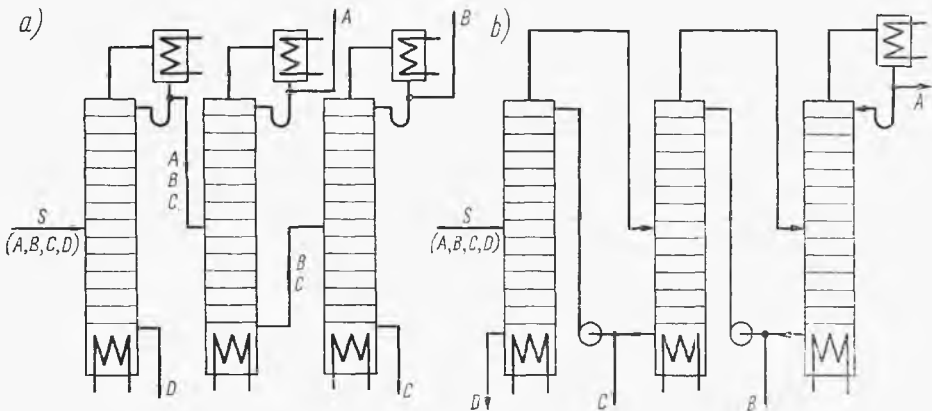
Inny układ (rys. 4-123b), zwany odparowaniem „frakcyjnym”, znamionuje odbiór składników w kolejności odpowiadającej ich nielotności (D,



Rys. 4-123. Proste układy wielokolumnowe

C, ...) co zmniejsza ryzyko rozkładu wrażliwych na temperaturę mniej lotnych składników.

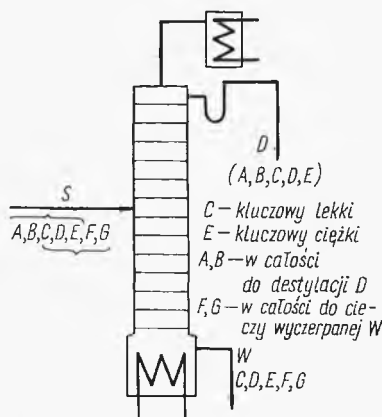
Możliwe są też układy kombinowane, jak to przedstawiono na rys. 4-124a, gdzie naprzód odbiera się składnik najmniej lotny (najbardziej narażony), a potem bardziej lotne. Wreszcie spotyka się też układ przeciwny (rys. 4-124b), zwany skraplaniem frakcyjnym, gdzie stosuje się deflegmator tylko na kolumnie ostatniej, a zasilanie kolumn pozostałych



Rys. 4-124. Kombinowane układy wielokolumnowe

odbywa się przy zastosowaniu części cieczy wyczerpanych z kolumn poprzednich. Opary z danej kolumny stanowią surówkę (gazową) dla kolumny następnej. Przepływy faz w każdej z kolumn są tu wzajemnie powiązane. Zaletą tego układu przeciwprądowego są pewne korzyści cieplne.

Weźmy pod uwagę jedną kolumnę, do której dopływa surówka wieloskładnikowa złożona ze składników *A, B, C, D, E, F, G*, o coraz malejącej lotności (rys. 4-125). W destylacie występują składniki: *A, B, C, D, E*, a pozostałych tj. *F, G*, praktycznie już nie ma. Ostatni najmniej lotny składnik, w tym przypadku *E*, którego obecność w granicach normy (np. 0,1%)



Rys. 4-125. Definicje składników kluczowych

można jeszcze stwierdzić w destylacie, jest określany mianem „ciężkiego składnika kluczowego”. Natomiast w cieczy wyczerpanej występują składniki: *C, D, E, F, G*, a pozostałych, tj. *A* i *B*, jako bardzo lotnych już tam nie ma. Najbardziej lotny składnik występujący w ilości „uchwytnej” w cieczy wyczerpanej (np. w granicach normy 0,1%) jest określany mianem „lekkiego składnika kluczowego”. Tak więc do destylatu przechodzą w całości składniki *A, B* lotniejsze od „lekkiego składnika kluczowego” *C*, a do cieczy wyczerpanej przechodzą w całości składniki *F, G* — mniej lotne od „ciężkiego składnika kluczowego” *E*.

Charakterystyczne dla każdego rozdziału wieloskładnikowego jest to, że nie można założyć pełnego składu produktów rozdziału dla danej surówki, np. pełnego składu destylatu (w przeciwieństwie do rektyfikacji dwuskładnikowej). Można jedynie założyć zawartość ciężkiego składnika kluczowego w destylacie i lekkiego składnika kluczowego w cieczy wyczerpanej. Zawartości składników pozostałych są zależne od ich lotności i od liczby stopni (półek), a więc jest to problem uwikłany. Dokładne określenie pełnych składów produktów rozdziału stanowi w procesie rektyfikacji wieloskładnikowej odrębny, często dość trudny problem.

Ponieważ obliczenia liczby półek wymagają z kolei znajomości pełnego składu destylatu (a stąd i cieczy wyczerpanej), trzeba stosować metodę

prób i błędów, a więc szacunkowo przyjąć ten skład i w wyniku uzyskanych obliczeń sprawdzić później słuszność tego typu założenia.

W metodzie tej duże ułatwienie może dać empiryczna reguła Hengstebeka (3), która stwierdza, że dla każdego ze składników surówki wieloskładnikowej aktualna jest zależność typu następującego:

$$\lg \frac{Dx_D}{Wx_W} = A\alpha + B \quad [4-333]$$

gdzie stałe A i B są te same dla wszystkich składników, natomiast α oznacza lotność względną danego składnika, Dx_D — jego ilość w destylacie, Wx_W — w cieczy wyczerpanej. Dla każdego też składnika obowiązuje ogólne równanie bilansowe

$$Sz = Dx_D + Wx_W \quad [4-334]$$

Stąd wynika równanie:

$$\lg \frac{Dx_D}{Sz - Dx_D} = A\alpha + B \quad [4-335]$$

Znając ilość surówki S , zawartość każdego składnika w niej z oraz zawartości w destylacie składników kluczowych x_D , można znaleźć (metodą prób i błędów) — przy założonej ilości destylatu D — stałe A i B . Następnie analogicznie dla składników pozostałych na podstawie tego równania określi się ich zawartości x_{Di} w destylacie. Kryterium sprawdzającym iteracji będzie sprawdzenie, czy $\sum x_{Di} = 1$.

Po takim uzyskaniu przybliżonych (w niektórych problemach wystarczających) składów destylatu, a więc z bilansu ogólnego kolumny dla każdego składnika również i składu cieczy wyczerpanej — analogicznie jak w destylacji dwuskładnikowej — należy określić minimum powrotu oraz minimum liczby póltek.

4.5.2. Minimum powrotu (minimum póltek) przy rektyfikacji wieloskładnikowej

Znalezienie minimum powrotu w przypadku destylacji wieloskładnikowej jest trudniejsze niż w przypadku dwuskładnikowej. W procesie bowiem z surówką dwuskładnikową przy powrocie minimalnym występuje asymptotyczne zagęszczenie się schodków na wykresie przy półce zasilanej, czyli inaczej składy faz na półce zasilanej są niemal identyczne ze składami na półce wyższej. W przypadku zaś destylacji wieloskładnikowej nie musi to obowiązywać; może się zdarzyć bowiem, że w surówce będzie zawarty mało lotny składnik, który nie wystąpi w górnej części kolumny, a więc i na półce położonej nad półką zasilaną. Stąd składy na półce zasilanej i na sąsiedniej wyższej mogą się znacznie różnić. To skomplikowane zagadnienie zostało rozwiązane matematycznie przez Gillilanda (3), który

podał szereg równań dość skomplikowanych i wymagających stosowania w ogólnym przypadku dowolnej surówki metody prób i błędów, a ograniczonych zresztą do przepływów równomolowych.

W najczęściej spotykanym przypadku zasilania surówką w postaci cieczy wrzącej, a stąd jednakowych przepływów pary w górnej i dolnej części kolumny, można wyeliminować konieczność stosowania metody prób i błędów i uprościć wymienione równania. Oznaczmy przez: x_S, x_D, x_W zawartości lekkiego składnika kluczowego w odpowiednich frakcjach (surówce, destylacie i w cieczy wyczerpanej), a przez: x'_S, x'_D, x'_W — zawartości ciężkiego składnika kluczowego. Następnie oznaczmy przez α — lotność względną lekkiego składnika kluczowego względem ciężkiego, przez α_L — lotności względne składników lotniejszych od lekkiego składnika kluczowego (względem ciężkiego składnika kluczowego), przez x_{LD} — zawartość tych składników w destylacie i wreszcie przez α_C — lotności względne składników mniej lotnych od ciężkiego składnika kluczowego (względem ciężkiego składnika kluczowego) oraz przez x_{cW} — zawartości tych składników w cieczy wyczerpanej. Omawiane równanie będzie miało wówczas postać

$$R_m + 1 = \left(\frac{x_D}{x'_W} \frac{x'_S}{x_S} - \frac{x'_D}{x'_W} \right) \left[\left(1 + \alpha \frac{x_S}{x'_S} \right) \frac{x'_W}{\alpha - 1} + \sum \frac{\alpha_C x_{cW}}{\alpha - \alpha_C} + \frac{D}{W} \sum \frac{\alpha_L x_{LD}}{\alpha_L - 1} \right] \quad [4-336]$$

Równania tego typu są kłopotliwe w zastosowaniach, skąd wynika użyteczność równań mniej ścisłych, lecz prostszych. Przykładem może być metoda empiryczna Underwooda (3), zakładająca stałość lotności względnej każdego składnika w całej kolumnie. Według niej minimalny powrót można określić z równania

$$R_m + 1 = \frac{\alpha_A x_{DA}}{\alpha_A - \Theta} + \frac{\alpha_B x_{DB}}{\alpha_B - \Theta} + \dots + \frac{\alpha_n x_{Dn}}{\alpha_n - \Theta} = \sum \frac{\alpha_i x_{Di}}{\alpha_i - \Theta} \quad [4-337]$$

Lotności względne składników $\alpha_A, \alpha_B, \dots, \alpha_n$ są odniesione do jednego ze składników, np. ciężkiego składnika kluczowego. Przez $x_{DA}, x_{DB}, \dots, x_{Dn}$ oznaczono zawartości składników w destylacie otrzymanym przy R_{min} , a więc z góry nie znane. Jednakże z dopuszczalnym błędem można tu wstawić wartości x_{Di} możliwe do obliczenia z równania Fenskego dla minimum pól i nieskończonego powrotu.

Wyraz Θ w powyższym wyrażeniu stanowi pierwiastek równania

$$\frac{\alpha_A x_{SA}}{\alpha_A - \Theta} + \frac{\alpha_B x_{SB}}{\alpha_B - \Theta} + \dots + \frac{\alpha_n x_{Sn}}{\alpha_n - \Theta} = \sum \frac{\alpha_i x_{Si}}{\alpha_i - \Theta} = 1 + p \quad [4-338]$$

W wyrażeniu tym $x_{SA}, x_{SB}, \dots, x_{Sn}$ oznaczają zawartości kolejnych składników w surówce, p — analogicznie jak przy destylacji dwuskładnikowej [4-34] — względną różnicę molowych przepływów cieczy w górnej i dolnej

części kolumny: $(L-L_d)/S$. Wyraz ten oblicza się tak samo jak i dla destylacji dwuskładnikowej [4-36] przy pomocy entalpii surówki i_s oraz entalpii i'' i cieczy i' na półce zasilanej: $(i_s - i'')/(i'' - i')$.

Równanie ostatnie może mieć szereg pierwiastków, ale okazuje się, że przy powrocie minimalnym występuje jeden wspólny pierwiastek leżący w przedziale między lotnościami składnika kluczowego lekkiego i ciężkiego. Jeżeli lotności składników α_i odnosiliśmy do tego ciężkiego składnika kluczowego, wówczas Θ będzie zawarte w przedziale $1 < \Theta < \alpha$, gdzie przez α oznaczono lotności względne składnika lekkiego kluczowego względem ciężkiego. Pewną modyfikacją może tu być uproszczone równanie Underwooda

$$R_m + 1 = \frac{\alpha}{\alpha - \Theta} \quad [4-339]$$

W literaturze (3) można też znaleźć szereg innych równań, na ogół bardziej skomplikowanych.

Przy pomocy ustalonych zawartości składników kluczowych w destylacie (x_D, x'_D) oraz w cieczy wyczerpanej (x_W, x'_W) można określić minimum liczby póltek. Opieramy się tu na równaniu Fenskego [4-66], którego wywód przy pomocy składników kluczowych jest taki sam jak dla układów dwuskładnikowych. Równanie to w rozpatrywanym przypadku będzie miało postać

$$n_m + 1 = \frac{\lg \left(\frac{x_D}{x'_D} \frac{x'_W}{x_W} \right)}{\lg \alpha} \quad [4-340]$$

gdzie α oznacza średnią (dla całej kolumny) lotność względną lekkiego składnika kluczowego względem składnika ciężkiego. Zwykle znana jest lotność względna w warunkach panujących w deflegmatorze α_D oraz w warunkach panujących w kotle α_W . Za sprawność średnią można wtedy przyjmując średnią geometryczną tych wartości

$$\alpha = \sqrt{\alpha_D \alpha_W} \quad [4-341]$$

Jeżeli zastosowany został deflegmator częściowo skraplający, jak wiemy równoważny jednej półce teoretycznej, wówczas po lewej stronie równania Fenskego [4-430] należy dać wyraz $(n+2)$.

4.5.3. Uproszczony sposób obliczania póltek

W wielu przypadkach wystarcza szacunkowe określenie liczby póltek w kolumnie. Jeżeli określony jest minimalny powrót R_m i minimalna liczba póltek n_m , wówczas można oprzeć się na uogólnionej (lecz niezbyt dokładnej) funkcji [4-67]

$$\frac{n - n_m}{n + 2} = \Phi \left(\frac{R - R_m}{R + 1} \right) \quad [4-342]$$

W przypadku deflegmatora częściowo skraplającego zamiast mianownika lewej strony równania należy wstawić $(n+3)$. Wykres tej funkcji był podany na rys. 4-24. Z tego wykresu dla rozpatrywanego przypadku charakteryzowanego parametrami R_m i n_m można określić zależność liczby pól od powrotu $n = f(R)$. Stąd dla wybranego powrotu, zwykle ze względów ekonomicznych ok. 1,5—2,0 razy wyższego od minimalnego, znajdziemy liczbę pól n w całej kolumnie.

Możliwe jest także szacunkowe rozdzielenie tej ogólnej liczby pól w kolumnie na liczbę w części górnej i w części dolnej. Jest to równoznaczne ze znalezieniem numeru półki zasilanej. Opieramy się tu na regule Ellisa (3), która głosi, że stosunek liczby pól w części górnej n_g do ogólnej liczby pól w całej kolumnie nie zależy w przybliżeniu od powrotu. Tak samo będzie przy powrocie nieskończenie wysokim (a więc minimum liczby pól) jak i przy dowolnym powrocie skończonym

$$\left(\frac{n_g}{n}\right)_{R\infty} = \left(\frac{n_g}{n}\right)_{R\text{ dow}} \quad [4-343]$$

W takim razie można znaleźć minimalną liczbę pól w górnej części kolumny (przy nieskończonym powrocie) stosując wzór Fenske dla składów destylatu i dla surówki:

$$n_{g\text{ min}} + 1 = \frac{\left(\frac{x_D}{x'_D} \frac{z'}{z}\right)}{\lg \alpha} \quad [4-344]$$

Stąd, znając ogólną minimalną liczbę pól w całej kolumnie, znajdziemy wg reguły Ellisa stosunek n_g/n dla danego, skończonego powrotu R . Dalej zaś na zasadzie znajomości ogólnej liczby pól znajdziemy n_g , a więc liczbę pól w części górnej a zatem i numer półki zasilanej.

Bardziej dokładne obliczenia stosunku n_g/n umożliwi równanie Kirkbridge'a

$$\log \frac{n_g}{n_d} = 0,206 \lg \left[\frac{W}{D} \left(\frac{z'}{z} \right) - \left(\frac{x_W}{x'_D} \right)^2 \right] \quad [4-345]$$

gdzie n_d oznacza liczbę pól w dowolnej części kolumny. Znając sumę $(n_g + n_d)$, czyli ogólną liczbę pól n , możemy określić zarówno n_g , jak też n_d .

4.5.4. Ścisłe obliczanie liczby pól przy rektyfikacji

Dokładne obliczanie pól polega na określaniu stanów (temperatur i stężeń wszystkich składników) na kolejnych półkach. Metoda ta, zwana metodą „z półki na półkę”, może mieć charakter graficzny lub numeryczny. Dogodność metod numerycznych jest związana z możliwością uzyskania rozwiązań przy pomocy maszyn cyfrowych. Problem bowiem stanowi przy-

kład wielokrotnej metody prób i błędów stosowanej w szeregu równoległych obliczeń, odpowiadających liczbie składników. A więc jest to typowy przykład zagadnienia szczególnie nadającego się do zaprogramowania na maszynie cyfrowej.

W następujących rozważaniach rozpatrzmy metodę graficzną, traktując ją jednak jako przejrzysty wzór do organizacji obliczeń numerycznych.

Rozpatrzmy ją na przykładzie układu 3-składnikowego, gdy wszystkie składniki występują zarówno w destylacie, jak i w cieczy wyczerpanej (składniki skrajnie lotne są kluczowymi). Skład surówki jest znany: z_A , z_B , z_C i dane zawartości jednego składnika (kluczowego) w destylacie i w cieczy wyczerpanej. Aby móc rozpocząć obliczanie, należy założyć pełny skład destylatu (np. szacując go w przybliżeniu z danych lotności składników i składu surówki według poprzednio opisanej metody). Z bilansu całego procesu wynika wtedy dla każdego składnika skład cieczy wyczerpanej $x_{W,A}$, $x_{W,B}$, $x_{W,C}$, a również ilości destylatu D i cieczy wyczerpanej W .

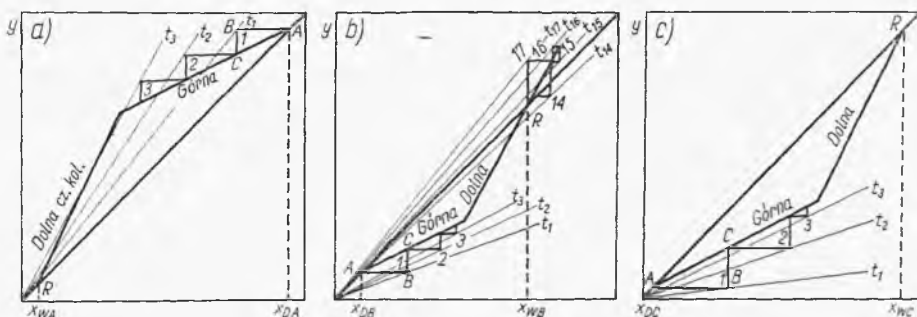
Równani linii operacyjnej dla każdego składnika mieć będzie znana postać

$$y_A = \left(\frac{R}{R+1}\right)x_A + \left(\frac{1}{R+1}\right)x_{D,A} \quad [4-346]$$

$$y_B = \left(\frac{R}{R+1}\right)x_B + \left(\frac{1}{R+1}\right)x_{D,B} \quad [4-347]$$

$$y_C = \left(\frac{R}{R+1}\right)x_C + \left(\frac{1}{R+1}\right)x_{D,C} \quad [4-348]$$

A więc wszystkie linie operacyjne mają to samo nachylenie, co można przedstawić na wykresach — osobnym dla każdego składnika (rys. 4-126).



Rys. 4-126. Wykresy dla rektyfikacji wieloskładnikowej

Linie te przecinają dwusieczne w punktach $x_{D,A}$, $x_{D,B}$, $x_{D,C}$. Dla lotniejszych składników leżą w górnej, a dla mniej lotnych — w dolnej części wykresu i pod linią operacyjną.

Podobnie można określić równanie dla dolnej części kolumny

$$y_A = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_A - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_{W^A} \quad [4-349]$$

$$y_B = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_B - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_{W^B} \quad [4-350]$$

$$y_C = \left(\frac{O_d}{O_d - W} \right) x_C - \left(\frac{W}{O_d - W} \right) x_{W^C} \quad [4-351]$$

Również te linie mają jednakowe nachylenia i przecinają dwusieczną w punktach x_{W^A} , x_{W^B} , x_{W^C} . Ilość odcieku w dolnej części kolumny O_d (w stosunku do ilości odcieku w górnej części kolumny może być obliczona podobnie jak dla rektyfikacji dwuskładnikowej ze znajomości entalpii surowki

$$\frac{O_d - O}{S} = \frac{i'' - i_s}{i'' - i'} \quad [4-352]$$

Przyjmując, że układ destylowany nie wykazuje odchyżeń od stanu doskonałego w cieczy (np. homologi węglowodorów), równowagę można przedstawić równaniami

$$y_A = K_A x_A \quad [4-353]$$

$$y_B = K_B x_B \quad [4-354]$$

$$y_C = K_C x_C \quad [4-355]$$

gdzie K_A , K_B , K_C — współczynniki równowagi dla każdego składnika, będące funkcją ciśnienia i temperatury. Ciśnienie procesu jest ustalone, ale nie znamy temperatur na kolejnych półkach. Stąd na każdym wykresie wykreślamy pęk linii równowagi dla kilku temperatur i odpowiadających im wartości K .

Następnie wybieramy przypuszczalną temperaturę na pierwszej półce t_1 i z punktu przecięcia linii operacyjnej (w górnej części kolumny) z dwusieczną kreślimy schodek do tej izotermy. Znajdziemy x_{1A} , x_{1B} , x_{1C} — składy odcieku z tej półki dla każdego składnika. Sprawdzamy słuszność przyjętej temperatury, czy $\Sigma x_1 = 1$. Zwykle jest dopuszczalny błąd kilku procent. W przypadku błędu dużego zakładamy poprawioną temperaturę i konstrukcję powtarzamy. Następnie wybieramy przypuszczalną temperaturę drugiej półki t_2 i analogicznie rysujemy schodek, sprawdzając czy $\Sigma x_2 = 1$, itd. W ten sposób rysujemy schodki odpowiadające kolejnym półkom.

W ten sposób kreśli się wszystkie schodki przechodząc z linii górnej części kolumny na linię części dolnej przy tym samym numerze półki, ale niekoniecznie dla wszystkich składników w sąsiedztwie przecięcia się obu linii operacyjnych. Zgodność liczby półek przy składzie cieczy wyczerpanej

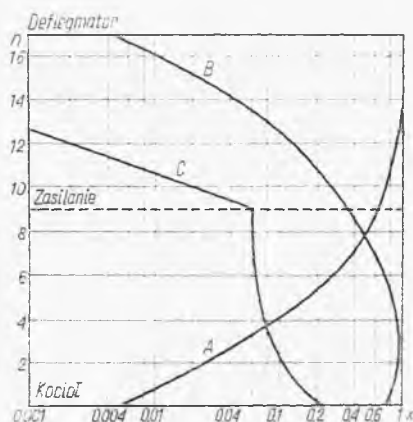
dla każdego składnika stanowi kryterium słuszności przyjętego składu destylatu (metoda prób i błędów). Sprawa najlepszego wyboru półki zasilanej stanowi odrębne zagadnienie.

Metoda ta wymaga pewnych uzupełnień w przypadku, gdy przy większej liczbie składników nie wszystkie składniki występują w destylacie oraz nie wszystkie w cieczy wyczerpanej (wskutek odpowiedniego doboru składników kluczowych). W tym przypadku, zaczynając od półki zasilanej, ze znajomości składu surówki oblicza się idąc w dół lub w górę numer półki, gdzie taki składnik zanika. Normalnie obliczenie przeprowadza się teraz uwzględniając pojawienie się tego składnika na danym numerze półki.

Jak wspomniano poprzednio zwykle dogodniej jest traktować wykres tylko jako pewną pomoc, a składy na kolejnych półkach określa się z równań równowagi i linii operacyjnych przy pomocy rachunku. Otrzymuje się zatem szereg tabel liczbowych.

Dla składników o średniej lotności może mieć miejsce charakterystyczne przekroczenie przez schodki punktu przecięcia linii operacyjnej dolnej części kolumny z dwusieczną, co na wykresie składników na kolejnych pół-

Rys. 4-127. Składy na kolejnych półkach



kach (rys. 4-127) daje charakterystyczne wybrzuszenie krzywej. A więc na jednej z niższych półek występuje maksimum stężenia składników o średniej lotności.

Właściwy dobór półki zasilanej stanowi tu specyficzne zagadnienie. Przy destylacji dwuskładnikowej przy optymalnym doborze półki zasilanej (minimum półek w kolumnie) zawartość składnika na półce zasilanej była bliska współrzednym punktu przecięcia się obu linii operacyjnych. W przypadku rektyfikacji wieloskładnikowej to nie obowiązuje i parametry te mogą się różnić. Natomiast według Gillilanda (3, 14) stosunki zawartości składników kluczowych w cieczy (x/x') na półce zasilanej powinny być bliskie wartości tego stosunku dla punktu przecięcia się obu linii operacyjnych.

Współrzedną przecięcia się linii operacyjnych dla danego składnika (np. kluczowego lekkiego) można uzyskać przez rozwiązanie układu równań dla górnej i dolnej części i całej kolumny:

$$Vy = Ox + Dx_D \quad [4-356]$$

$$O_d x = V_d y + Wx_W \quad [4-357]$$

$$Sz = Wx_W + Dx_D \quad [4-358]$$

W wyniku rozwiązania otrzymuje się wartość x dla tego punktu przecięcia

$$x = \frac{Sz + \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) Wx_W}{\frac{V}{V_d} O_d - O} \quad [4-359]$$

Analogiczne równanie można ułożyć dla składnika kluczowego ciężkiego x' . Stąd stosunek zawartości tych składników odpowiadający punktowi przecięcia się linii operacyjnych wyniesie

$$\frac{x}{x'} = \frac{Sz + \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) Wx_W}{Sz' + \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) Wx'_W} \quad [4-360]$$

Stosunek V/V_d może być określony przy pomocy entalpii surówki jak przy destylacji dwuskładnikowej.

Określając stosunki x/x' dla kolejnych półek górnej części kolumny, można stwierdzić, na której półce stosunek ten najbardziej zbliża się do wartości odpowiadającej powyższemu równaniu. Odpowiada to usytuowaniu półki zasilanej.

Ujęcie to jest jednak przybliżone. Dokładniejsze ujęcie (3) uwzględnia wpływ obecności składników lżejszych i cięższych na stężenie składników kluczowych w pobliżu miejsca zasilania. Wpływ ten powoduje pewną zmianę położenia linii operacyjnych, a stąd i punktu ich przecięcia.

Metoda opisana może być też rozciągnięta na przepływy o zmiennej molowości, jeżeli dysponujemy wartościami entalpii składników w cieczy i_i oraz w parze I_i w różnych temperaturach. Entalpia molowa cieczy na n -tej półce wyraża się wtedy zależnością

$$i_n = \sum x_{ni} i_{ni} \quad [4-361]$$

Analogicznie entalpia pary opuszczającej n -tą półkę wyniesie

$$I_n = \sum y_{ni} I_{ni} \quad [4-362]$$

Bilans materiałowy odcinka górnej części kolumny z n -półkami daje

$$V_{n+1} = L_n + D \quad [4-363]$$

Analogicznie bilans entalpowy

$$V_{n+1} I_{n+1} = L_n i_n + D i_D + q_D \quad [4-364]$$

gdzie q_D — ciepło oddane w deflegmatorze na 1 mol destylatu. Stąd po rozwiązaniu mamy zależność dla ilości oparów

$$V_{n+1} = \frac{D(i_D - i_n) + q_D}{I_{n+1} - i_n} \quad [4-365]$$

Uwzględniając poprzednie wyrażenie bilansu materiałowego, znajdziemy także wartość L_n , a więc i L_n/V_{n+1} , czyli nachylenie linii operacyjnej między półką n i $(n+1)$ od góry.

Analogiczne rozumowanie dla dolnej części kolumny z m -półkami daje równania bilansowe

$$L_{m+1} = V_m + W \quad [4-366]$$

$$q_w + L_{m+1} i_{m+1} = V_m I_m + W i_W \quad [4-367]$$

gdzie q_w — ciepło pobrane w kotle na 1 mol cieczy wyczerpanej. Stąd po rozwiązaniu wynika

$$V_m = \frac{W(i_{m+1} - i_W) + q_w}{I_{m+1} - i_{m+1}} \quad [4-368]$$

Stąd też można określić ilość odcieku L_{m+1} , a także nachylenie dolnej linii operacyjnej L_{m+1}/V_m między półkami m i $(m+1)$ od dołu.

Zależności te mogą być wykorzystane do określania punktu linii operacyjnej (dla każdego składnika), przy zastosowaniu jednak metody prób i błędów. I tak po znalezieniu opisanym sposobem temperatury na półce pierwszej t_1 a stąd składów x_{1i} (metoda prób i błędów), przyjmuje się jako pierwsze przybliżenie nachylenie linii operacyjnej V_2/L_1 między półką 1 i 2, np. równe znanemu nachyleniu nad półką 1 (równą powrotowi). Skąd wynika skład y_{2i} — pary z tej półki.

Znaleziona metodą prób i błędów temperatura na tej drugiej półce t_2 umożliwia wyznaczenie wartości entalpii i przy pomocy podanych ostatnich równań można otrzymać lepsze przybliżenie nachylenia linii operacyjnej V_2/L_2 . Procedura jest powtarzana dla tej półki, aż do uzyskania zgodności między założonymi i znalezionymi wartościami nachylenia linii operacyjnej.

Całość ścisłych obliczeń rektyfikacji wieloskładnikowej stanowi zatem wielokrotne rachunki iteracyjne (prób i błędów), które nadają się szczególnie do rozwiązania za pomocą maszyn cyfrowych i rzeczywiście stanowią jeden z typowych zastosowań tych maszyn.

4.5.5. Absorpcja wielostopniowa

Weźmy pod uwagę układ, w którym faza gazowa zawiera gaz obojętny kilku składników czynnych, tj. rozpuszczalnych w cieczy. Ułożmy bilans materiałowy każdego składnika (jak przy zwykłej absorpcji). Uzyskamy zbiór równań linii operacyjnych dla absorbowanych składników A, B, C

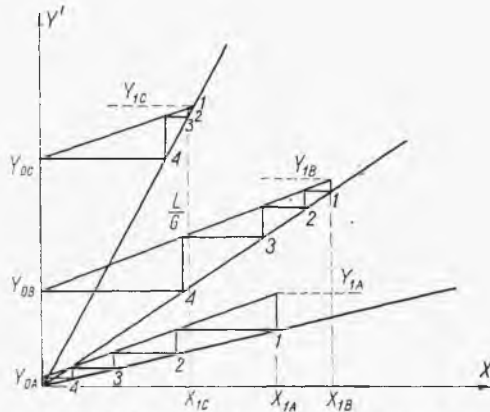
$$Y_{1A} = \frac{L}{G} (X_A - X_{OA}) + Y_{OA} \quad [4-369]$$

$$Y_{1B} = \frac{L}{G} (X_B - X_{OB}) + Y_{OB} \quad [4-370]$$

$$Y_{1C} = \frac{L}{G} (X_C - X_{OC}) + Y_{OC} \quad [4-371]$$

Wynika stąd, że wszystkie te linie operacyjne mają jednakowe nachylenia: L/G (rys. 4-128).

Przebieg linii równowagi dla każdego ze składników może być określony z danych doświadczalnych. Zwykle założony jest stosunek rozpuszczalnika do gazu obojętnego, skład gazu surowego (Y_{1A}, Y_{1B}, Y_{1C}), skład



Rys. 4-128. Obliczanie absorpcji wieloskładnikowej

cieczy doprowadzonej, czyli rozpuszczalnika surowego, (X_{OA}, X_{OB}, X_{OC}), oraz warunek uzyskania stopnia zaabsorbowania jednego ze składników, np. A . Stąd wynika też równanie zawartości tego składnika w gazach wylotowych: Y_{OA} . Na zasadzie tych danych można wyznaczyć położenie linii operacyjnej dla składnika A . Kreśląc schodki między tą linią operacyjną i linią równowagi dla tego składnika, określimy liczbę półek w kolumnie. Ta sama liczba półek musi też obowiązywać dla składników pozostałych (B, C). Stąd wynika, że dla każdego z tych pozostałych składników należy metodą prób i błędów wyznaczyć linię operacyjną równoległą do linii dla składnika A i zawartą w kącie linii: (X_{OB}, Y_{1B}), (X_{OC}, Y_{1C}). Linia ta musi

być tak usytuowana, aby uzyskać tę samą liczbę schodków między tą linią a linią równowagi danego składnika, jaka była poprzednio znaleziona dla składnika A. W wyniku z takiego ustalenia przebiegu linii operacyjnych znajduje się zawartości: Y_{OB} , Y_{OC} ... tych składników w gazie wylotowym, a więc i stopień ich zaabsorbowania.

Znajomość położenia linii operacyjnych dla wszystkich składników umożliwia również określenie pełnego składu: X_{1A} , X_{1B} , X_{1C} ... roztworu odlotowego (stężonego).

Często linie równowagi dla każdego ze składników mają przebieg prostoliniowy, a więc dają się przedstawić układem równań:

$$Y_A = m_A X_A \quad [4-372]$$

$$Y_B = m_B X_B \quad [4-373]$$

$$Y_C = m_C X_C \quad [4-374]$$

W tym przypadku można uniknąć metody prób i błędów, jak też i metody graficznej, przeprowadzając obliczenie w oparciu o omawiane przy absorpcji jednoskładnikowej równanie Kremsera [4-274]. Równanie to można zastosować dla każdego ze składników. Tak więc dla składnika A będzie ono miało postać

$$\frac{Y_{1A} - Y_{OA}}{Y_1 - mX_{OA}} = \frac{\left(\frac{L}{m_A G}\right)^{n+1} - \frac{L}{m_A G}}{\left(\frac{L}{m_A G}\right)^{n+1} - 1} \quad [4-375]$$

Oznaczmy lewą stronę jako stopień absorpcji dla składnika A

$$\psi_A \equiv \frac{Y_{1A} - Y_{OA}}{Y_1 - m_A X_{OA}} \quad [4-376]$$

Również przez A_A oznaczmy czynnik absorpcji składnika A

$$A_A \equiv \frac{L}{m_A G} \quad [4-377]$$

Stąd ostatnie równanie można przekształcić do postaci dającej liczbę póltek. Założone dane dla składnika A: Y_{1A} , Y_{OA} , X_{OA} , m_A , L/G — umożliwiają określenie zarówno ψ_A , jak i A_A , a stąd liczby póltek n

$$n+1 = \frac{\lg \frac{\psi_A - A_A}{\psi_A - 1}}{\lg A_A} \quad [4-378]$$

Dla składnika B można znaleźć czynnik absorpcji A_B przy pomocy poprzednio znalezionej czynnik absorpcji A_A i współczynników równowagi m_A i m_B

$$A_B \equiv \frac{L}{m_B G} = A_A \frac{m_A}{m_B} \quad [4-379]$$

Dalej zaś z równania Kremsera dla składnika B znajdziemy stopień jego absorpcji

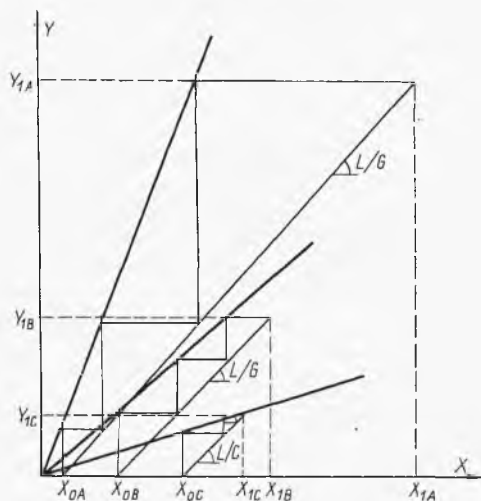
$$\psi_B = \frac{A_B^{n+1} - A_B}{A_B^{n+1} - 1} \quad [4-380]$$

Stąd zaś można określić jego zawartość w gazie wylotowym: Y_{OB} (wartości Y_{1B} , X_{OB} , m_B są znane)

$$\psi_B \equiv \frac{Y_{1B} - Y_{O,A}}{Y_{1B} - m_B X_{OB}} \quad [4-381]$$

Uwzględniając równanie linii operacyjnej dla tego składnika, można określić jego zawartość X_{AB} w roztworze odlotowym

$$Y_{1B} = \frac{L}{G} (X_{1B} - X_{OB}) - Y_{OB} \quad [4-382]$$



Rys. 4-129. Obliczanie desorpcji wieloskładnikowej

Analogicznie prowadzimy obliczenia dla składnika C i następnych, znajdując stąd zawartości tych składników w gazach wylotowych (Y_{OC} ...) i w roztworze wylotowym (X_{1C} ...).

W analogiczny sposób można rozwiązywać problemy desorpcji wielostopniowej. Wykres ma charakter podobny jak dla absorpcji wielostopniowej, z tym, że linie operacyjne leżą pod liniami równowagi (rys. 4-129).

W przypadku prostoliniowego przebiegu linii równowagi stosujemy równanie tego samego typu jak dla desorpcji jednoskładnikowej [4-282]. Tak więc dla składnika A równanie będzie miało postać

$$\frac{X_{1,A} - X_{O,A}}{X_{1,A} - Y_{O,A}/m_A} = \frac{S_A^{n+1} - S_A}{S_A^{n+1} - A} \quad [4-383]$$

gdzie indeksy „1” oznaczają górny kraniec kolumny, zaś „O” dolny. Współczynnik desorpcji S_A jest określony jako $m_A G/L$. Metodyka obliczeń jest analogiczna do poprzednio opisanej przy absorpcji.

4.5.6. Absorpcja wieloskładnikowa bez gazu obojętnego

Bilans materiałowy ogólny procesu absorpcji wieloskładnikowej bez gazu obojętnego przedstawia równanie

$$V_1 + L_0 = V_0 + L_1 \quad [4-384]$$

gdzie V — molowe natężenie przepływu mieszaniny gazowej, a L — roztworu ciekłego. Indeks „0” odnosi się do przekroju nad kolumną zaś „1” pod nią.

Równanie bilansu dowolnego składnika i można przedstawić następująco:

$$V_1 y_{1i} + L_0 x_{0i} = V_0 j_{0i} + L_1 y_{1i} \quad [4-385]$$

gdzie x , y oznaczają ułamki molowe zawartości danego składnika w fazie ciekłej i gazowej.

Równanie bilansu entalpowego tego procesu ma następującą postać:

$$V_1 I_1 + L_0 i_0 = V_0 I_0 + L_1 i_1 \quad [4-386]$$

gdzie I oznacza entalpię molową strumienia gazowego, określaną ze składu i entalpii składników jako $\sum y_i I_i$, natomiast i — entalpię molową cieczy, określaną analogicznie jako $\sum x_i i_i$.

Okazuje się (14), że w procesie takim na każdej półce ma miejsce taka zmiana molowości strumienia, że stosunek molowy fazy wlotowej do wylotowej jest taki sam. Jeżeli dla fazy ciekłej L_1/L_0 oznacza taki stosunek dla całej kolumny, L_n/L_0 — dla jednej (najwyższej) półki, a L_2/L_1 — dla najniższej, wówczas aktualna jest zależność

$$\frac{L_1}{L_0} = \left(\frac{L_n}{L_0} \right)^n = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^n \quad [4-387]$$

Wskutek dość bliskich ciepł absorpcji i ciepł molowych składników (najczęściej homologia) wzrost temperatury cieczy jest w przybliżeniu proporcjonalny do wzrostu jej masy (liczby moli). Stąd wynika następujący związek między zmianą temperatury w całej kolumnie i mierzoną na najwyższej półce:

$$\frac{L_1 - L_0}{L_n - L_0} = \frac{t_1 - t_0}{t_n - t_0} \quad [4-388]$$

Dla każdego składnika można określić wydajność absorpcji jako ułamek ogólnej ilości składnika doprowadzonego, który znajdzie się w roztworze opuszczającym kolumnę

$$f \equiv \frac{L_1 x_1}{V_1 y_1 + L_0 x_0} \quad [4-389]$$

W szczególnym przypadku, gdy w cieczy wlotowej składnik nie występuje ($x_0 = 0$), wydajność absorpcji f jest równa stopniowi absorpcji ψ z równania Kremsera, a więc aktualna będzie zależność

$$f = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} \quad [4-390]$$

Jednak w rozpatrywanym układzie czynnik absorpcji A , czyli stosunek L_i/m_iV_i , jest zmienny, gdyż na każdej półce są inne przepływy L , V , inna temperatura, a więc i inny współczynnik równowagi m (odpowiadający zależności $y = mx$).

Stąd w równaniu tym przez A należy rozumieć wartość średnią, którą według metody Ednistera (14) można obliczyć przy pomocy wartości A_1 i A_n odpowiadających najniższej i najwyższej półce

$$A = \sqrt[n]{A_1(A_n + 1) + 0,25} - 0,5 \quad [4-391]$$

W przypadku gdy w cieczy wlotowej składnik absorbowany występuje ($x_0 \neq 0$), równanie Kremsera ma postać bardziej skomplikowaną (14), a mianowicie

$$f = \frac{(A^{n+1} - A) + q_0(A - A^n)}{A^{n+1} - 1} \quad [4-392]$$

gdzie przez q_0 oznaczono udział cieczy wlotowej w ogólnym przychodzie składnika absorbowanego

$$q_0 = \frac{L_0 x_0}{L_0 x_0 + V_1 y_1} \quad [4-393]$$

Jednak i w tym przypadku znaczenie wartości średniej czynnika A jest takie jak poprzednio [4-391].

Na zasadzie tych zależności można obliczać składy strumieni odlotowych dla kolumny o określonej liczbie półek teoretycznych i znanych warunkach strumieni wlotowych. Niezbędne jest jednak stosowanie metody prób i błędów.

Procedura polega na założeniu wydajności absorpcji f_i dla każdego składnika. Z definicji f_i danych wlotowych (L_0 , x_{0i} , V_1 , y_{1i}) wynikają wartości iloczynów ($L_1 x_{1i}$), a stąd i ogólny strumień L_1

$$L_1 = \sum (L_1 x_{1i}) \quad [4-394]$$

Bilans składnika dowolnego [4-385] umożliwia znalezienie stąd wartości iloczynu $V_0 y_{0i}$, a przez sumowanie również wydajności ogólnej

$$V_0 = \sum (V_0 y_{0i}) \quad [4-395]$$

Zakładając temperaturę t_n na najwyższej półce (np. o 5°C wyższą od temperatury cieczy wlotowej t_0) i oznaczając skład gazu wylotowego (y_{0i}), można obliczyć entalpię gazu wylotowego I_0 .

Entalpie strumieni wlotowych I_1 oraz i_0 wynikają ze znanego stanu tych strumieni. Bilans entalpowy umożliwi znalezienie entalpii roztworu wylotowego i_1 . Poprzednio obliczony skład tego strumienia (x_{1i}) daje możliwość określenia stąd temperatury roztworu wylotowego t_1 .

Równanie profilu strumienia cieczy [4-387] daje natężenie tego strumienia X opuszczającego najwyższą półkę L_n .

Z równania profilu temperatur [4-388] znajdziemy temperaturę t_n na tej półce, a stąd współczynnik równowagi m_n . Ilość oparów z tej półki $V_n = V_0$ była poprzednio określona. Stąd można obliczyć czynnik absorpcji A_n , czyli $L_n/V_n m_n$ dla każdego składnika.

Analogicznie z równań profilu strumienia można znaleźć ilość odcieku L_2 spływającego na półkę pierwszą, a stąd z bilansu ogólnego półki ilość oparów opuszczających pierwszą półkę ($V_1 + L_2 - L_1$). Dalej wynika stąd czynnik A_1 , a według równania [4-391] czynnik średni A dla każdego składnika.

Przy pomocy równań Kremsera oblicza się teraz wydajności f_1 i porównuje z założonymi. Wobec stwierdzonej na ogół rozbieżności całą procedurę powtarza się w oparciu o te znalezione wartości f_1 i obliczoną temperaturę t_n . Daje to na wyniku nową serię wartości f_1 itd. aż do uzyskania zupełnej niemal zgodności f_1 w kolejnych obliczeniach. Wówczas znalezione składy gazów y_{0i} oraz cieczy x_{0i} należy uznać za właściwe.

Analogiczna metoda może być też zastosowana do desorpcji. Oznaczając jak poprzednio indeksem „0” przekrój nad kolumną, a „1” pod nią, wprowadzimy definicję wydajności desorpcji jako stosunek ilości składnika odprowadzanego z gazem odlotowym do ilości ogólnej wprowadzonej do układu

$$f \equiv \frac{V_0 y_0}{V_1 y_1 + L_0 x_0} \quad [4-396]$$

Operujemy dalej czynnikiem desorpcji

$$S \equiv \frac{mV}{L} = \frac{1}{A} \quad [4-397]$$

Średni czynnik oblicza się (14) analogicznie jak poprzednio

$$S = \sqrt[n]{S_1(S_n + 1) + 0,25} - 0,5 \quad [4-398]$$

Równanie Kremsera dla przypadku, gdy gaz wlotowy nie zawiera składników desorbowanych ($y_{1i} = 0$), będzie miało postać, którą można otrzymać z odpowiedniego wyrażenia [4-282] dla desorpcji jednoskładnikowej

$$f \equiv \frac{S^n - 1}{S^{n+1} - 1} \quad [4-399]$$

Natomiast gdy w gazie wlotowym jest zawarta część składnika desorbowanego określonego ułamkiem

$$q_1 = \frac{V_1 y_1}{V_1 y_1 + L_0 x_0} \quad [4-400]$$

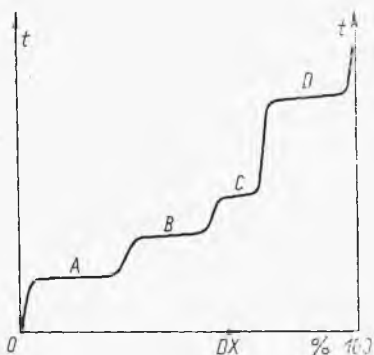
wówczas rozwiniętą postać równania Kremsera można otrzymać z poprzednio podanej dla absorpcji [4-392], zastępując w nim czynnik A przez odwrotność czynnika desorpcji ($1/S$)

$$f = \frac{(S^n - 1) + q_1(S - S^n)}{S^{n+1} - 1} \quad [4-401]$$

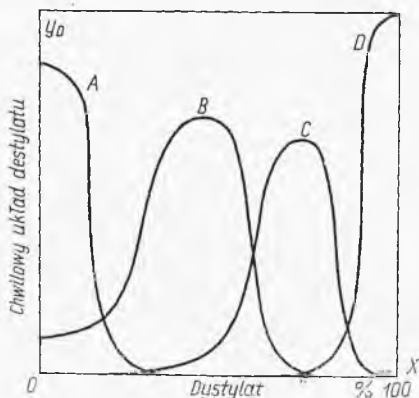
Dalsza metodyka obliczeń jest taka sama jak dla absorpcji.

4.5.7. Rektyfikacja wieloskładnikowa okresowa

Podczas destylacji okresowej roztworu wieloskładnikowego (A , B , C , D , ...) otrzymuje się charakterystyczną krzywą temperatury destylatu (rys. 4-130). Poszczególne „schodki” tej krzywej odpowiadają kolejnym frakcjom bogatym w coraz mniej lotne składniki. Jeżeli dysponuje się bardzo



Rys. 4-130. Charakterystyka temperaturowa okresowej rektyfikacji wieloskładnikowej



Rys. 4-131. Chwilowe składy destylatu przy okresowej destylacji wieloskładnikowej

sprawną kolumną (duża liczba pólki i wysoki powrót) wówczas schodki będą dość „ostre”. Wysokość każdego schodka odpowiada temperaturze wrzenia czystego składnika, a jego długość — udziałowi tego składnika w destylacie. Krzywe tego typu mogą służyć w destylacji laboratoryjnej jako metoda badania składu roztworu.

Skład pary w tego typu procesie ulega zmianom w miarę postępu destylacji lub w zależności od ilości odebranego destylatu. Charakter tego typu zmienności dla kolumny o skończonej liczbie pólki i dowolnym (również i granicznie nieskończonym) powrocie przedstawiono na rys. 4-131.

Jeżeli zaniedbamy „zatrzymanie” na półkach i założymy stałą lotność względną w całej kolumnie, wówczas możliwe jest obliczenie składu destylatu, a więc i cieczy wyczerpanej w zależności od stopnia odparowania jednego wybranego składnika.

Obliczenie jest stosunkowo proste w przypadku nieskończonego wysokiego powrotu, wówczas bowiem aktualne jest równanie Fenskego sformułowane dla składnika A i dowolnego z pozostałych, a wiążące zawartości tych składników w kotle i w oparach destylatu w danej chwili

$$\left(\frac{y_A}{y_i}\right)_D = \alpha_{Ai}^{n+1} \left(\frac{x_A}{x_i}\right)_W \quad [4-402]$$

gdzie n oznacza liczbę pól w kolumnie.

W różniczkowym czasie oddestylowuje dV moli o składzie $(y_A \dots y_i \dots)_D$ na wylocie z deflegmatora (częściowo skraplającego), oznacza to ubytki: $-dA_W$, $-di_W$, tych składników w kotle. Uzyskuje się równanie bilansu materiałowego:

$$-dA_W = y_{A,D} dV \quad [4-403]$$

$$-di_W = y_{i,D} dV \quad [4-404]$$

Stąd po podzieleniu mamy:

$$\left(\frac{dA}{di}\right)_W = \left(\frac{y_A}{y_i}\right)_D \quad [4-405]$$

Uwzględniając równanie Fenskego, w którym stosunek ułamków molowych x_A/x_i można zastąpić stosunkiem liczby moli składników A/i , otrzymamy równanie różniczkowe dla cieczy wyczerpanej

$$\frac{dA}{di} = \alpha_{Ai}^{n+1} \left(\frac{A}{i}\right) \quad [4-406]$$

Równanie to całkujemy od stanu początkowego, gdy w kotle jest $(A_0 \dots i_0 \dots)$ składników, do stanu dowolnego charakteryzowanego ilościami $(A \dots i \dots)$ w kotle. Po przekształceniu uzyskanego czynnika w formie logarytmicznej otrzymamy wynik w postaci

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{i}{i_0}\right)^{\alpha_{A,i}^{n+1}} \quad [4-407]$$

Jeżeli znany jest skład cieczy w kotle na początku procesu, charakteryzowany ilościami $(A_0 \dots, i_0 \dots)$ wszystkich składników, a także znane są ich lotności względne $(\alpha_{A,i})$, wówczas dla danego momentu procesu charakteryzowanego zawartością A tego składnika w kotle, przy pomocy ostatniego równania znajdziemy liczbę moli i składników pozostałych znajdujących w kotle w tym momencie. Stąd też wynika ogólna ilość cieczy w kotle

$$W = A + \sum_{n-1} i \quad [4-408]$$

i skład tej cieczy. Ilości składników w destylacie wynikają z różnic

$$A_D = A_0 - A \quad [4-409]$$

$$i_D = i_0 - i \quad [4-410]$$

a ogólna ilość destylatu wyraża się sumą

$$D = A_D + \sum_{n=1} i_D \quad [4-411]$$

z której też wynika skład destylatu.

W przypadku skończonego powrotu obliczenia są bardziej skomplikowane. Można oprzeć się na zależności Gillilanda (3) wyprowadzonej dla przekroju między n -tą i $(n+1)$ -szą półką od dołu kolumny

$$\left(\frac{y_A}{y_i}\right)_n = \beta_{Ai(n)} \left(\frac{x_A}{x_i}\right)_{n+1} \quad [4-412]$$

gdzie β — wielkość zastępcza, która byłaby równa lotności względnej, gdyby powrót był nieskończenie wysoki. Gilliland wyprowadził znaczenie wielkości

$$\beta_{Ai(n)} = \frac{1 + \frac{Dx_{A(D)}}{Lx_{A(n+1)}}}{1 + \frac{Dx_{i(D)}}{Lx_{i(n+1)}}} \quad [4-413]$$

Uwzględniając znaczenie lotności względnej α_n

$$\alpha_{Ai(n)} = \left(\frac{y_A/x_A}{y_i/x_i}\right)_n \quad [4-414]$$

możemy przekształcić zasadnicze równanie [4-112] do postaci

$$\left(\frac{x_A}{x_i}\right)_n = \left(\frac{x_A}{x_i}\right)_{n+1} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_{A,i(n)} \quad [4-415]$$

Równanie to można stosować kolejno zaczynając od deflegmatora, a skończywszy na kotle; otrzymując stąd

$$\left(\frac{x_A}{x_i}\right)_D = \left(\frac{x}{1}\right)_D \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_{D-1} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_{D-1} \cdots \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_2 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_1 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_W \left(\frac{x_A}{x_i}\right)_W \quad [4-416]$$

Wprowadzając koncepcję średniej wartości $(\alpha/\beta)_s$, otrzymamy

$$\left(\frac{x_A}{x_i}\right)_D = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_s^{n+1} \left(\frac{x_A}{x_i}\right)_W \quad [4-417]$$

Wartość średnią $(\alpha/\beta)_s$ można obliczać następująco:

$$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_s = \frac{\alpha_s}{\beta_s} = \frac{\left(\frac{\alpha_D + \alpha_W}{2}\right)}{\left(\frac{1 + \beta_W}{2}\right)} \quad [4-418]$$

gdzie wartości (α_w, β_w) odnoszą się do warunków w kotłach, a α_D do deflegmatora.

Analogicznie jak w poprzednim przypadku możemy związać ilości, które ubyły z kotła: dA_n oraz di_w ze składami $(y_A, y_i)_D$

$$dA_w = y_{A(D)} dV \quad [4-419]$$

$$di_w = y_{i(D)} dV \quad [4-420]$$

Stąd wynika zależność

$$\left(\frac{dA}{di} \right)_w = \left(\frac{y_A}{y_i} \right)_D = \left(\frac{x_A}{x_i} \right)_0 \quad [4-421]$$

Uwzględniając też równania [4-417] i [4-421], po zastąpieniu w nich stosunku ułamków molowych przez stosunek liczby moli, dla kotła

$$\frac{dA}{di} = \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_{A,i}^{n+1} \cdot \frac{A}{i} \quad [4-422]$$

Równanie to można scałkować od stanu początkowego cieczy wyczerpanej ($A_0 \dots i_0$) do stanu tej cieczy w danej chwili ($A \dots i \dots$) uzyskując po przejściu przez postać logarytmiczną równanie dla cieczy wyczerpanej

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{i}{i_0} \right)^{\left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_{A,i}^{n+1}} \quad [4-423]$$

Z równania tego dla założonego stopnia destylacji składnika A z kotła (a więc znanej wartości (A/A_0)) znajdziemy ilość i każdego z pozostałych składników. Stąd wynika ilość cieczy wyczerpanej i jej skład, z bilansów zaś każdego składnika — jego ilość w destylacie oraz skład tego destylatu.

4.5.8. Uogólnione równanie dla procesu przeciwprądowego stopniowanego

Ogólny schemat dla procesu przeciwprądowego stopniowanego przedstawiono na rys. 4-132a. Obejmuje on wszelkie możliwości procesowe, a ponadto ilustruje proces ekstrakcji z zastosowaniem powrotu. Szczególne przypadki wynikają z odrzucenia odpowiednich ograniczeń. I tak np. gdy strumień $S = 0$, $P = 0$, otrzymuje się zwykłą rektyfikację z powrotem R w deflegmatorze, R_d w kotłach (b). Gdy $F = 0$, $R = 0$, $R_d = 0$, otrzymuje się schemat zwykłej absorpcji i desorpcji lub ekstrakcji (c). Dla $F = 0$, $P = 0$, $R = 0$, $R_d = 0$ otrzymuje się ekstrakcję z powrotem ekstraktu (d), a przy $F = 0$, $S_E = 0$, $R_d = 0$ mamy ekstrakcję z zawracaniem rafinatu (e).

Układając bilans składnika przenieszonego między fazami dla n -tej półki (licząc od dołu) w górnej części kolumny, otrzymamy równanie

$$L_{n+2} x_{n+2} + V_n y_n = L_{n+1} x_{n+1} + V_{n+1} y_{n+1} \quad [4-424]$$

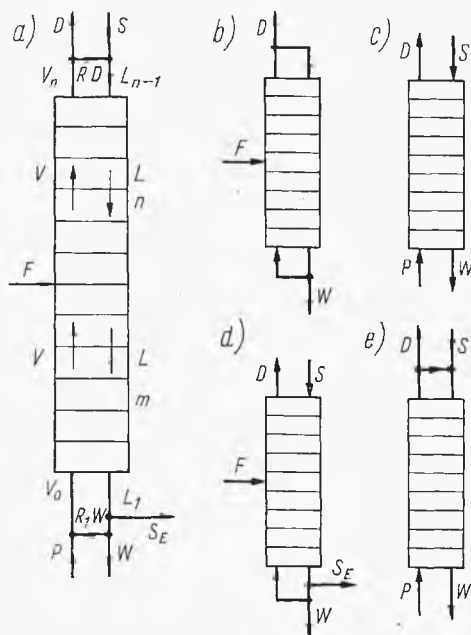
Uwzględniając znane równanie dla danej półki

$$y_n = m_n x_n \quad [4-425]$$

analogicznie dla półki $(n+1)$, otrzymamy po przekształceniu równanie

$$x_{n+2} - \left(\frac{m_{n+1} V_{n+1}}{L_{n+2}} + \frac{L_{n+1}}{L_{n+2}} \right) x_{n+1} + \frac{m_n V_n}{L_{n+2}} x_n = 0 \quad [4-426]$$

Jest to równanie różnicowe, dla którego można uzyskać rozwiązanie, jeżeli współczynniki przy zmiennych są stałe (równanie liniowe). Zakła-



Rys. 4-132. Różne przypadki przeciwprądu stopniowanego

dając średnie wartości m , V , L dla kolumny i oznaczając średni czynnik przez U

$$U \equiv \frac{mV}{L} \quad [4-427]$$

możemy równanie przedstawić w postaci

$$x_{n+2} - (U+1)x_{n+1} + Ux_n = 0 \quad [4-428]$$

Określenie średniego czynnika U w przypadku jego zmienności stanowi odrębny problem dla każdego procesu. Równanie ostatnie można przekształcić przez wprowadzenie operatora E tak dobranego, że

$$x_{n+1} = E x_n \quad [4-429]$$

$$x_{n+2} = E^2 x_n \quad [4-430]$$

Stąd równanie można przedstawić w postaci

$$[E^2 - (U + 1)E + U]x_n = 0 \quad [4-431]$$

lub też w postaci rozłożonej na czynniki

$$(E - U)(E - 1)x_n = 0 \quad [4-432]$$

Równanie to ma pierwiastki $(U, 1)$, co prowadzi według zasady rozwiązywania tego typu równań do wyniku

$$x_n = C_1 U^n + C_2 \quad [4-433]$$

Stałe całkowania C_1 i C_2 można wyznaczyć z bilansu, składnika dla całego układu. Składnik ten jest doprowadzany w strumieniu F, P, S , odprowadzany zaś we frakcjach: W i D . Stąd wynika równanie bilansowe:

$$B = Fx_F + Py_P + Sx_S = Dy_D + Wx_W \quad [4-434]$$

Oznaczmy przez f stosunek ilości składnika odprowadzonego we frakcji W do ogólnej ilości doprowadzonej

$$f = \frac{Wx_W}{Fx_F + Py_P + Sx_S} = \frac{Wx_W}{B} \quad [4-435]$$

gdzie B — oznacza wartość mianownika w tym równaniu.

Analogicznie można oznaczyć ułamki składnika wchodzące w surówce F oraz w strumieniu wlotowym S

$$q_P = \frac{Px_P}{Fx_F + Py_P + Sx_S} = \frac{Px_P}{B} \quad [4-436]$$

$$q_S = \frac{Sx_S}{Fx_F + Py_P + Sx_S} = \frac{Sx_S}{B} \quad [4-437]$$

Ilość składnika odchodzącego w strumieniu D , czyli Dy_D , wynosi stąd:

$$Dy_D = (1 - f)B \quad [4-438]$$

Przy stosowaniu powrotu R ilość strumienia V_N jest równa $D(R + 1)$. Stąd zawartość składnika w tym strumieniu

$$V_N y_n = D(R + 1)y_D = D(R + 1)(1 - f)B \quad [4-439]$$

Uwzględniając równanie równowagi, otrzymamy stąd

$$x_N = \frac{(1 + R)(1 - f)B}{mV_N} \quad [4-440]$$

co wstawiamy do równania [4-433], otrzymując

$$\frac{(1 + R)(1 - f)B}{mV_N} = C_1 U^N + C_2 \quad [4-441]$$

Analogiczne równanie można też ułożyć dla dolnej części kolumny, otrzymując stąd znaczenie stałych C_1 i C_2 . Ostateczne rozwiązanie (14) dla

całej kolumny o liczbie pólek N w górnej i M w dolnej części będzie miało postać

$$f = \frac{(1-U^{N-M}) + q_S(U^{N-M} - U) + R(1-U) + hq_P U^{N-M}(1-U_d^M)}{(1-U^{N-M}) + hU^{N-M}(1-U_d^M) + R(1-U) + hU_d^{MS^{N-M}}(1-U_d)} \left(\frac{1+R_d}{1+gR_d} \right) \quad [4-442]$$

gdzie U i U_d — czynniki procesu dla górnej i dolnej części kolumny (w dolnej mamy L_d, V_d, m_d) a R i R_d — powrót w górnym i dolnym końcu kolumny. Przez h oznaczone jest wyrażenie

$$h = \frac{m_F}{m} \frac{L}{L_d} \left(\frac{1-U}{1-U_d} \right) \quad [4-443]$$

gdzie m_F — współczynnik równowagi dla surówki F . A więc gdy jest ona zbliżona do faz w górnej części kolumny: $m_F = m$, a gdy do fazy w dolnej części kolumny wtedy: $m_F = m_d$.

Natomiast przez g oznaczono współczynnik odzyskania składnika przy regeneracji rozpuszczalnika (jeżeli to ma miejsce)

$$g = \frac{S_E x_E}{L_1 x_1} \quad [4-444]$$

Równanie ogólne ma wiele postaci uproszczonych, które można stosować w szczególności do przybliżonych rozwiązań wieloskładnikowych absorpcji, destylacji i ekstrakcji.

I tak przy $R = R' = P = q_F = S_E = 0$, otrzymuje się schemat prostej ekstrakcji lub zwykłej absorpcji (rys. 4-132c). Wówczas można też przyjąć brak dolnej części kolumny ($M = 0$). Otrzymuje się wówczas równanie uproszczone

$$f = \frac{(1-U^N) + q_S(U^N - U)}{1-U^{N+1}} \quad [4-445]$$

Jeżeli rozpuszczalnik jest czysty, $q_S = 0$ (absorpcja lub ekstrakcja z czystym rozpuszczalnikiem, wówczas

$$f = \frac{1-U^N}{1-U^{N+1}} \quad [4-446]$$

Stąd można otrzymać znane równanie Kremsera.

Natomiast przy $q_S = 1$, a więc gdy składnik wchodzi w całości w strumieniu S (desorpcja z czystym gazem wlotowym), otrzymuje się

$$f = \frac{1-U}{1-U^{N+1}} \quad [4-447]$$

Równania te są nieoznaczone przy $U = 1$. Jednakże przy pomocy reguły Hospitala, tj. zastępując iloraz przez iloraz pochodnych dzielnej i mianownika, otrzymuje się w przypadku ostatnim $1/(N+1)$, a w poprzednim $N/(N+1)$.

W przypadku destylacji (rys. 4-132b) $q_s = q_p = g$, stąd po przekształceniu otrzymamy

$$f = \frac{(1 - U^{N-M}) + R(1 - U)}{(1 - U^{N-M}) + R(1 - U) + hU^{N-M}(1 - U_d^{M+1})} \quad [4-448]$$

Równanie to można stosować do przybliżonych obliczeń destylacji wieloskładnikowej, przy zastosowaniu całkowicie skraplającego deflegmatora.

Analogicznie dla warunku $F = R_d = S_E = M = g = M = 0$ otrzymuje się proces ekstrakcji z powrotem rafinatu (rys. 4-132e), opisany równaniem

$$f = \frac{(1 + U^N) + q_s(U^N - U) + R(1 - U)}{(1 - U^{N+1}) + R(1 - U)} \quad [4-449]$$

Wreszcie dla przypadku ekstrakcji z zastosowaniem powrotu rafinatu (rys. 4-132d), a więc gdy $R = q_p = 0$, równanie będzie miało postać

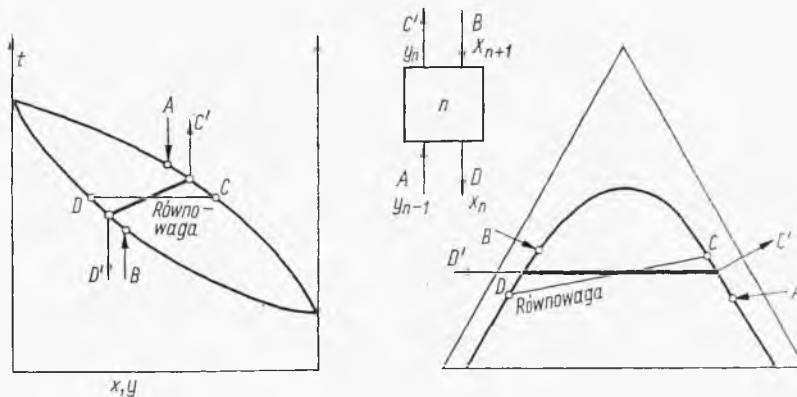
$$f = \frac{(1 - U^{N-M}) + q_s(U^{N-M} - U)}{(1 - U^{N-M}) + hU^{N-M}(1 - U_d^M) + h\left(\frac{1 + R_d}{1 + gR_d}\right)U^{N-M}(1 - U_d)U_d^M} \quad [4-450]$$

Równania te mogą być stosowane do przybliżonego obliczenia ekstrakcji wielostopniowej.

4.6. Sprawność stopni (półek)

4.6.1. Średnia sprawność kolumny (baterii przeciwprądowej)

Stopień teoretyczny (półka teoretyczna) jest definiowany jako taki, którym po zmieszaniu się faz dopływających A, B i po rozdzieleniu osiągnięty zostaje stan równowagi między fazami opuszczającymi stopień C, D (rys. 4-133). W przypadku rektyfikacji oznacza to też wyrównanie temperatur tych faz. W rzeczywistości jednak wskutek ograniczonego czasu



Rys. 4-133. Interpretacja stopnia rzeczywistego

zetknięcia faz i ograniczonej powierzchni nie dochodzi się do stanu równowagi C, D , lecz osiąga się stan pośredni C', D' . Na takim stopniu rzeczywistym rozfrakcjonowanie będzie zatem słabsze niż na teoretycznym. Dla uzyskania zatem żądanego rozdziału trzeba stosować liczbę stopni rzeczywistych N większą od liczby stopni teoretycznych n wynikających z obliczeń.

Stosunek tych wartości jest określony mianem średniej sprawności układu stopniowego (kolumny rektyfikacyjnej, absorpcyjnej, baterii ekstrakcyjnej)

$$\bar{E} = \frac{n}{N} \quad [4-451]$$

Pojęcie to ma charakter statystyczny, stąd też wartości jego są oznaczane doświadczalnie dla określonych układów. Nieliczne uogólnienia dotyczą głównie kolumn rektyfikacyjnych. Takim uogólnieniem jest zależność O'Connella (3) dla kolumn z półkami kapsłowymi, przedstawiająca średnie sprawności \bar{E} jako funkcje iloczynu lepkości ciekłej surówki μ w temperaturze półki zasilanej (w centyputazach) oraz średniej arytmetycznej lotności względnej α (z wartości u dołu i u góry kolumny). W przypadku destylacji wieloskładnikowej jest to lotność lekkiego składnika kluczowego względem ciężkiego składnika kluczowego. Omawiana zależność ma postać następującą:

$$\bar{E} = c(\alpha\mu)^{-m} \quad [4-452]$$

Współczynniki liczbowe c, m muszą być w zasadzie wyznaczone z bilansu destylacji cieczy wzorcowej na danej kolumnie. Dla zwykłych półek kapsłowych mogą być przyjęte: $c = 49,2, m = 0,245$. Zostały też opracowane nieco dokładniejsze formuły. Tak więc np. dla półek sitowych można określić sprawność średnią kolumny z równania bezwymiarowego Chaiyavecha (3)

$$\bar{E} = 0,0601 \left(\frac{\sigma}{\mu V} \right)^{0,64} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,19} \left(\frac{\mu g}{\rho_s D_g} \right)^{0,67} \alpha^{0,056} \quad [4-453]$$

gdzie σ — napięcie powierzchniowe, V — molowe natężenie przepływu pary.

Pojęcie sprawności średniej nie jest jednak w pełni zadowalające. Dla odcinków kolumny sprawności tego typu mogą być różne ze względu na różne odległości od stanu równowagi, a stąd inne warunki kinetyczne. Wynika stąd koncepcja sprawności każdego stopnia (półki).

4.6.2. Sprawność jednego stopnia (półki)

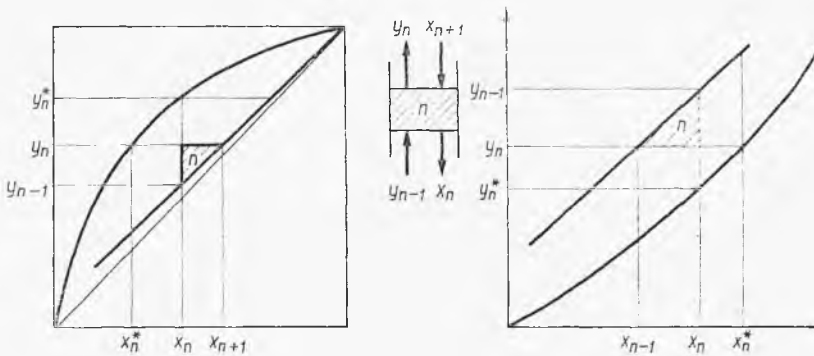
Sprawność stopnia definiuje się jako stosunek wzbogacenia danej fazy na tym stopniu (półce) rzeczywistym do wzbogacenia, jakie byłoby na stopniu teoretycznym (przy tym samym składzie fazy wchodzącej na stopień).

W przypadku fazy gazowej (destylacja, absorpcja) sprawność tę E_G można przedstawić następująco:

$$E_G = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad [4-454]$$

gdzie y oznacza przy destylacji ułamki molowe, a przy absorpcji zawartości składnika absorbowanego w kg/kg gazu obojętnego. Zmiany y_n , y_{n-1} składu fazy na stopniu ilustruje też rys. 4-134. Przez y_n^* oznaczono skład fazy gazowej, która byłaby w równowadze z cieczą o składzie x_n opuszczającą półkę.

Analogicznie można zdefiniować sprawność przy pomocy stosunku zmiany składu cieczy na danej półce ($x_{n-1} - x_n$) do zmiany składu, która



Rys. 4-134. Interpretacja sprawności stopnia rzeczywistego

miałaby miejsce na półce teoretycznej ($x_{n+1} - x^*$), przy tym samym składzie cieczy wlotowej x_{n+1}

$$E_L = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_n^*} \quad [4-455]$$

gdzie x_n^* — skład cieczy, która byłaby w równowadze z fazą gazową opuszczającą półkę.

Pojęcie E_G i E_L są równoważne. Związek między nimi można ustalić, jeżeli w zakresie interesujących nas stężeń przyjmujemy prostoliniowy przebieg linii równowagi, czyli

$$y_n^* = mx_n + b \quad [4-456]$$

$$y_n = mx_n^* + b \quad [4-457]$$

Równanie bilansu n -tego stopnia ma postać następującą:

$$L(x_{n+1} - y_n) = G(y_n - y_{n-1}) \quad [4-458]$$

Z obu układów równań można określić nachylenie linii równowagi m oraz linii operacyjnej L/G

$$m = \frac{y_n^* - y_n}{x_n - x_n^*} \quad [4-459]$$

$$\frac{L}{G} = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} \quad [4-460]$$

Stosunek tych nachyleń (mG/L) był poprzednio oznaczany symbolem S (względnie U), a jego odwrotność A . Stąd na zasadzie definicji E_G i E_L otrzymuje się związek

$$E_G = \frac{E_L}{E_L + S(1 - E_L)} \quad [4-461]$$

Jeżeli aktualne jest założenie prostoliniowej zależności dla równowagi, można wyprowadzić związek między sprawnością średnią kolumny \bar{E} oraz sprawnością stopnia E_G . Weźmy pod uwagę równanie Eremsera, które można przedstawić następująco:

$$\frac{y_{n+1} - y_1}{y_{n+1} - y_0} = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} = \frac{S^n - 1}{S^{n+1} - 1} \quad [4-462]$$

Zależność tę można przekształcić algebraicznie do postaci

$$\frac{y_{n+1} - y_1}{y_1 - y_0} = \frac{S^n - 1}{S^{n+1} - S^n} \quad [4-463]$$

Na zasadzie indukcji wynika stąd wyrażenie

$$\frac{y_n - y_1}{y_1 - y_0} = \frac{S^{n-1} - 1}{S^n - S^{n-1}} \quad [4-464]$$

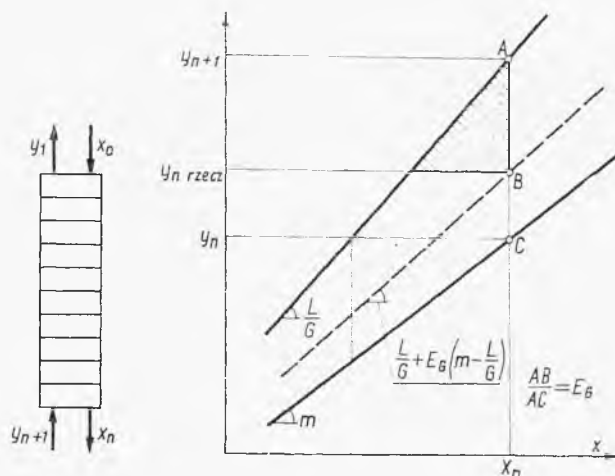
Dzieląc te wyrażenia i przekształcając, otrzymamy

$$\frac{y_{n+1} - y_1}{y_{n+1} - y_n} = \frac{S^n - 1}{S - 1} \quad [4-465]$$

W równaniu tym: $(y_{n+1} - y_1)$ oznacza zmianę składu gazu w całej kolumnie, a $(y_{n+1} - y_n)$ na skrajnym, n -tym stopniu, jak to pokazano na rys. 4-135.

W przypadku stopni rzeczywistych można wykreślić linię pseudorównowagi tak umieszczoną między liniami operacyjną i równowagi, aby stosunek odległości AB tych linii od linii operacyjnej do odległości AC (linii operacyjnej i równowagi) był równy sprawności stopnia E_G (rys. 4-135). Stąd do tej linii pseudorównowagi będą sięgać schodki odpowiadające pół-

kom rzeczywistym. Równanie Kremsera będzie tu też aktualne, jeżeli wprowadzimy do niego nachylenie linii pseudorównowagi (zamiast linii równowagi) był równy sprawności stopnia E_G (rys. 4-135). Stąd do tej linii pseudorównowagi będą sięgać schodki odpowiadające półkom rzeczywistym.



Rys. 4-135. Związek między sprawnością stopnia i średnią sprawnością układu

stym. Równanie Kremsera będzie tu też aktualne, jeżeli wprowadzimy do niego nachylenie linii pseudorównowagi (zamiast linii równowagi) oraz liczbę stopni rzeczywistych N

$$\frac{y_{N+1} - y_1}{y_{N+1} - y_N} = \frac{r^N - 1}{r - 1} \quad [4-466]$$

gdzie r — stosunek nachylenia linii pseudorównowagi w do nachylenia linii operacyjnej L/G . Ze sposobu umieszczenia tej linii pseudorównowagi można wyprowadzić wartość jej nachylenia

$$w = \frac{L}{G} + E_G \left(m - \frac{L}{G} \right) \quad [4-467]$$

Stąd wynika wartość parametru r

$$r = 1 + E_G(S - 1) \quad [4-468]$$

Wzbogacenie na skrajnym n -tym stopniu rzeczywistym jest związane z analogicznym wzbogaceniem na stopniu teoretycznym sprawnością E_G

$$y_{N+1} - y_N = E_G (y_{n+1} - y_n) \quad [4-469]$$

Ogólne wzbogacenie w kolumnie jest jednakowe w obu rozpatrywanych przypadkach

$$y_{N+1} - y_1 = y_{n+1} - y_1 \quad [4-470]$$

Uwzględniając te uwagi w równaniu Kremsera dla układu ze stopniami rzeczywistymi, otrzymamy

$$\frac{y_{n+1} - y_1}{y_{n+1} - y_n} = \frac{r^N - 1}{S - 1} \quad [4-471]$$

Rozwiązania obu równań Kremsera (dla układu ze stopniami teoretycznymi i rzeczywistymi) prowadzą do wniosku, że

$$r^N = S^n \quad [4-472]$$

Stąd zaś po uwzględnieniu znaczenia r oraz faktu, że stosunek liczby pólk rzeczywistych N do liczby pólk teoretycznych n — to sprawność średnia kolumny \bar{E} , otrzymamy następujący związek między sprawnością średnią \bar{E} oraz sprawnością stopnia E_G :

$$\bar{E} = \frac{\lg [1 + E_G(S - 1)]}{\lg S} \quad [4-473]$$

Wyrażenie to wskazuje, że jeżeli sprawności nawet wszystkich stopni (pólk) są stałe ($E_G = \text{const}$), to sprawność średnia kolumny \bar{E} będzie inna. Tylko w przypadku, gdy $S = 1$, a więc gdy linia równowagi i operacyjna są równoległe, sprawności te będą jednakowe: $\bar{E} = E_G$, co można wykazać, stosując regułę Hospitala. W przypadku niskich sprawności stopni (spotykanych przy absorpcji) ostatnie równanie sprowadza się do postaci uproszczonej

$$\bar{E} \approx \frac{E_G(S - 1)}{\lg S} \quad [4-474]$$

Stąd też reguła Hospitala, zastępująca stosunek nieoznaczony przez stosunek pochodnych, wykazuje, że przy $S = 1$ będzie $\bar{E} = E_G$.

Zostały opracowane formuły empiryczne pozwalające określać sprawność całej półki. Taka jest np. formuła Gillilanda (3)

$$E_G = \left(1 + \frac{\alpha G}{6L}\right) (1 - e^{-B}) \quad [4-475]$$

Należenia przepływu G i L są tu wyrażone w molach, a przez B oznaczono następujące wyrażenie:

$$B = \frac{h^{0,5}}{\left(1,9 + \frac{0,00272\alpha M}{e}\right) \mu^{0,68} b^{0,33}} \quad [4-476]$$

gdzie h — wysokość cieczy na półce (mm), b — szerokość szczelin w kołpaku (mm), M — masa cząsteczkowa cieczy, ρ — gęstość cieczy (g/cm^3), μ — jej lepkość (cP), — α — lotność względna składników.

inna korelacja podana przez Bąkowskiego (3) ma postać

$$E_G = \frac{1}{1 + \frac{3.7KM}{h\varrho T}} \quad [4-477]$$

gdzie K — współczynnik równowagi ($y = Kx$), T — temperatura (K).

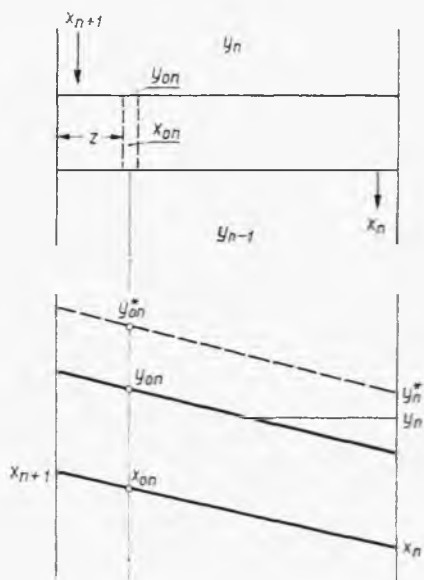
Pojęcie sprawności półki oznacza wynik statystyczny skomplikowanych zjawisk zachodzących na niej w każdym jej punkcie, co prowadzi do bardziej podstawowego pojęcia sprawności punktowej na stopniu (półce).

4.6.3. Sprawność punktowa na stopniu (półce)

Sprawność dla danego miejsca na stopniu (półce) można zdefiniować jako stosunek wzbogacenia gazu ($y_{0,n} - y_{n-1}$) do wzbogacenia teoretycznego ($y_{0,n}^* - y_{n-1}$)

$$E_{OG} = \frac{y_{0,n} - y_{n-1}}{y_{0,n}^* - y_{n-1}} \quad [4-478]$$

gdzie $y_{0,n}^*$ — skład gazu, który byłby w równowadze z cieczą o stężeniu $x_{0,n}$ w danym miejscu. Zakłada się tu stałość składu cieczy w kierunku przepływu w gazie (w pionie), natomiast możliwą zmienność w kierunku



Rys. 4-136. Sprawności punktowe i gradient stężeń

poprzecznym (poziomym). Gaz wlotowy wskutek zmieszania pod półką ma skład stały y_{n-1} w każdym miejscu wlotu do cieczy, natomiast odlotowy tuż nad powierzchnią cieczy $y_{0,n}$ może mieć inne stężenie w każdym miejscu (rys. 4-136).

Analogicznie można też zdefiniować sprawność punktową przy pomocy stężeń cieczy oznaczonych na rys. 4-134

$$E_{OL} = \frac{x_{n+1} - x_{0,n}}{x_{n+1} - x_{0,n}^*} \quad [4-479]$$

gdzie $x_{0,n}^*$ oznacza ciecz, która byłaby w równowadze z parą o składzie $y_{0,n}$ opuszczającą dane miejsce półki.

Można wykazać, że między wartościami E_{OG} i E_{OL} istnieje zależność tego samego rodzaju jak dla sprawności półek E_G i E_L [4-461]. Zwykle operuje się wartościami E_{OG} .

Sprawności lokalne można powiązać z zasadniczymi równaniami przenikania masy. Przy przepływie bowiem gazu na odcinku o wysokości różniczkowej dh następuje przenikanie masy, którą można wyrazić następująco:

$$G_0 dy = (K_{OG} a) P (y^* - y) dh \quad [4-480]$$

gdzie $(K_{OG} a)$ — lokalny objętościowy, sumaryczny współczynnik przenikania masy, a G_0 — natężenie przepływu gazu na jednostkę przekroju poprzecznego (prędkość masowa). Stąd mamy dalej

$$\frac{(K_{OG} a) Ph}{G_0} = \int \frac{dy}{y^* - y} \equiv N_{OG} \quad [4-481]$$

Całka oznaczająca liczbę jednostek przenikania masy N_{OG} może być obliczona, jeżeli uwzględniamy założenie, że w kierunku przepływu gazu nie ma gradientu stężeń cieczy. Stąd wynika stałość składu gazu będącego w równowadze z cieczą w danym miejscu ($y^* = \text{const}$). Obliczenie daje stąd

$$\frac{(K_{OG} a) Ph}{G_0} = N_{OG} = -\ln \frac{y_{0,n}^* - y_{0,n}}{y_{0,n}^* - y_{0,n-1}} \quad [4-482]$$

Uwzględniając definicję E_{OG} , otrzymamy stąd

$$E_{OG} = 1 - e^{-N_{OG}} = 1 - \exp\left(-\frac{K_{OG} a Ph}{G_0}\right) \quad [4-483]$$

Analogiczną zależność można wyprowadzić dla sprawności E_{OL} — jako funkcję wykładniczą N_{OL} , definiowaną analogicznie współczynnikiem K_{OL} i prędkością masową cieczy L_0

$$E_{OL} = 1 - e^{-N_{OL}} = 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL} a \rho h}{L_0}\right) \quad [4-484]$$

gdzie ρ — gęstość cieczy wprowadzona przy przeliczaniu stężeń z równania podstawowego na zawartość x .

Wartość wykładnika N_{OG} oznacza się obecnie metodami empirycznymi. Przykładem może być zależność Sherwooda (3) dla półek kapslowych

$$N_{OL} = \frac{h}{\left(0,215 + \frac{0,000511kM}{e}\right) \mu^{0,68} \omega^{0,39}} \quad [4-485]$$

gdzie h — wysokość cieczy na półce (m), k — współczynnik równowagi ($y = kx$ — przy destylacji), M — masa cząsteczkowa cieczy, μ — lepkość cieczy w centypauzach, ρ — gęstość cieczy w kg/m^3 , w — wysokość wycięć w kapslach (m). W przypadku absorpcji wygodniej operować stałą Henry'ego H ($\text{kmol/m}^3 \cdot \text{ata}$), wówczas drugi wyraz w nawiasie mianownika będzie wynosił $0,511/HP$. Ze wzoru tego można wyprowadzić wniosek, że podwyższenie ciśnienia procesowego podwyższa sprawność lokalną. Również stąd wynika, że dla słabej rozpuszczalności (małe H) sprawność będzie niska.

4.6.4. Związek między sprawnością stopnia i sprawnością punktową

Zasadnicze zagadnienie stanowi obliczenie całego stopnia sprawności ze znajomości punktowych (lokalnych). Decydujące znaczenie ma tu stopień zmieszania cieczy na stopniu (półce). W przypadku doskonałego wymieszania tej cieczy w każdym jej miejscu panuje to samo stężenie, a stąd sprawność punktowa musi być równa sprawności stopnia ($E_G = E_{OG}$).

W przypadku zupełnego braku mieszania cieczy na stopniu mogą występować znaczne różnice między tymi sprawnościami.

Sprawność punktowa musi być oczywiście zawsze $E_0 < 1$ na półce rzeczywistej, przy czym skutek krótkiego czasu zetknięcia faz wartości są niewysokie. Natomiast sprawność całej półki może być dość znaczna, a nawet może być $E_G > 1$. Ma to miejsce wówczas, gdy występuje poziomy gradient stężeń na półce (rys. 4-136), a więc gdy w sposób ciągły zmienia się skład cieczy na półce od wartości x_{n+1}^* do x_n . Zachodzić to będzie, gdy odpowiednie przegrody uniemożliwią mieszanie cieczy na półce (w przypadku dobrego mieszania ciecz na półce ma skład x_n). Wówczas na półce zmienia się również stopniowo skład pary i stosownie do określonej punktowej sprawności jest niższy od wartości równowagowych. Ale przy dużym gradientie tego składu pary przeciętny skład pary y_n może być nawet wyższy od wartości y_n^* odpowiadającej równowadze w stosunku do cieczy opuszczającej półkę x_n . Nie zawsze gradient stężeń jest aż tak wysoki, jednak sprawności półek są wyższe od sprawności punktowych.

W tym przypadku zupełnego braku mieszania na stopniu i prostoliniowej zależności dla równowagi możliwe jest proste obliczenie sprawności stopnia (półki) ze znajomości sprawności punktowej. Dla różniczkowego strumienia gazu przepływającego w prądzie skrzyżowanym przez ciecz o natężeniu dG , lub natężeniu względnym dG/G , czyli dW , można ułożyć równanie bilansowe

$$(y - y_{n-1}) dW = \frac{L}{G} dx \quad [4-486]$$

gdzie y — oznacza lokalny skład gazu w danym miejscu nad cieczą.

Uwzględniając prostoliniowość zależności równowagowej ($y^* = mx + b$), otrzymamy stąd: $dy^* = m dx$. Różniczkując zaś wartości $y^* = f(y)$ wynikające z definicji sprawności E_{OG} , otrzymamy

$$dy^* = \frac{dy}{E_{OG}} = \frac{m dx}{E_{OG}} \quad [4-487]$$

Uwzględniając to w poprzednim równaniu bilansowym oraz biorąc pod uwagę, że z definicji $S = mG/L$, otrzymamy równanie różniczkowe

$$SE_{OG} dW = \frac{dy}{y - y_{n-1}} \quad [4-488]$$

Całkując to równanie od wartości lokalnego składu gazu y_P , w pobliżu rurki przelewowej przy $W = 0$, otrzymamy punktowe składy gazu nad cieczą

$$y = y_{n-1} + (y_P - y_{n-1}) \exp(SE_{OG} W) \quad [4-489]$$

Całkując ponownie to wyrażenie względem W , otrzymamy średni skład gazu opuszczającego stopień (półkę)

$$y_n = \int_0^1 y dW = y_{n-1} + \frac{y_P - y_{n-1}}{SE_{OG}} [\exp(SE_{OG}) - 1] \quad [4-490]$$

Sprawność lokalną można określić parametrami miejsca przelewu

$$E_{OG} = \frac{y_P - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad [4-491]$$

Uwzględniając to w poprzednim wyrażeniu i biorąc pod uwagę, że ta sama wartość y_n^* dla miejsca przy rurce przelewowej (a więc odpowiadająca równowadze z cieczą opuszczającą półkę) figuruje w definicji sprawności całego stopnia (półki), otrzymamy

$$E_G = \frac{\exp(SE_{OG}) - 1}{S} \quad [4-492]$$

Stąd też zależnie od wartości S , przy małych sprawnościach punktowych E_{OG} wynikają dość znaczne sprawności stopnia E_G .

Przy występowaniu częściowego mieszania cieczy na półce określenie związku między sprawnością stopnia E_G i sprawnością punktową E_{OG} jest dość złożone. Jeżeli dysponuje się wynikami badań dynamiki mieszania, można stąd określić funkcje rozdziału czasu $C(\theta)$, jak to było omawiane w punkcie 1.3. Rozważanie nad dynamiką mieszania (1) prowadzi wówczas do następującego związku między omawianymi sprawnościami:

$$\frac{E_G}{E_{OG}} = \frac{1 - \int_0^{\infty} C(\theta) \exp(-SE_{OG} \theta) d\theta}{SE_{OG} \int_0^{\infty} C(\theta) \exp(-SE_{OG} \theta) d\theta} \quad [4-493]$$

gdzie Θ oznacza (analogicznie jak w punkcie 1.3) stosunek czasu τ do średniego czasu $\bar{\tau}$ przebywania cieczy na stopniu.

Wyprowadzono też szereg zależności między tymi sprawnościami, opartych na rozważaniach przenikania masy. Najbardziej znana z nich (1) i ogólnie zalecana ma postać funkcji

$$\frac{E_G}{E_{OG}} \Phi(SE_{OG}, Pe) \quad [4-494]$$

Równanie funkcji ma postać następującą:

$$\frac{E_G}{E_{OG}} = \frac{1 - \exp[-(\eta + Pe)]}{(\eta + Pe)[1 + (\eta + Pe)\eta]} + \frac{\exp(\eta) - 1}{\eta[1 + \eta(\eta + Pe)]} \quad [4-495]$$

gdzie parametr η ma znaczenie

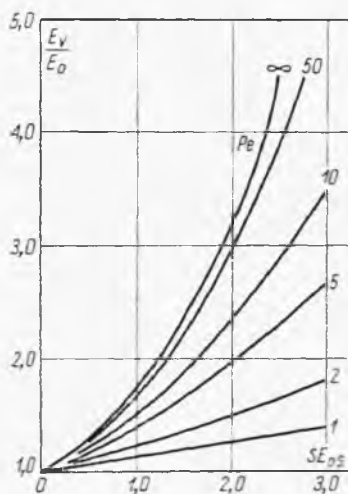
$$\eta = \frac{Pe}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4SE_{OG}}{Pe}} - 1 \right) \quad [4-496]$$

a liczba Pecleta Pe jest definiowana następująco:

$$Pe = \frac{z^2}{D_E \bar{\tau}} \quad [4-497]$$

gdzie z — długość stopnia (półki), $\bar{\tau}$ — średni czas przebywania na nim cieczy, a D_E — współczynnik dyfuzji burzliwej określany z równań empi-

Rys. 4-137. Zależność między sprawnością stopnia i sprawnością punktową przy mieszanii rzeczywistym



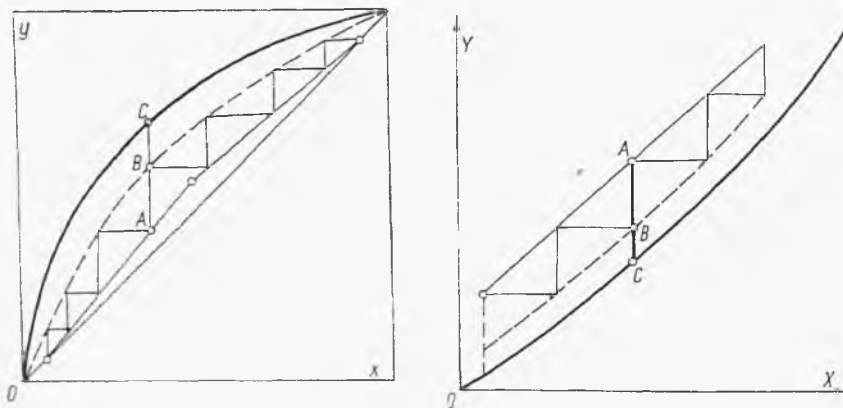
rycznych (1, 14). Jest on funkcją prędkości gazu w przelotach, szerokości rurek przelewowych, natężenia przepływu cieczy i określonej geometrii stopnia (półki).

Zamiast obliczeń wg równania [4-495] dogodniej jest odczytywać wartość E_G/E_{OG} z wykresu podanego na rys. 4-137 jako funkcję Pe i SE_{OG} .

Metodyka obliczania liczby półek rzeczywistych polega na określeniu sprawności punktowej E_{OG} , a następnie na przeliczeniu stąd sprawności ca-

łego stopnia E_G . Dysponując wartościami E_G można przedstawić linie pomocnicze (przerywane na rys. 4-138) położone między linią operacyjną i linią równowagi, znanych wykresów dla destylacji (a) i absorpcji (b).

Stosunek odległości „pionowych” tej linii pomocniczej od linii operacyjnej AB do odległości między liniami operacyjną i równowagi AC jest



Rys. 4-138. Zasada wykresu dla stopni rzeczywistych

równy sprawnościom stopni rzeczywistych E_G . Stąd można wnioskować, że schodki wykreślone między linią operacyjną i tą linią operacyjną i tą linią pomocniczą będą oznaczały stopnie rzeczywiste.

4.6.5. Wpływ porywania cieczy przez gaz na sprawność półki

Czynniki hydromechaniczne mogą w znacznym stopniu oddziaływać na sprawności stopni rzeczywistych. Bilans półki n -tej w przypadku braku porywania cieczy przedstawia równanie

$$Gy_{n-1} + Lx_{n+1} = Gy_n + Lx_n \quad [4-498]$$

W przypadku porywania e mol cieczy na 1 mol gazu z półki n -tej ilość odcieku o składzie x_{n+1} z półki wyższej będzie podwyższona do wartości $(L + eG)$. Stąd równanie bilansowe będzie miało postać

$$(Gy_{n-1} + eGx_{n-1}) + (L + eG)x_{n+1} = (Gy_n + eGx_n) + (L + eG)x_n \quad [4-499]$$

Równanie to można uporządkować do postaci

$$G[y_{n-1} - e(x_n - x_{n-1})] + Lx_{n+1} = G[y_n - e(x_{n+1} - x_n)] + Lx_n \quad [4-500]$$

Wyrażenia występujące w nawiasach kwadratowych mogą być przedstawione jako zmodyfikowane (pozorne) składy fazy gazowej

$$y'_n = y_n - e(x_{n+1} - x_n) \quad [4-501]$$

Analogiczne wyrażenie można też napisać dla y'_{n-1} . Przy pomocy tych wartości y'_n i y'_{n-1} można zdefiniować zmodyfikowaną sprawność półki.

Możemy przyjąć, że w przybliżeniu zmiany składu cieczy na półkach są zbliżone, tj.

$$x_{n+1} - x_n \approx x_n - x_{n-1} \quad [4-502]$$

Wówczas sprawność tę możemy przedstawić następująco:

$$E_G = \frac{y_n' - y_{n-1}'}{y_n^* - y_{n-1}'} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y^* - y_{n-1} + (x_n - x_{n-1})e} \quad [4-503]$$

Uwzględniając bilans ogólny stopnia (bez porywania), opisany równaniem [4-498], oraz powyższe założenie uproszczone [4-502], możemy zastąpić różnicę $(x_n - x_{n-1})$ przez wyraz $(y_n - y_{n-1}) G/L$.

Biorąc pod uwagę definicję sprawności półki (bez porywania) E_G , otrzymamy stąd po przekształceniu następujące wartości zmodyfikowanej sprawności, uwzględniającej porywanie:

$$E'_G = \frac{E_G}{1 + eE_G G L} \quad [4-504]$$

Wartości porywania e są określane obecnie z zależności empirycznych (1, 14).

LITERATURA DO ROZDZ. 4

1. Gerster J.A. i in.: Tray efficiencies in distillation columns. Am. Inst. Chem. Eng. N.Y. 1958.
2. Berg J.: Chem. Eng. Progr. **44**, 307 (1948).
3. Ziolkowski Z.: Destylacja i rektyfikacja. WNT, Warszawa 1966.
4. Alden I.: Liquid — Liquid extraction. Elsen, Amsterdam 1959.
5. Ципарис И.: Ректификация. Ленинград. Химия 1969.
6. Holland D.Ch.: Multicomponent distillation. Prent. Hall, N. Jersey 1963.
7. Norman W.I.: Absorption Distillation and Cooling Towers. London 1961.
8. Paros A.: Les procedes de rectification. Dunod. Paris 1959.
9. Sawistowski H., Smith W.: Mass transfer process calculations. Inters. N.Y. 1963.
10. Sherwood T.K.: Absorption and Extraction. McGraw-Hill N.Y. 1952.
11. Стабников В. Н.: Ректификационные аппараты. — Машиностроение. Москва 1965.
12. Treybal R.F.: Liquid Extractions. McGraw-Hill N.Y. 1956.
13. Ziolkowski Z.: Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym. PWT, Warszawa 1961.
14. Smith D.: Design of equilibrium stage processes. McGraw-Hill N.Y. 1963.
15. Selecki A.: Rozdzielanie izotopów naturalnych. WNT, Warszawa 1965.

Rozdział 5

PROCESY DYFUZYJNO-KINETYCZNE

SYMBOLE DO ROZDZ. 5

a — powierzchnia właściwa wypełnienia
 c — stężenie molowe, ciepło właściwe
 d — wymiar liniowy, średnica
 h — wysokość kolumny, wieży
 j — moduł (j_D — masowy, j_H — cieplny)
 k — współczynnik wnikania masy (k_c — w cieczy, k_g — w gazie)
 m — współczynnik równowagi
 n — stopień recyrkulacji
 p — ciśnienie cząstkowe
 q — stężenie absorbenta
 u — prędkość liniowa
 x — grubość warstewki zastępczej, ułamek molowy: cieczy w rafinacie
 y — ułamek molowy: w gazie, w ekstrakcie

A — współczynnik proporcjonalności
 B — stała
 C — stężenie molowe
 D — współczynnik dyfuzji
 G — prędkość masowa przepływu gazu (obojętnego)
 H — stała Henry'ego
 K — współczynnik sumaryczny przenikania masy
 L — natężenie masowe przepływu cieczy (rozpuszczalnika), wysokość
 M — masa cząsteczkowa
 N — prędkość molowa przepływu, przenikanie masy
 P — ciśnienie całkowite
 V — objętość, prędkość molową przepływu pary
 X — zawartość składnika w fazie ciekłej, grubość i cząsteczki granicznej
 Y — zawartość składnika w fazie gazowej
 α — współczynnik przeliczeniowy dla absorpcji (gaz)
 β — współczynnik przeliczeniowy dla absorpcji (ciecz)
 δ — wymiar liniowy
 ε — porowatość wypełnienia
 μ — lepkość dynamiczna
 ρ — gęstość
 λ — współczynnik oporów

Δ — zmiana, przyrost skończony
 Γ — natężenie masowe spływu na jednostkę szerokości ściany
 Φ — funkcja liczby Schmidta z analogii
 Ψ — funkcja liczb Prandtla z analogii
Pr — liczba Prandtla
Re — liczba Reynoldsa
Sc — liczba Schmidta
Sh — liczba Sherwooda
HTU — wysokość jednostki przenikania masy

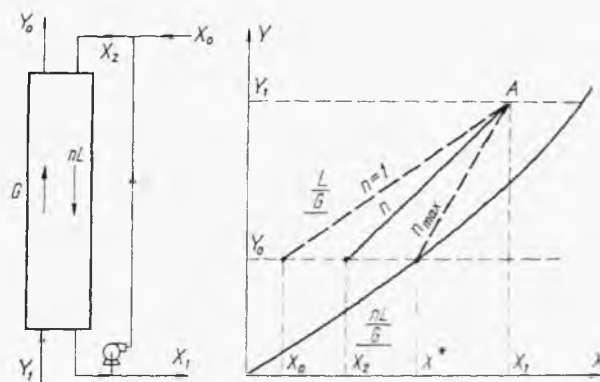
5. PROCESY DYFUZYJNO-KINETYCZNE

5.1. Absorpcja ciągła

5.1.1. Bilans absorpcji

W rozważaniach nad absorpcją stopniowaną (pkt. 4.3) wyprowadzono równanie linii operacyjnej oraz omówiono problem minimum stosunku cieczy do gazu L/G . Wnioski te są w pełni aktualne również dla procesu absorpcji nie stopniowanej, lecz „ciągłej” (np. w kolumnach wypełnionych).

Może więc się zdarzyć, że z doboru L/G wynika za mały przepływ cieczy przez wypełnienie (słabe i nierównomierne zraszanie). Wówczas sto-



Rys. 5-1. Absorpcja z recyrkulacją

suje się recyrkulację części cieczy (rys. 5-1). Oznaczając przez n stopień recyrkulacji, czyli stosunek przepływu cieczy L w kolumnie do ilości cieczy dopływającej, możemy przedstawić ilość składnika absorbowanego następująco:

$$G(Y_1 - Y_0) = L(X_1 - X_0) = nL(X_1 - X_2) \quad [5-1]$$

Stąd wynika równanie linii operacyjnej w kolumnie

$$Y = \frac{nL}{G}(X_1 - X_2) + Y_0 \quad [5-2]$$

Linia ta ma nachylenie nL/G , a więc większe niż w procesie bez recyrkulacji (gdy $n = 1$). Stopień recyrkulacji może być obliczony z równania bilansowego

$$n = \frac{X_1 - X_0}{X_1 - X_2} \quad [5-3]$$

Stąd też wynika stężenie roztworu X_2 na wlocie cieczy do kolumny

$$X_2 = \frac{X_0 - (n-1)X_1}{n} \quad [5-4]$$

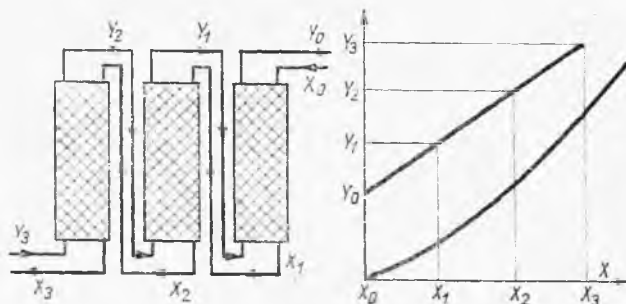
Stosunek L/G w kolumnie wyraża się stosownie do równania [5-1]

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_0}{X_1 - X_0} \quad [5-5]$$

Stopień recyrkulacji ma wartość maksymalną (przecięcie linii operacyjnej i równowagi w punkcie Y_0, X_2^*), gdzie X_2^* odpowiada równowadze względem wymaganego składu gazu odlotowego. Stąd też wynika maksimum stopnia recyrkulacji

$$n = \frac{X_1 - X_0}{X_1 - X_2^*} \quad [5-6]$$

Aparaty absorpcyjne mogą też pracować bateryjnie. Najprostszy będzie system przedstawiony na rys. 5-2. Jest to właściwie jakby jedna kolumna podzielona na szereg części w celu uniknięcia zbyt dużej wysoko-



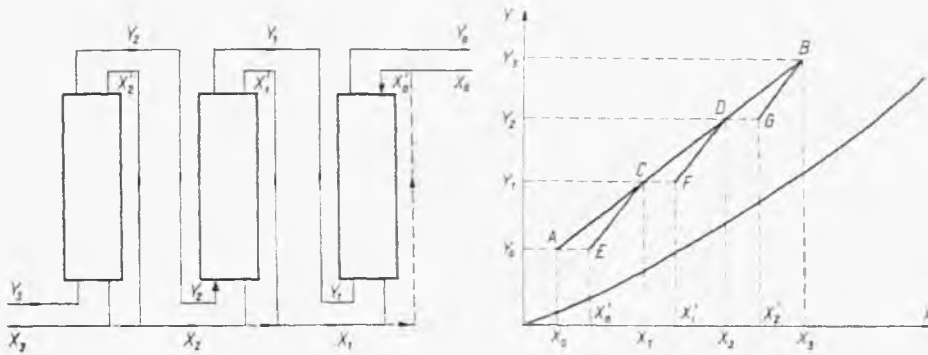
Rys. 5-2. Bateria absorpcyjna

ści. Stąd też otrzymujemy jedną linię operacyjną (jak dla procesu w jednej kolumnie). Podział tej linii na części odpowiadające poszczególnym kolumnom (zwykle jednakowej wielkości) wynika dopiero z rozważań kinetycznych.

W baterii takiej można również zastosować recyrkulację (rys. 5-3). Stosownie do rozważań nad procesem z recyrkulacją otrzymujemy układ linii

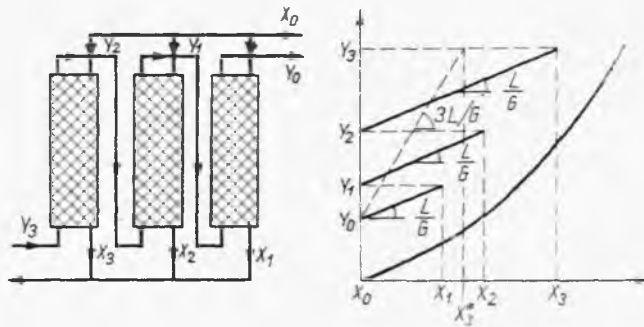
operacyjnych o tym samym nachyleniu, przy zastosowaniu tego samego stopnia recyrkulacji n w każdej z kolumn. Skład cieczy zmienia się więc w kolumnach skokowo (dzięki recyrkulacji).

W przypadku gdy chodzi o bardzo dobre oczyszczenie gazu, stosuje



Rys. 5-3. Bateria z recyrkulacją

się zasilanie równoległe każdej z kolumn czystym rozpuszczalnikiem (rys. 5-4). Przy równomiernym zasilaniu każdej z kolumn tą samą ilością cieczy otrzymuje się układ równoległych linii operacyjnych, przy czym końcowi jednej linii odpowiada ten sam skład gazu co i początkowi linii następnej. Kreśląc z punktu (X_0Y_0) linię operacyjną o nachyleniu $3L/G$



Rys. 5-4. Bateria z zasilaniem równoległym

(przy trzech kolumnach znajdziemy skład X'_3 — roztworu mieszanego opuszczającego baterię).

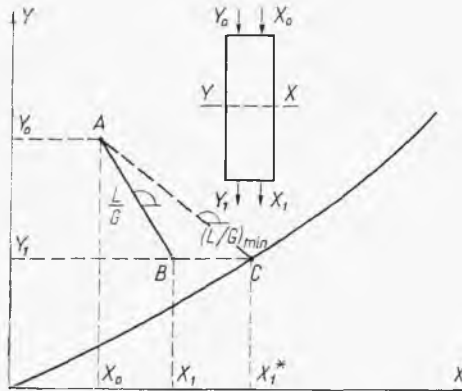
Proces absorpcji może być też prowadzony współrzędowo (rys. 5-5); wówczas bilans odcinka (np. dolnej części kolumny) przedstawia się następująco:

$$G(Y - Y_1) = L(X_1 - X) \quad [5-7]$$

Stąd wynika równanie linii operacyjnej

$$Y = -\frac{L}{G}(X - X_1) + Y_1 \quad [5-8]$$

Otrzymuje się linię operacyjną o ujemnym nachyleniu. Widoczna jest też minimalna wartość tego nachylenia — L/G przy danym składzie gazu.



Rys. 5-5. Proces współprądowy

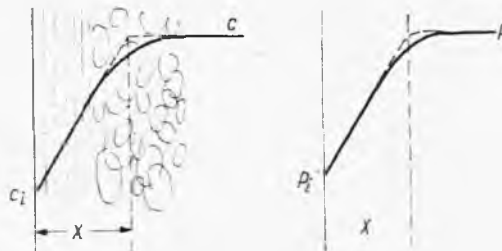
Linia ta przecina linię równowagi w punkcie (Y_1, X^*) , gdzie X^* oznacza skład cieczy będącej w równowadze z gazem odlotowym o składzie Y_1 .

5.1.2. Kinetyka absorpcji

Jeżeli stężenie składnika przenikającego w płynie wynosi c , a powierzchni międzyfazowej (miejsce styku tego płynu z płynem drugim) jest c_i , wówczas prędkości molowe N ($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) mogą być przedstawione równaniem konwekcji masy

$$N = k_c(c - c_i) \quad [5-9]$$

Stężenie c maleje do wartości c_i zależnie od warunków hydrodynamicznych (rys. 5-6). Współczynnik wnikania masy k_c wyrażamy w jednostkach stężeniowych ($\text{kmol} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kmol}$).



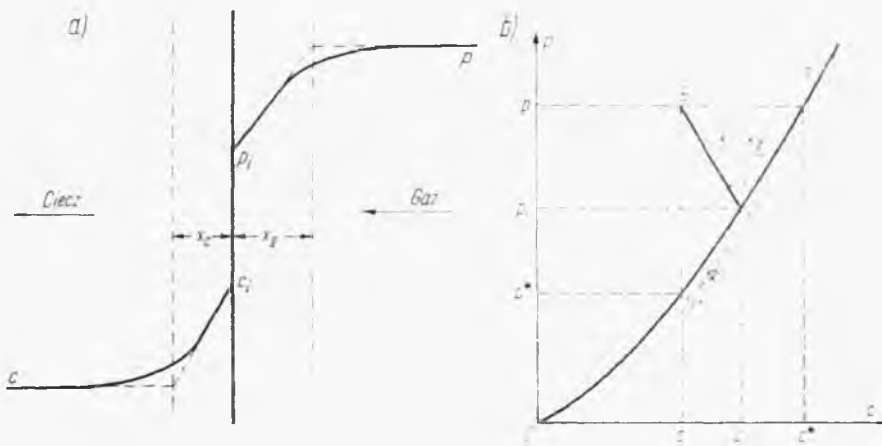
Rys. 5-6. Schemat wnikania masy

Wyrażając potencjały w postaci ciśnień cząstkowych p_i na powierzchni i p w fazie gazowej, mamy analogicznie równanie

$$N = k_g(p - p_i) \quad [5-10]$$

gdzie k_g — współczynnik wnikania masy wyrażony w jednostkach ciśnień ($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{ata}$).

Potencjały c, p maleją w kierunku ruchu składnika. Ruch ten będzie powodowany dyfuzją zwłaszcza w warstewce laminarnej przy samej powierzchni fazy, w większej zaś odległości od niego będzie go powodować również konwekcja ruchu burzliwego. W sferze burzliwej stężenia niemal całkowicie się wyrównują, a główny ich spadek mieć będzie miejsce w warstewce laminarnej. Przy zetknięciu dwóch faz zachodzi przenikanie masy.



Rys. 5-7. Schemat przenikania masy

W przypadku fazy gazowej stykającej się przy przepływie z fazą ciekłą (lub stałą) warstewka graniczna jest realna. W przypadku natomiast fazy ciekłej stykającej się z fazą gazową stanowi ona raczej hipotezę roboczą.

Weźmy pod uwagę dla przykładu fazę gazową i ciekłą. Składnik przenika do cieczy (rys. 5-7). Równanie przenikania masy będzie miało postać

$$N = k_g(p - p_i) = k_c(c_i - c) \quad [5-11]$$

Parametry p, c odnoszą się do strumienia gazowego (p) i ciekłego (c), parametry zaś p_i, c_i — do zawartości składnika tuż nad powierzchnią międzyfazową od strony gazu (p_i) oraz tuż pod powierzchnią od strony cieczy (c_i). Przyjmuje się, że parametry (p_i, c_i) są związane równowagą (rozpuszczalnością), a więc

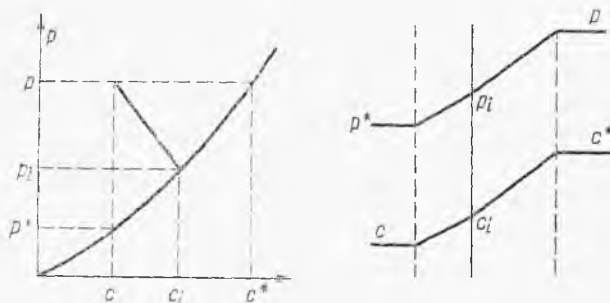
$$p_i = \Phi(c_i) \quad [5-12]$$

wynika z krzywej równowagi (rys. 5-7). Parametry p, c oczywiście nie odpowiadają równowadze i są znane (skład gazu, skład cieczy). Ich odległość od stanu równowagi warunkuje prędkość przenikania masy.

Z równania prędkości przenikania masy przez podzielenie można otrzymać

$$\frac{p-p_i}{c-c_i} = -\frac{k_c}{k_g} \quad [5-13]$$

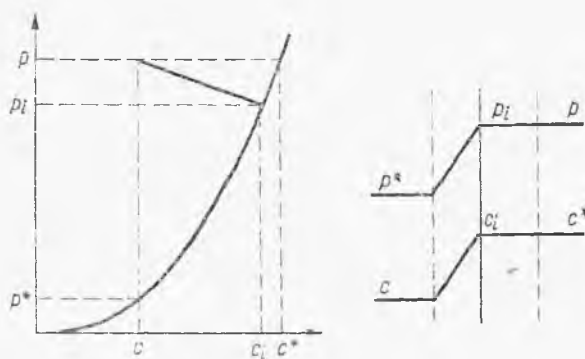
Zależność tę można zinterpretować graficznie (rys. 5-7) kreśląc z punktu o współrzędnych (p, c) odcinek o nachyleniu $-(k_c/k_g)$ równy stosunkowi współczynników. Przecięcie tego odcinka krzywą równowagi $p_i =$



Rys. 5-8. Potencjały równoważne

$= \bar{\Phi}(c_i)$ stosownie do ostatniej zależności musi dać współrzędne p_i, c_i dla powierzchni międzyfazowej.

W niektórych rozważaniach dogodnie jest operować stężeniem równowagowym cieczy c^* , jaka byłaby w równowadze z fazą gazową określoną parametrem p lub też równowagowym ciśnieniem p , jakie odpowiadałoby równowadze w stosunku do roztworu o składzie c . Wartości p^* i c^* łatwo



Rys. 5-9. Przypadek słabej rozpuszczalności

określa się przy pomocy krzywej równowagi, co umożliwi przedstawienie zmian potencjałów tylko stężeniem lub tylko ciśnieniem (rys. 5-8).

Schemat potencjałów i równanie [5-11] upraszcza się w przypadkach skrajnych rozpuszczalności. Dla przypadku słabej rozpuszczalności mamy

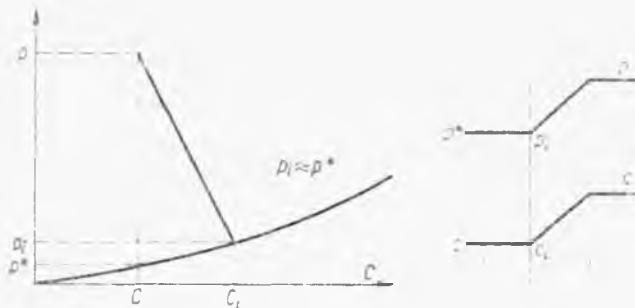
bardzo stromą krzywą równowagi (małe c mimo dużych p), jak to przedstawiono na rys. 5-9. W tym przypadku jak wskazuje wykres, spadek potencjału po stronie gazu ($c^* - c_i$) jest znikomo mały w porównaniu ze spadkiem potencjału po stronie ciekłej ($c_i - c$), ($c_i \approx c^*$), ($p \approx p_i$).

Stąd też równanie przenikania masy sprowadza się do postaci

$$N = k_g(c^* - c) \quad [5-14]$$

a więc odpada potrzeba określenia parametrów na powierzchni międzyfazowej (c_i, p_i) i dlatego wystarcza tylko współczynnik wnikania masy po stronie cieczy k_c . Opór po stronie gazu jest znikomy.

Sytuację odwrotną mamy w przypadku bardzo dobrej rozpuszczalności; wówczas krzywa równowagi jest bardzo płaska (duże c mimo małych p).



Rys. 5-10. Przypadek dobrej rozpuszczalności

Wtedy, jak wskazuje wykres (rys. 5-10), różnica $p_i - p^*$ jest znikomo mała w porównaniu z różnicą $p - p_i$. Stąd można przyjąć $p_i \approx p^*$ i spadek potencjału zachodzi więc niemal wyłącznie po stronie gazowej. Równanie przenikania masy będzie miało postać

$$N = k_g(p - p^*) \quad [5-15]$$

W tym więc przypadku wystarcza znajomość współczynnika wnikania masy tylko po stronie gazowej. Przy dobrej rozpuszczalności główny opór przenikania masy występuje po stronie warstewki gazowej.

W przypadku prostoliniowego przebiegu linii równowagi można wprowadzić koncepcję sumarycznego współczynnika przenikania masy. Równanie linii równowagi mieć będzie wówczas postać

$$c = Hp \quad [5-16]$$

stąd można zastąpić ciśnienia w równaniu przenikania stężeniami

$$N = \frac{k_g}{H}(c^* - c_i) = k_c(c_i - c) \quad [5-17]$$

Obliczając stąd stężenia ($c^* - c_i$) i ($c_i - c$) oraz sumując je, otrzymamy

$$c^* - c = \frac{NH}{k_g} + \frac{N}{k_c} = N \left(\frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_c} \right) \quad [5-18]$$

lub też oznaczając mianem współczynnika przenikania masy następujący wyraz:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_c} \quad [5-19]$$

Stąd wyrazimy natężenie przenikania masy następująco:

$$N = K_c(c - c^*) \quad [5-20]$$

Analogicznie można zastąpić stężenia ciśnieniami w podstawionym równaniu, otrzymując

$$N = Hk_c(p_i - p^*) = k_g(p - p_i) \quad [5-21]$$

Wprowadzając pojęcie współczynnika sumarycznego K_g (w jednostkach ciśnień)

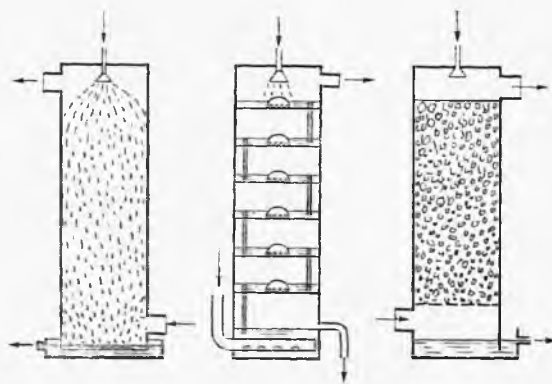
$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{Hk_c} \quad [5-22]$$

otrzymamy równanie przenikania masy

$$N = K_g(p - p^*) \quad [5-23]$$

Równania operujące współczynnikami sumarycznymi nie wymagają wprowadzania parametrów powierzchni międzyfazowej (p_i , c_i) co stanowi duże udogodnienie. Łatwo też ustalić związek między współczynnikami K_c i K_g , tj. równość wartości K_g i $K_c H$.

Z definicji współczynnika sumarycznego można wysunąć wniosek, że w przypadku dobrej rozpuszczalności (duże H) wartość $1/Hk_c$ będzie zni-



Rys. 5-11. Sposoby zetknięcia cieczy i gazu

komo mała, skąd wynika, że $K_g \approx k_g$, czyli że główny opór przenikania masy jest po stronie fazy gazowej. Natomiast w przypadku słabej rozpuszczalności H jest małe, stąd wynika, że H/K_g może być opuszczone w równaniu [5-19], a więc $K_c \approx k_c$. Opór główny występuje zatem po stronie cieczy.

Powiązanie rozpuszczalności z oporami daje wytyczne co do sposobu zetknięcia fazy gazowej i ciekłej. W przypadku dobrej rozpuszczalności należy rozpraszać fazę ciekłą w postaci kropli (rys. 5-11), tzw. systemem natrysku. Wtedy bowiem główny opór występuje po stronie fazy gazowej. W tej fazie należy stworzyć warunki burzliwości przez mieszanie deszczem kropli.

W przypadku słabej rozpuszczalności, gdy główny opór występuje po stronie fazy ciekłej, fazę tę należy mieszać. Uzyskuje się to stosując metodę barbotażu, gdzie gaz rozdziela się na pęcherzyki, które wywołują mieszanie cieczy.

W przypadku średniej rozpuszczalności należy stworzyć warunki mieszania obu faz, co osiąga się w wypełnionej kolumnie. W kolumnie wypełnionej zarówno strumień gazu jak i cieczy jest mieszany dzięki zmianom kierunku i prędkości strumienia.

5.1.3. Uogólnienie dla współczynników kinetycznych

Współczynnik wnikania masy k_c jest funkcją całego szeregu parametrów. Przy wymuszonym przepływie można ją przedstawić następująco:

$$k_c = f(D, \mu, d, G, \rho, \dots) \quad [5-24]$$

gdzie D — współczynnik dyfuzji, μ — lepkość fazy, d — wymiar liniowy, G — prędkość masowa przepływu, ρ — gęstość fazy. Metoda analizy wymiarowej pozwala przekształcić to wyrażenie w następującą funkcję ułamków bezwymiarowych:

$$\frac{k_c d}{D} = \Phi\left(\frac{G d \rho}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D}, \dots\right) \quad [5-25]$$

Pierwszy z ułamków bezwymiarowych jest określany mianem liczby Sherwooda

$$\text{Sh} = \frac{k_c d}{D} \quad [5-26]$$

Drugi z ułamków jest znaną liczbą Reynoldsa, natomiast trzeci jest określany mianem liczby Schmidta

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad [5-27]$$

Stąd wymieniona zależność funkcjonalna może być zapisana w postaci następującej:

$$\text{Sh} = \Phi(\text{Re}, \text{Sc} \dots) \quad [5-28]$$

Według innych uogólnień stosuje się koncepcję modułu masowego, definiowanego następująco:

$$j_D = \left(\frac{k_g p_{BM} M}{G} \right) Sc^{2/3} = \left(\frac{k_c c_{BM} M}{G} \right) Sc^{2/3} \quad [5-29]$$

gdzie M — masa cząsteczkowa składnika absorbowanego, c_{BM} , p_{BM} — średnie (logarytmiczne) stężenia i ciśnienia cząstkowego składnika obojętnego (gaz obojętny, rozpuszczalnik) w warstewce granicznej danej fazy. Okazuje się, że moduł taki może być przedstawiony jako funkcja tylko liczby Reynoldsa:

$$j_D = f(Re) \quad [5-30]$$

Korelacje powyższe mogą być stosowane w przypadkach, gdy daje się łatwo określić powierzchnię międzyfazową (np. kolumny o ściankach zwilżonych). Jeżeli jednak powierzchnia ta jest trudna lub praktycznie niemożliwa do oznaczenia (np. natrysk, barbotaż, wypełnienie), wówczas podstawowe równanie przenikania masy [5-11] przekształcamy do postaci

$$W = k_c a (c_i - c) V = k_g a (p - p_i) V \quad [5-31]$$

gdzie W — natężenie strumienia (NF), natomiast a — powierzchnia właściwa (F/V) na jednostkę ogólnej objętości V układu. Metodami empirycznymi określa się wprost iloczyny $k_c a$ lub $k_g a$ i przedstawia w postaci zależności od ważniejszych parametrów dla określonego układu.

W niektórych sytuacjach współczynnik wnikania masy można określić z równania analogii między pędem, przenikaniem ciepła i przenikaniem masy, która teorie ruchu burzliwego wyraża następująco:

$$\frac{\lambda_0}{S} = \frac{\alpha}{cG} \psi(Pr) = \frac{k_g M p_{BM}}{G} \Phi(Sc) \quad [5-32]$$

gdzie λ_0 — współczynnik oporów przepływu (z równania Darcy-Weisbach), α — współczynnik wnikania ciepła do płynu, c — ciepło właściwe płynu, a Pr — znana z konwekcji ciepła liczba Prandtla. Istnieje szereg metod wyrażania funkcji ψ i Φ . Szczególnie przydatna jest analogia empiryczna wyrażająca je następująco:

$$\Psi = Pr^{2/3} \quad [5-33]$$

$$\Phi = Sc^{2/3} \quad [5-34]$$

Stąd analogia wyraża się następująco:

$$\frac{\lambda_0}{8} = \frac{\alpha}{cG} Pr^{2/3} = \frac{k_g M p_{BM}}{G} Sc^{2/3} \quad [5-35]$$

Drugi wyraz tego równania jest określany mianem modułu cieplnego j_H , co pozwala na skrócony zapis tej analogii

$$\frac{\lambda_0}{8} = j_H = j_D \quad [5-36]$$

Stąd, znając współczynnik oporów lub współczynnik konwekcji ciepła, można określić współczynnik wnikania masy.

Analogia ta nie jest jednak zawsze spełniona. Na ogół, jak wskazuje eksperyment częściej $j_D = j_H$ niż $j_H = \lambda_0/8$ lub $j_D = \lambda_0/8$. Musimy dysponować doświadczalnym stwierdzeniem ścisłości tej analogii w danym układzie lub wartością odpowiedniej poprawki.

Analogia ta pozwala ustalić związek między zastępczą grubością warstewki granicznej x_D dla przenikania masy i x_H — dla przenikania ciepła. Stosownie do definicji tych współczynników

$$k_c = D/x_D \quad [5-37]$$

$$\alpha = \lambda/x_H \quad [5-38]$$

gdzie λ — przewodnictwo cieplne właściwe. Po uwzględnieniu analogii ($j_H = j_D$) otrzymamy

$$\frac{x_H}{x_D} = \frac{\lambda}{D\rho c} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{2/3} \quad [5-39]$$

Ale stosunek liczby Schmidta do liczby Prandtla zgodnie z definicją tych liczb wynosi

$$\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} = \frac{\lambda}{D\rho c} \quad [5-40]$$

Stąd wynika stosunek grubości warstewek zastępczych

$$\frac{x_H}{x_D} = \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{1/3} \quad [5-41]$$

Często zamiast operować współczynnikami (k_c , α) operuje się równoważnymi im grubościami warstewek zastępczych stosownie do wyrażen [5-37] i [5-38]. Znając x_H dla ciepła, możemy łatwo znaleźć x_D dla masy, a stąd współczynnik kinetyczny k_c .

5.1.4. Kinetyka absorpcji w różnych układach

Dla ważniejszych sposobów zetknięcia fazy ciekłej i gazowej zostały opracowane różne równania empiryczne dla współczynników wnikania masy (3)

W prostym geometrycznie, ale stosunkowo rzadkim przypadku kolumny o ściankach zwilżonych dla płynącej w górę fazy gazowej aktualne jest równanie

$$\text{Sh} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Sc}^{0,44} \quad [5-42]$$

Natomiast dla cieczy spływającej w dół po ściance rury współczynnik wnikania masy określa się z zależności:

$$\text{Sh}_z = 0,725 \text{Re}_z^{1/3} (\text{Sc} \delta/L)^{1/2} \quad [5-43]$$

gdzie liczbę Sh_z wyraża się przy pomocy wielkości liniowej definiowanej jako μ^2/ρ^2g , a liczbę Re_z stosownie do praw spływu grawitacyjnego określa się jako $4\Gamma/\mu$, gdzie Γ — natężenie przepływu na jednostkę szerokości ściany pionowej.

Drugim układem rozpatrywanym jest kolumna wypełniona o znanej powierzchni właściwej a tego wypełnienia. Spośród wielu różnych równań dla spływającej w dół cieczy zalecone (3) jest równanie

$$Sh_z = 0,015 Re_z^{2/3} Sc^{1/3} \quad [5-44]$$

gdzie liczba Sh_z jest wyrażona podobnie jak w korelacji poprzedniej przy pomocy wielkości liniowej δ równej μ^2/ρ^2g , zaś w liczbie Reynoldsa Re_z jako wielkość liniowa występuje odwrotność powierzchni właściwej: $1/a$, a więc liczbę tę wyraża się jako $G/a\mu$.

Współczynnik wnikania masy w fazie gazowej przepływającej w górę przez wypełnienie można przedstawić równaniem zalecanym z wielu równań (3)

$$Sh_0 = 0,11 Re_0^{0,8} Sc^{0,33} \quad [5-45]$$

W wyrażeniu tym liczby Sh_0 , Re_0 oblicza się przy pomocy średnicy zastępczej wypełnienia, określonej na zasadzie definicji promienia hydraulicznego jako stosunek: $4\varepsilon/a$ — gdzie ε — porowatość wypełnienia.

Trzeci sposób zetknięcia faz przy absorpcji polega na barbotażu, tj. przepływie pęcherzyków gazu przez warstwę cieczy przy założeniu, że z praw mechaniki płynów znana jest powierzchnia właściwa międzyfazowa a . W tym przypadku zalecane jest określanie współczynników wnikania masy w fazie ciekłej z równania

$$Sh = 1,1 Re^{1/2} Sc^{1/2} \quad [5-46]$$

gdzie liczby Re , Sh są obliczone za pomocą średnicy pęcherzyków i lepkości cieczy.

Natomiast współczynnik wnikania masy w fazie gazowej przy barbotażu ma miejsce znaczenie w tym układzie (główny opór po stronie cieczy). Można go określić z zalecanego (3) równania

$$Sh = 0,733 Re_0 Sc^{1/3} (u/u_0)^{1,4} \quad [5-47]$$

gdzie liczbę Re_0 określa się jak poprzednio jako: $G/a\mu$ z tym, że przez a należy tu rozumieć stosunek (h/F) wysokości cieczy w aparacie (np. na półce) do poziomego przekroju aparatu F . Przez G oznacza się tu pozorną prędkość masową czyli stosunek natężenia przepływu gazu do przekroju F . Analogicznie u oznacza pozorną prędkość liniową, a u_0 — umowną prędkość równą 0,1 m/s.

Czwarty sposób zetknięcia fazy gazowej i ciekłej przy absorpcji polega na rozbryzgu cieczy (atomizacja). Jeżeli z danych dotyczących atomizacji znana jest powierzchnia właściwa deszczu kropli, wówczas ważna bę-

dzie znajomość współczynników wnikania masy. Współczynniki te dla fazy gazowej w tym przypadku opisuje równanie:

$$\text{Sh} = 2 + 0,552 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad [5-48]$$

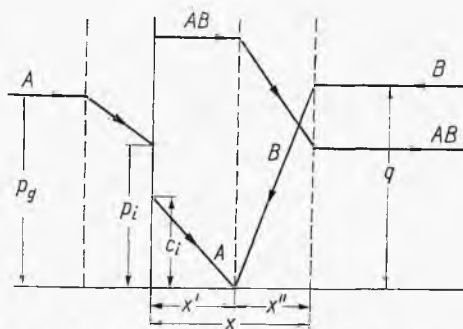
gdzie wymiarem liniowym jest przeciętna średnica kropli, określona z danych hydromechaniki atomizacji. Natomiast współczynnik po stronie cieczy w tym układzie ma mniejsze znaczenie, gdyż główny opór przenikania masy występuje tu po stronie fazy gazowej. Można go określić z zaleconego równania teoretycznego (3)

$$\text{Sh} = 6,6 \quad [5-49]$$

Omówione powyżej równania zakładają znajomość powierzchni właściwej międzyfazowej, co obecnie nie zawsze jest możliwe do określenia. Częściej opieramy się na empirycznie określanych dla danych płynów i określonego sposobu zetknięcia faz, wartościach iloczynów $k_g a$ lub $k_c a$, rejestrowanych w literaturze.

5.1.5. Kinetyka absorpcji z reakcją chemiczną

Przy absorpcji często zachodzi reakcja chemiczna w fazie ciekłej (np. absorpcja CO_2 w roztworze KOH). W zasadzie znajomość współczynników k_g i k_c uniezależnia nas od konieczności rozpatrywania tej reakcji. Jednak znajomość jej przebiegu pozwala na pewne udogodnienia, np. można określać wpływ stężenia roztworu absorbującego (np. roztworu KOH przy ab-



Rys. 5-12. Schemat absorpcji z reakcją chemiczną

sorpcji CO_2) na szybkość procesu; podczas gdy w przeciwnym razie dla każdego roztworu o innym stężeniu absorbenta (np. KOH) należałoby określić inny współczynnik k_c .

Szczególnie nadaje się do analizy przypadek, gdy reakcja w cieczy jest bardzo szybka i nieodwracalna. Wówczas absorpcja składnika A z gazu do roztworu reagenta B dająca produkt AB (np. wodorowęglan) daje się przedstawić schematem podanym na rys. 5-12.

Szybkość absorpcji można opisać równaniem dla fazy gazowej

$$N_A = k_g(p - p_i) = k_g \left(p - \frac{c_i}{H} \right) \quad [5-50]$$

gdzie p — ciśnienie cząstkowe składnika w fazie gazowej, a p_i — ciśnienie na powierzchni międzyfazowej związane ze stężeniem składnika A na powierzchni cieczy c_i ; równaniem prawa Henry'ego ($c_i = Hp_i$).

Składnik A dyfunduje dalej w cieczy. W kierunku przeciwnym dyfunduje składnik B , reagując całkowicie z A i dając produkt AB . Ponieważ szybkość reakcji jest bardzo wielka, stąd sferą reakcji jest płaszczyzna. Odległość jej od powierzchni cieczy niech wynosi x' . Dyfuzję A do tej płaszczyzny przedstawia stąd równanie

$$N_A = k_c c_i = \frac{D_A}{x'} c_i \quad [5-51]$$

gdź wobec nieodwracalności reakcji stężenie A w płaszczyźnie reakcji spada do zera.

Składnik B dyfunduje przez warstwę x'' (odległość płaszczyzny reakcji od sfery burzliwości), przy czym wobec całkowitego zużycia A i B (równomolowości) jest

$$N_B = N_A = \frac{D_B}{x''} q \quad [5-52]$$

gdzie q — stężenie składnika B w sferze burzliwej. Powstały produkt AB ma stałe stężenie w warstwie x' , dyfunduje zaś w warstwie x'' do strumienia burzliwego.

Obliczając z ostatnich równań x' i x'' po zsumowaniu wyrazimy ogólną grubość warstewki granicznej w postaci:

$$x = x' + x'' = \frac{D_A c_i + D_B q}{N_A} \quad [5-53]$$

Obliczając stąd c_i i podstawiając znaną wartość do równania prędkości w warstwie gazowej [5-24], otrzymamy ostatecznie wyrażenie na szybkości absorpcji w zależności od stężenia absorbenta q

$$N_A = \frac{\frac{D_B}{D_A} q + Hp}{\frac{x}{D_A} + \frac{H}{k_g}} \quad [5-54]$$

Szybkość absorpcji rośnie zatem proporcjonalnie do q . Równanie to jest jednak aktualne wówczas, gdy q będzie mniejsze od pewnego krytycznego stężenia q_k . Porównywując bowiem to wyrażenie N_A z prędkością po stro-

nie fazy gazowej $k_g(p-p_i)$, można określić ciśnienie cząstkowe na powierzchni międzyfazowej p_i

$$p_i = \frac{k_g p - \frac{D_B}{x} q}{k_g - \frac{HD_A}{x}} \quad [5-55]$$

Ze wzrostem q wartość p_i maleje, a stąd wynika, że płaszczyzna reakcji zbliża się do powierzchni cieczy. Graniczny przypadek będzie wówczas, gdy $p_i = 0$, a więc płaszczyzna reakcji znajdzie się na powierzchni cieczy. Dając $p_i = 0$ w ostatnim równaniu, znajdziemy stężenie krytyczne

$$q_k = k_g p \frac{x}{D_B} \quad [5-56]$$

Gdy stężenie składnika B przewyższy wartość q_k , wtedy szybkość absorpcji będzie stała, gdyż warunki po stronie gazowej nie będą ulegały już zmianie ($p_i = 0$). Szybkość absorpcji wyrazi się wtedy równaniem

$$N_A = k_g p \quad [5-57]$$

A więc przy $q > q_k$ szybkość absorpcji nie zależy od stężenia absorbenta. Wtedy też opór przenikania masy występuje tylko po stronie gazowej ($p_i = 0$).

Przypadki wolnej reakcji chemicznej są bardziej złożone, ale też zostały rozwiązane i zreferowane w literaturze (3).

5.1.6. Metoda graficzna obliczania absorpcji

Weźmy pod uwagę jednostkę przekroju poziomego wieży absorpcyjnej. Jeżeli prędkości masowe cieczy i gazu obojętnego są L i G , wówczas na różniczkowej wysokości dh wieży z gazu do cieczy przechodzi masa składnika absorbowanego

$$G dY = L dX \quad [5-58]$$

gdzie dY — zmiana zawartości składnika w gazie, a dX — w cieczy na różniczkowej wysokości dh . Ta sama masa może być przedstawiona równaniami przenikania dla fazy gazowej [5-38]

$$dN = (k_g a) (p - p_i) dh \quad [5-59]$$

Ale między zawartością Y i ciśnieniem cząstkowym p jest znana zależność

$$Y = \frac{pM}{(P-p)M_B} \quad [5-60]$$

gdzie M , M_B — masy cząsteczkowe składnika absorbowanego i gazu obojętnego.

W przypadku niezbyt stężonych gazów $P-p$ jest niemal równe ciśnieniu całkowitemu P . Stąd dla takich układów rozcieńczonych można dać

$$p = \left(\frac{PM_B}{M} \right) Y = \alpha Y \quad [5-61]$$

gdzie α — wyraz w nawiasie.

Stąd masa absorbowana w kg może być przedstawiona równaniem

$$G dY = M\alpha(k_g a) (Y - Y_i) dh \quad [5-62]$$

gdzie Y_i odpowiada wartości p_i , a Y — wartości p .

Całkując to równanie, otrzymamy wysokość aparatu

$$h = \frac{G}{M\alpha(k_g a)} \int_{Y_0}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} \quad [5-63]$$

Analogicznie można oprzeć się na równaniu dla fazy ciekłej

$$dN = (k_c a) (c_i - c) dh \quad [5-64]$$

Zależność między stężeniem molowym c i zawartością X można przedstawić następująco:

$$c \approx \frac{\rho}{M} X = \beta X \quad [5-65]$$

gdzie ρ — gęstość roztworu. Stąd otrzymamy równanie

$$L dX = M\beta(k_c a) (X_i - X) dh \quad [5-66]$$

umożliwiająca określenie tej samej wysokości aparatu

$$h = \frac{L}{M\beta k_c a} \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X} \quad [5-67]$$

Ze względu na to, że współczynniki k_g i k_c są zależne od prędkości masyowej przepływu danej fazy (G lub L) i to niemal proporcjonalnie do tych przepływów, stosuje się niekiedy „konceptję” wysokości jednostki przeniesienia masy — HTU (height of transfer unit) po stronie gazu

$$HTU_g = \frac{G}{M\alpha(k_g a)} \quad [5-68]$$

oraz HTU_c — po stronie cieczy

$$HTU_c = \frac{L}{M\beta(k_c a)} \quad [5-69]$$

W literaturze przedstawia się często nie $k_g a$ i $k_c a$, lecz wartości HTU jako funkcję parametrów procesowych. Należy nadmienić, że wartości HTU w niewielkim tylko stopniu zależą od przepływów faz (G lub L).

Całki wymienione poprzednio to liczby jednostek przenikania masy

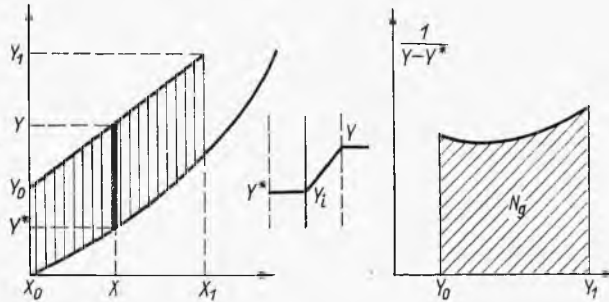
$$N_g = \int_{Y_0}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} \quad [5-70]$$

$$N_c = \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X} \quad [5-71]$$

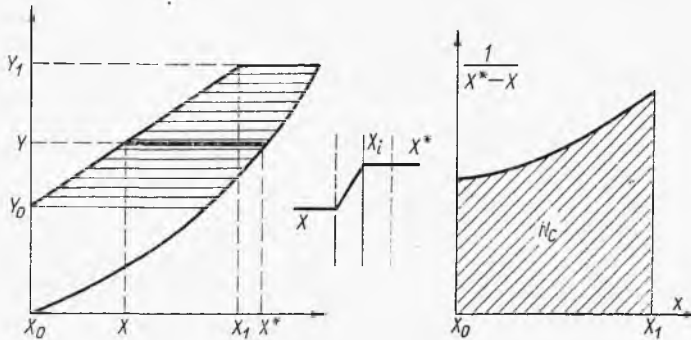
Stąd wysokość aparatu uwarunkowana względami kinetycznymi będzie

$$h = HTU_g N_g = HTU_c N_c \quad [5-72]$$

Wartość całek N_g lub N_c najlepiej wyznaczyć metodą graficzną. W przypadku granicznym bardzo dobrej rozpuszczalności, jak wiemy, główny opór przenikania masy występuje po stronie fazy gazowej (rys. 5-13), a stąd



Rys. 5-13. Obliczanie procesu dla dobrej rozpuszczalności



Rys. 5-14. Obliczanie procesu dla słabej rozpuszczalności

jest ($Y_i = Y^*$) gdzie Y^* — stan równowagi ze składem X cieczy. Stąd odległości „pionowe” między linią operacyjną i równowagi dadzą wartości mianownika występującego w N_g . Odłożmy odwrotności tych różnic jako funkcje Y . Stosownie do definicji N_g wartość całki będzie równa polu pod krzywą odpowiadającą tej funkcji (w jednostkach konsekwentnych osi X i Y).

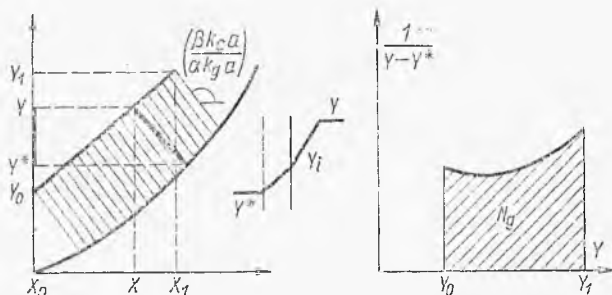
W przypadku bardzo słabej rozpuszczalności składnika absorbowanego, jak wiemy, główny opór przenikania masy występuje po stronie cieczy (rys. 5-14). Wówczas jest $X_i = X^*$, gdzie X^* — skład roztworu, który byłby

w równowadze z danym gazem. Stąd różnice potencjałów ($X_i - X$) będą odpowiadały „poziomym” różnicom między liniami operacyjną i równowagi. Odkładając odwrotności tych odległości jako funkcje X , otrzymujemy krzywą, pod którą pole stosownie do definicji całki będzie równe N_c .

W przypadku pośredniej rozpuszczalności wartości X_i , Y_i dla powierzchni międzyfazowej mogą być określone. Stosownie do równań przenikania masy [5-62], [5-66] mamy

$$\frac{Y - Y_i}{X - X_i} = - \frac{\beta (k_g a)}{\alpha (k_c a)} \quad [5-73]$$

Stąd wynika, że odcinki ukośne wyznaczają współrzędne X_i i Y_i . Rzuty tych odcinków na oś Y dają wartość $Y - Y_i$, a rzuty na oś X — wartość



Rys. 5-15. Obliczanie przy współmierności oporów w obu fazach

$X_i - X$. Odkładając odwrotności tych wartości jako funkcje odpowiednio składu gazu lub cieczy analogicznie przez planimetrowanie możemy znaleźć wartość N_c lub N_g (rys. 5-15).

Zwykle chodzi nam w tych rozwiązaniach o absorpcję izotermiczną. Jeżeli jednak aktualny jest proces adiabatyczny (duże ciepło absorpcji), wówczas według zasad poznanych w punkcie 4.2 należy wyznaczyć linie równowagi adiabatycznej, a dalsze czynności wg tej metody nie ulegają zmianie.

5.1.7. Analityczne obliczanie absorpcji

W przypadku możliwości stosowania prawa Henry'ego ($c = Hp$), dla niewielkich stężeń można też stwierdzić proporcjonalność między Y oraz X . Uwzględniając wyrażenia [5-61] i [5-65], otrzymamy

$$Y = \left(\frac{\alpha}{H\beta} \right) X = mX \quad [5-74]$$

Stąd można przedstawić współczynnik Henry'ego

$$H = \frac{\beta}{\alpha m} \quad [5-75]$$

Uwzględniając to w definicji współczynnika sumarycznego w jednostkach stężeń [5-22], otrzymamy

$$\frac{1}{\beta(K_c a)} = \frac{1}{\beta(k_c a)} + \frac{1}{\alpha(k_g a) m} \quad [5-76]$$

Analogicznie przy pomocy równań [5-22] i [5-75] otrzymujemy w jednostkach fazy gazowej

$$\frac{1}{\alpha(K_g a)} = \frac{1}{\alpha(k_g a)} + \frac{m}{\beta(k_c a)} \quad [5-77]$$

Łatwo stąd ustalić związek między wartościami K_g , K_c .

Stąd wynikają dalej wyrażenia na wysokość kolumny

$$h = \frac{G}{M\alpha(K_g a)} \int \frac{dY}{Y - Y^*} = HTU_{og} N_{og} \quad [5-78]$$

$$h = \frac{L}{M\beta(K_c a)} \int \frac{dX}{X^* - X} = HTU_{oc} N_{oc} \quad [5-79]$$

Wysokości sumaryczne jednostek przenikania HTU_{og} , HTU_{oc} są obliczane przy pomocy współczynników sumarycznych $K_g a$ i $K_c a$, analogicznie jak obliczano HTU_g i HTU_c — przy pomocy współczynników cząstkowych $k_g a$ i $k_c a$. Na zasadzie wyrażen [5-19] i [5-22] można też wyprowadzić związek między sumarycznymi cząstkowymi wysokościami jednostek przenikania masy

$$HTU_{og} = HTU_g + \left(\frac{m}{L/G} \right) HTU_c \quad [5-80]$$

$$HTU_{oc} = HTU_c + \left(\frac{L/G}{m} \right) HTU_g \quad [5-81]$$

Wartości N_{og} i N_{oc} można określić graficznie według poprzednio omówionej metody. A więc wartość N_{og} wyznacza się przy pomocy konstrukcji objaśnionej na rys. 5-13 (dla przypadku dobrej rozpuszczalności) z tym tylko, że obecnie te same „pionowe” odległości między liniami operacyjną i równowagi oznaczają całkowity spadek w obydwu fazach. Analogicznie wartość N_{oc} można określić graficznie przy pomocy konstrukcji przedstawionej na rys. 5-14. Wobec prostoliniowego przebiegu linii równowagi wartości N_{og} i N_{oc} można też obliczyć analitycznie. Ponieważ linia operacyjna jest też prostą, więc różnica między współrzędnymi $Y - Y^*$ linii operacyjnej i linii równowagi musi być też funkcją liniową Y

$$Y - Y^* = AY + B \quad [5-82]$$

gdzie A i B — współczynniki liczbowe zależności prostoliniowej. Stąd wynika

$$d(Y - Y^*) = A dY \quad [5-83]$$

a dalej według definicji N_g

$$N_{og} = \frac{1}{A} \int \frac{d(Y-Y^*)}{Y-Y^*} = \frac{1}{A} \ln \frac{(Y-Y^*)_1}{(Y-Y^*)_0} \quad [5-84]$$

gdzie $(Y-Y^*)_1$ i $(Y-Y^*)_0$ — odległości między liniami operacyjną i równowagi na obu końcach linii operacyjnej.

Uwzględniając, że współczynnik liniowy A może być przedstawiony jako iloraz różnicowy

$$A = \frac{(Y-Y^*)_1 - (Y-Y^*)_0}{Y_1 - Y_0} \quad [5-85]$$

otrzymamy wyrażenie dla N_{og}

$$N_{og} = \frac{Y_1 - Y_0}{(Y-Y^*)_m} \quad [5-86]$$

gdzie $(Y-Y^*)_m$ — średnia logarytmiczna ze skrajnych wartości $Y-Y^*$

$$(Y-Y^*)_m = \frac{(Y-Y^*)_1 - (Y-Y^*)_0}{\ln \frac{(Y-Y^*)_1}{(Y-Y^*)_0}} \quad [5-87]$$

Analogicznie można wyprowadzić wartość N_{oc}

$$N_{oc}^* = \frac{X_1 - X_0}{(X^* - X)_m} \quad [5-88]$$

gdzie $(X^* - X)_m$ — średnia logarytmiczna z różnic potencjałów X między fazą gazową i cieczą na obu końcach aparatu.

Ostatecznie można stąd uzyskać równania dla wysokości

$$h = \frac{G(Y_1 - Y_0)}{M\alpha(K_g a)(Y-Y^*)_m} = \frac{L(X_1 - X_0)}{M\beta(K_c a)(X^* - X)_m} \quad [5-89]$$

Obliczenie wartości N_{og} przy pomocy wyrażenia [5-86] wymaga znajomości dwóch wartości składu fazy gazowej Y_1 i Y_0 oraz dwóch składów cieczy X_1 i X_0 , pozwalających ustalić duże wartości Y_1 i Y_0 występujące w wyrażeniu [5-87]. Jednakże wartość X_1 , czyli skład cieczy odlotowej, wynika z bilansu cieplnego przedstawionego równaniem [5-1]. Uwzględniając tę zależność w równaniu [5-87], jak też wyrażenie dla równowagi [5-74], można stąd określić wartość N_{og} przy znajomości tylko składu cieczy wlotowej X_0

$$N_{og} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{mG}{L} \right) \left(\frac{Y_1 - mX_0}{Y_2 - mX_0} \right) + \frac{mG}{L} \right]}{1 - mG/L} \quad [5-90]$$

Analogicznie można wyprowadzić (1) wyrażenie dla N_{oc} , wymagające znajomości tylko składu gazu wlotowego Y_1

$$N_{oc} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{L}{mG} \right) \left(\frac{Y_1 - mX_0}{Y_1 - mX_1} \right) + \frac{L}{mG} \right]}{1 - L/mG} \quad [5-91]$$

Ostatnie wyrażenie jest szczególnie przydatne przy obliczaniu procesu desorpcji.

5.1.8. Obliczanie absorpcji dla większych stężeń

W tym przypadku nie można skorzystać z uproszczenia [5-61] i [5-65], co prowadzi do nieco innych równań. Skład fazy gazowej wyrażamy w ułamkach molowych y , a ciekłej — x (jak przy destylacji). Stąd według zależności między ciśnieniem cząstkowym p i ułamkiem y

$$p = yP \quad [5-92]$$

równanie wnikania masy będzie miało postać

$$dN = (k_g a) P (y - y_i) dh \quad [5-93]$$

Związek między parametrami Y i y stosownie do równań [5-60] i [5-90] będzie następujący:

$$Y = \frac{y}{1-y} \frac{M}{M_B} \quad [5-94]$$

gdzie $(1-y)$ oznacza y_B — ułamek gazu obojętnego. Stąd można znaleźć

$$dY = \frac{M}{M_B} \frac{dy}{(1-y)^2} = \frac{M}{M_B} \frac{dy}{y_B^2} \quad [5-95]$$

Szybkość absorpcji dN (na odcinek dh kolumny) jest proporcjonalna do $G dY$, co wyrażone w molach można przedstawić następująco

$$dN = \frac{G}{M} dY = \frac{G}{M_B} \frac{dy}{y_B^2} \quad [5-96]$$

Porównując to z wyrażeniem [5-93], otrzymamy

$$dh = \frac{G}{(k_g a) P M_B} \frac{dy}{y_B^2 (y - y_i)} \quad [5-97]$$

Zwróćmy jednak uwagę, że według definicji współczynnika k_g z podstaw kinetyki procesowej

$$k_g = \frac{D}{RT x_z y_{Bm}} \quad [5-98]$$

gdzie y_{Bm} — średnia logarytmiczna ułamków molowych gazu obojętnego.

Grubość zastępczej warstwy granicznej x_z według równań empirycznych jest niemal odwrotnie proporcjonalna do przepływu strumienia cał-

kowitego G_0 . Ale przepływ całkowity G_0 jest związany z przepływem gazu obojętnego G zależnością

$$G = G_0 y_B \quad [5-99]$$

Stąd wynika stałość następującego wyrazu:

$$\frac{k_g y_{Bm} y_B}{G} = \text{const} \quad [5-100]$$

Można przekształcić równania różniczkowe [5-97] do postaci następującej

$$dh = \left[\frac{G}{y_B y_{Bm} (k_g a) P M_B} \right] \frac{y_{Bm} dy}{y_B (y - y_i)} \quad [5-101]$$

Wyraz w nawiasie jest jak wykazano wyżej niemal stały, stąd całkowanie da wynik:

$$h = \frac{G}{y_B y_{Bm} (k_g a) P M_B} \int_{y_0}^{y_1} \frac{y_{Bm} dy}{y_B (y - y_i)} = HTU_g N_g \quad [5-102]$$

Wyraz przed całką to HTU_g , a całka to liczba jednostek N_g . Wartość HTU_g jest niemal stała (nieznacznie tylko zależy od przepływu G_0). N_g oblicza się metodą graficzną.

Aby określić N_g , trzeba przedstawić linię operacyjną na wykresie. W układzie X, Y ma ona znaną postać

$$Y = \frac{L}{G} (X - X_1) + Y_1 \quad [5-103]$$

Zależność między Y i y , dało równanie [5-92]. Analogicznie można wyprowadzić związek między X (kg składnika absorbowanego/kg rozpuszczalnika) oraz x (ułamek molowy)

$$X = \frac{Hx}{M_0(1-x)} \quad [5-104]$$

gdzie M_0 — masa cząsteczkowa rozpuszczalnika.

Stąd równanie linii operacyjnej można przedstawić następująco:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{L}{G} \frac{M_B}{M_0} \left[\frac{x}{1-x} - \frac{x_1}{1-x_1} \right] + \frac{y_1}{1-y_1} \quad [5-105]$$

Zależność tę przedstawia linia krzywa w układzie x, y (rys. 5-16). Z wykresu takiego można odczytać dla dowolnego x wartości y, y_B oraz y_i . W przypadku gdy główny opór jest po stronie fazy gazowej, odcinek $y - y_i$ stanowi odległość CB (pionowa między linią operacyjną równowagi). Znając y_i , znajdziemy odcinek DB , a stąd i średnią wartość y_{Bm} jako średnią logarytmiczną odcinków DB i DC . Dalsze obliczenie polega na graficznym określeniu całki z danych y_{Bm}, y_B i $y - y_i$.

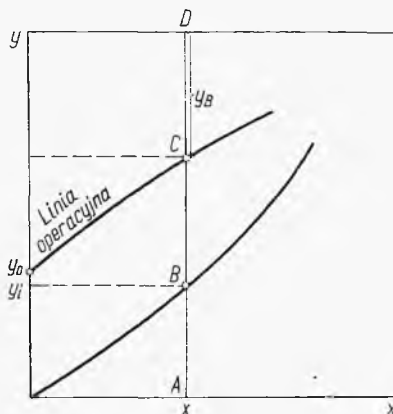
W przypadku desorpcji dogodnie jest operować ułamkiem w cieczy x . Można wyprowadzić analogicznie równanie

$$h = \frac{L}{x_0 x_{0n} (k_c a) c_s M_0} \int \frac{x_{0m}}{x_0 (x_i - x)} dx = HTU_c N_c \quad [5-106]$$

gdzie HTU_c — wyraz przed znakiem całki, x_0 — ułamek molowy rozpuszczalnika w strumieniu, x_{0m} — średnia logarytmiczna tych ułamków dla warstewki zastępczej ciekłej, c_s — suma stężeń molowych rozpuszczalnika absorbowanego w roztworze.

W przypadku gdy główny opór przenikania masy występuje po stronie cieczy (słaba rozpuszczalność), różnice $x_i - x$ są określone jako „poziome”

Rys. 5-16. Obliczanie absorpcji dla większych stężeń



odległości między linią równowagi i linią operacyjną na wykresie typu (x, y) .

W przypadku współmiernych oporów w obu fazach rozwiązanie jest analogiczne jak dla układów rozcieńczonych. Z równania [5-93] i analogicznego dla fazy ciekłej można wyrazić stosunek obu współczynników wnikania masy (dla fazy ciekłej i gazowej)

$$\frac{(k_c a) c_s}{(k_g a) P} = \frac{y - y_i}{x - x_i} \quad [5-107]$$

Stąd wynika, że odcinki „ukośne” między linią operacyjną i linią równowagi na wykresie (x, y) wyznaczają parametry x_i oraz y_i (analogicznie do konstrukcji pokazanej na rys. 5-15 dla układów rozcieńczonych). Stąd dalsze obliczanie przeprowadza się przy pomocy równania [5-102] lub [5-106].

Okazuje się (1), że w przypadku współmierności oporów w obu fazach możliwe jest też wprowadzenie koncepcji współczynników przenikania („sumarycznych”) $K_g a$ lub $K_c a$, bądź też ogólnych wartości: HTU_{og} lub HTU_{oc} . Wówczas wysokość absorbera wyrazi się następująco:

$$h = HTU_{og} N_{og} = HTU_{oc} N_{oc} \quad [5-108]$$

W tym przypadku wyrażenia N_{og} i N_{oc} tym różnią się od poprzednio podanych wyrażen dla N_g [5-102] i N_c [5-106], że zamiast parametrów powierzchni międzyfazowej (x, y) występują w nich parametry równowagowe (x^*, y^*) , czyli skład cieczy x^* , jaka byłaby w równowadze z fazą gazową y , oraz skład gazu y^* , jaki byłby w równowadze z fazą ciekłą w składzie x . Analogicznie wyrazy HTU_{og} i HTU_{oc} — tym się różnią od wyrażen HTU_g i HTU_c , że zamiast współczynników wnikania „cząstkowych” $k_g a$ i $k_c a$ występują w nich współczynniki sumaryczne $K_g a$ oraz $K_c a$.

W przypadku niezbyt szybkiej absorpcji w podanych wyżej wyrażeniach średnie logarytmiczne y_{Bm} i x_{0m} można zastąpić przez średnie arytmetyczne (1). Uwzględniając, że suma ułamków molowych $y_B + y$ jest równa jedności, oznacza to zastąpienie wartości y_{Bm} przez średnią arytmetyczną

$$y_{Bm} = \frac{(1-y) + (1-y_i)}{2} \quad [5-109]$$

Uwzględniając to w wyrażeniu [5-102], po scałkowaniu otrzymujemy

$$N_g = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1-y_1}{1-y_0} \right) + \int_{y_1}^{y_0} \frac{dy}{y-y_i} \quad [5-110]$$

Całka występująca w tym wyrażeniu może być obliczona analogicznie jak dla układów rozcieńczonych (ale na wykresie z ułamkami molowymi x, y).

Analogiczne wyrażenia można wyprowadzić dla N_{og} , N_c , N_{oc} .

5.1.9. Układy absorpcyjne szczególne

W szczególnym przypadku zupełnego braku gazu obojętnego nie występuje opór po stronie gazowej, natomiast stężenie c_i na powierzchni międzyfazowej odpowiada równowadze względem całkowitego ciśnienia P gazu (złożonego tylko ze składnika absorbowanego). Stąd więc wartość c_i (odczytana z wykresu równowagi p, c) będzie wielkością stałą, zwłaszcza jeżeli założymy stałość temperatury w układzie. Równanie różniczkowe wnikania masy będzie miało postać następującą:

$$V dc = k_c a (c_i - c) dh \quad [5-111]$$

gdzie V — natężenie objętościowe przepływu roztworu (lub w przybliżeniu rozpuszczalnika). Po scałkowaniu otrzymujemy stąd

$$h = \frac{V}{k_c a} \ln \frac{c_i - c_0}{c_i - c_1} \quad [5-112]$$

gdzie c_0 — stężenie molowe składnika absorbowanego w cieczy wlotowej (zwykle $c_0 = 0$), a c_1 — w roztworze odlotowym.

Drugi szczególny przypadek będzie występował wówczas, gdy ciśnienie równowagowe p_i (lub ułamek y_i) będzie zerowe, np. w wyniku reakcji chemicznej w roztworze ze składnika absorbowanego tworzy się tam nielotny produkt. Oznacza to zupełny brak oporów po stronie fazy ciekłej.

W tym przypadku można dać $y_i = 0$ w równaniu [5-102]. Uwzględniając, że $y_B = 1 - y$, uzyskamy wartość y_{Bm} jako średnią logarytmiczną wyrazu $(1 - y)$ oraz jedności. Stąd po podstawieniu do równania [5-102] i po scałkowaniu otrzymamy

$$h = HTU_g \ln \left[\frac{\ln(1 - y_0)}{\ln(1 - y_1)} \right] \quad [5-113]$$

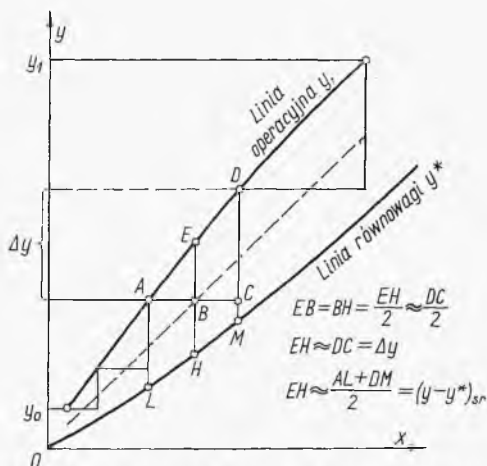
gdzie y_1 i y_0 — ułamki molowe składnika absorbowanego na wlocie i na wylocie absorbera.

5.1.10. Graficzne określanie liczby jednostek przenikania masy

Metoda Bakera (1) polega na kolejnym znajdowaniu zmian składu fazy gazowej (lub ciekłej), którym odpowiada jednostkowa wartość całki w równaniu wysokości absorbera. Dla przypadku określenia N_{og} zastępuje się tu całkę przez iloraz:

$$\int_y^{y+\Delta y} \frac{dy}{y - y^*} \approx \frac{y}{(y - y^*)_{sr}} = 1 \quad [5-114]$$

Dalsza procedura polega na kolejnym graficznym określaniu wartości Δy w zakresie od y_0 do y_1 . Liczba tych przyrostów da nam wartość N_{og} . Kon-



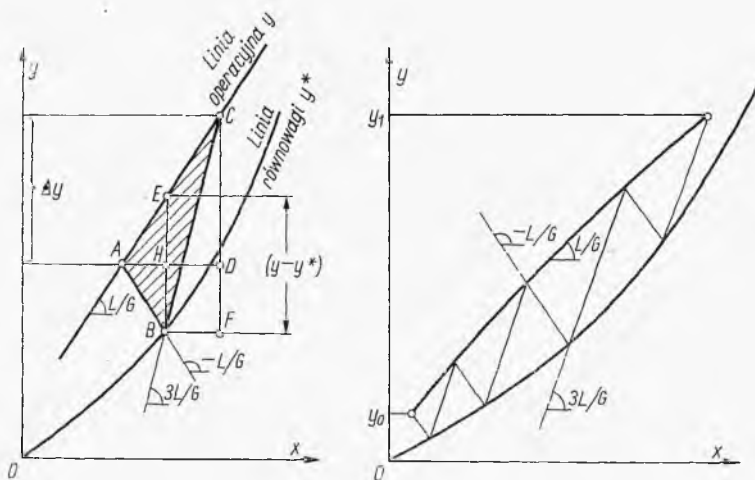
Rys. 5-17. Metoda Bakera określania liczby jednostek przenikania masy N_{og}

strukcja graficzna (rys. 5-17) polega na wykreśleniu linii pomocniczej (przerwanej) położonej w połowie odległości „pionowych” między linią operacyjną a linią równowagi. Jeżeli z punktu A poprowadzimy odcinek „poziomy”

my” AC tak, że $AB = BC$, wówczas odcinek EB jest w przybliżeniu równy połowie odcinka DC , czyli wartości Δy . Z drugiej strony EB jest też równe połowie odcinka EH , który stanowi w przybliżeniu średnią arytmetyczną odcinków DM i AL , czyli dwóch różnic $(y - y^*)$. Stąd mamy geometryczny odpowiednik ostatniego równania, a więc schodek konstruowany według tej zasady wyznacza także przyrost Δy , któremu odpowiada jednostkowa wartość całki równania określającego wysokość absorbera. Kreśląc według tej zasady szereg schodków między wartościami skrajnymi składu gazu (y_0, y_1), znajdziemy wartość N_{og} równą liczbie tych schodków.

W ten sam sposób określać też można liczbę N_g dla przypadku, gdy główny opór przenikania masy występuje po stronie fazy gazowej.

Analogicznie można określać N_{oc} — przez odpowiednie zmodyfikowanie tej metody. Należy mianowicie wykreślić linię pomocniczą tak, by była położona w połowie odległości „poziomych” między linią operacyjną i linią



Rys. 5-18. Metoda White'a określania liczby jednostek przenikania masy N_{og}

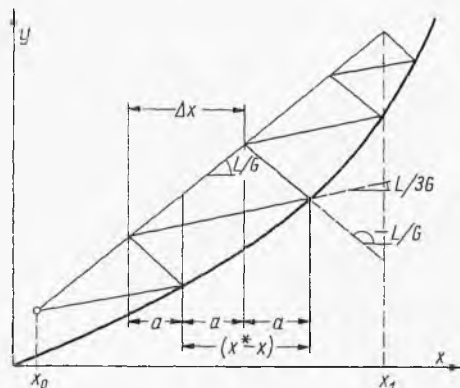
równowagi, schodki zaś powinny być tak wykreślone, aby ta linia dzieliła wysokość każdego z nich na połowę. W ten sam sposób można będzie także określić liczbę N_c dla przypadku, gdy główny opór przenikania masy wystąpi po stronie cieczy.

Druga ze stosowanych, metoda White'a (1), stosuje konstrukcję przedstawioną na rys. 5-18. Z punktu A na linii operacyjnej o nachyleniu L/G i o współrzędnych (x_n, y_n) poprowadzimy linię AB o nachyleniu: $-L/G$, a więc położoną symetrycznie do linii operacyjnej względem poziomu. Następnie z punktu B (na linii równowagi) kreślimy linię BC o nachyleniu: $3L/G$. Weźmy pod uwagę odcinek absorbera ograniczony punktami A, C . Stąd odcinek CD będzie oznaczał wartości: Δy , a odcinek BE średnią (w połowie AC) wartość $y - y^*$. Z geometrycznej konstrukcji można wykazać, że

odcinki: $BE = CD$. Bowiern z symetrii linii operacyjnej i linii AB wynika, że $BH = HE = a$, skąd $EB = 2a$. Nachylenie linii BC z założeń było równe: $3L/G$, a linii $EC = L/G$. Stąd odcinek $CF = 3a$, a stąd $CD = 2a$. A więc przy tak określonym stopniu $\Delta y = y - y^*$, czyli jest spełnione równanie [5-114].

Konstrukcja geometryczna polega zatem na kreśleniu schodków o nachyleniu boków $-L/G$ oraz $3L/G$, jak to wskazano na rys. 5-18. Liczba

Rys. 5-19. Metoda White'a określania liczby jednostek przenikania masy N_{oc}



schodków w zakresie interesujących nas składów gazu (wlotowego y_1 i wylotowego y_0) daje wartość liczbową N_{og} , uwzględniając opory obu faz, lub N_g — gdy opory występują tylko w gazie.

Niewielka modyfikacja w trybie stosowania tej metody pozwala w analogiczny sposób obliczać wartości N_{oc} i N_c . Schodki mają wówczas boki o nachyleniach $-L/G$ oraz $L/3G$, jak to przedstawiono na rys. 5-19.

Odpowiednie równanie jednostki przenikania masy dla tego przypadku ma postać

$$\int_x^{x+\Delta x} \frac{dx}{x^* - x} \approx \frac{x}{(x^* - x)_{sr}} = 1 \quad [5-115]$$

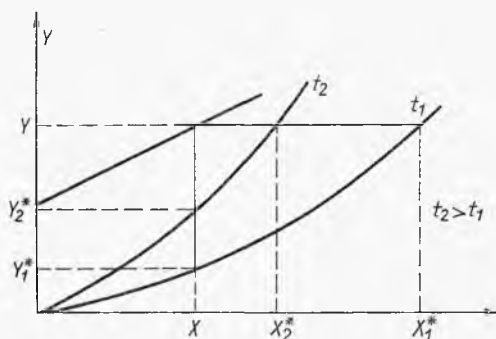
Wartości Δx i $(x^* - x)_{sr}$ dają wówczas odpowiednie poziome odcinki na każdym schodku. Analogiczny wywód wskazuje, że odcinki te są równe i że spełnione jest ostatnie równanie. Stąd liczba schodków tego typu, skonstruowanych między linią operacyjną i liczbą równowagi, podaje liczbę jednostek przenikania masy N_{oc} (uwzględniających opory obu faz) lub N_c — gdy opory występują tylko w fazie ciekłej.

5.1.11. Wpływ temperatury i ciśnienia na absorpcję

W przypadku bardzo dobrej rozpuszczalności aktualne było równanie [5-63] dla wysokości absorbera

$$h = \frac{G}{M\alpha(k_g a)} \int \frac{dY}{Y - Y_i} = HTU_g N_g \quad [5-116]$$

Przy wzroście temperatury rośnie też ciśnienie równowagowe p , a stąd na zasadzie zależności [5-60] rosną także wartości Y_i . Ostatecznie krzywa równowagi w układzie (X, Y) przesuwają się do „góry” (rys. 5-20). Położenie linii operacyjnej nie ulega zmianie wskutek ustalenia warunków brzegowych. Stąd maleją „pionowe” odległości $Y - Y_i$ między linią operacyjną i linią równowagi, co oznacza wzrost wartości całki N_g , wyrażonej



Rys. 5-20. Wpływ temperatury na absorpcję

równaniem [5-116]. Ten niekorzystny wzrost N_g będzie tym wyższy, im większe będą ciśnienia równowagowe nad roztworem. Tylko w przypadku granicznym, gdy $Y_i = 0$, a więc dla roztworów bardzo rozcieńczonych, lub gdy reakcja chemiczna przekształca cały składnik zaadsorbowany w nietlotny produkt, wartości N_g będą od temperatury niezależne.

Natomiast stosownie do teorii dyfuzji współczynnik przenikania masy k_g może być przedstawiony następująco:

$$k_g = \frac{DP}{RTxp_{Bm}} \quad [5-117]$$

Ze wzrostem temperatury rośnie nachylenie linii równowagi (większe ciśnienie cząstkowe w stanie równowagi z danym roztworem), a więc maleje różnica $(Y - Y_i)$, stąd rośnie wartość całki N_g (rys. 5-20). Wzrost temperatury, powoduje wzrost lepkości gazu, a zatem zwiększenie grubości warstewki granicznej x . Współczynnik dyfuzji D jest według teorii dyfuzji proporcjonalny do $T^{3/2}$, stąd stosunek D/T jest proporcjonalny do $T^{1/2}$. Ostatecznie jednak, jak wskazuje doświadczenie, wpływ lepkości przeważa i współczynnik k_g nieco maleje przy wzroście temperatury. Stąd też wyraz przed znakiem całki (HTU) rośnie przy podwyższeniu temperatury. Ostatecznie wysokość wieży absorpcyjnej h rośnie przy wzroście t . Stąd proces absorpcji składnika dobrze rozpuszczalnego powinien być prowadzony w możliwie niskiej temperaturze.

Analogicznie można analizować wpływ ciśnienia na ten przypadek absorpcji bardzo dobrze rozpuszczalnego składnika. Ciśnienie równowagowe nad roztworem p nie zależy od ciśnienia. Jednakże jak wyjaśnia wyrażenie [5-60] wartości Y_i — maleją przy wzroście ciśnienia. Stąd jak wska-

zuje rys. 5-21, różnice $Y - Y_i$ będą wtedy rosnać, a stąd całka N_g będzie maleć (co jest korzystne).

Ponieważ według praw kinetyki procesowej współczynnik dyfuzji w gazach D jest odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia, stąd iloczyn DP występujący w wyrażeniu [5-117] jest od ciśnienia niezależny. Ponieważ lepkości gazów nie zależą od ciśnienia, również i grubość zastępczej warstwy x występującej w wyrażeniu [5-117] będzie stała. Stąd też przy uwzględnieniu zależności [5-61] wynika, że wyrażenie występujące poniżej w nawiasie kwadratowym będzie wielkością stałą

$$HTU_g = \frac{G}{M\alpha(k_g a)} = \frac{G}{M} \left(\frac{M}{PM_B} \right) \frac{RTx p_{Bm}}{DP} = \left[\frac{GRTx}{M_B(DP)} \right] \frac{p_{Bm}}{P} \quad [5-118]$$

Ze wzrostem ciśnienia ogólnego P rośnie również ciśnienie gazu obojętnego p_{Bm} . Można wykazać, że stosunek $p_{Bm} P$ nieznacznie wzrasta przy zwiększeniu ciśnienia lub jest stały przy warunku $Y_i = 0$, a więc dla bardzo rozcieńczonych roztworów lub dla absorpcji z reakcją tworzącą nielotny produkt. Ostatecznie przeważa jednak redukcja wartości N_g i stąd iloczyn $N_g HTU_g$, czyli wysokość absorbera h , będzie malał. A więc w tym przypadku absorpcji dobrze rozpuszczalnego składnika podwyższenie ciśnienia oznacza korzyści procesowe.

W przypadku absorpcji słabo rozpuszczalnego składnika aktualne jest wyrażenie [5-67]

$$h = \frac{L}{M\beta(k_c a)} \int \frac{dX}{X_i - X} = HTU_c N_c \quad [5-119]$$

Jak wskazano na rys. 5-20, ze wzrostem temperatury maleją „poziome” odległości między linią równowagi i linią operacyjną, a więc i różnica potencjałów $X_i - X$. Stąd wartość całki równania [5-119], czyli N_c , będzie rosnać (co jest niekorzystne).

Stosownie do praw kinetyki procesowej współczynnik k_c dla dyfuzji jednokierunkowej można przedstawić następująco:

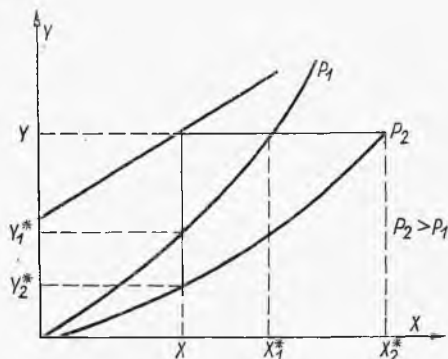
$$k_c = \frac{D}{x_c} \left(\frac{c + c_0}{c_{0m}} \right) \quad [5-120]$$

gdzie c_0 — stężenie molowe rozpuszczalnika w strumieniu, a c_{0m} — stężenie średnie w warstewce granicznej.

Lepkość cieczy ze wzrostem temperatury maleje, co powoduje redukcję grubości warstewki zastępczej x_c oraz wzrost współczynnika dyfuzji. Łącznie powoduje to wyraźne zwiększenie współczynnika k_c przy podwyższeniu temperatury, a więc spadek wartości HTU . Wysokość aparatu h jest więc iloczynem dwóch wyrazów, z których jeden rośnie, a drugi maleje przy podwyższeniu temperatury. W wyniku tego przeciwdziałania występuje minimum h przy pewnej temperaturze optymalnej t_0 . Jeżeli jest ona wyższa od temperatury otoczenia, wówczas przy absorpcji składnika słabo

rozpuszczalnego może być umotywowane prowadzenie absorpcji w tej podwyższonej temperaturze t_0 („na gorąco”).

Analogicznie można też przeanalizować wpływ ciśnienia na proces absorpcji słabo rozpuszczalnego składnika. Współczynnik wnikania w cieczy k_c podobnie jak szereg innych jej własności nie zależy od ciśnienia, a więc



Rys. 5-21. Wpływ ciśnienia na absorpcję

i wartość HTU_c będzie stała. Jak wskazano na rys. 5-21, z podwyższeniem ciśnienia coraz niżej położone są krzywe równowagi na wykresie (X, Y) . Stąd odległości „poziome”, czyli różnice potencjałów $X_i - X$, będą rosnąć, a wartości N_c — będą maleć przy podwyższeniu ciśnienia. Wobec stałości HTU_c iloczyn $HTU_c N_c$, czyli wysokość absorbera h , będzie wyraźnie maleć, wskazując na korzyści prowadzenia procesu pod wyższym ciśnieniem.

5.1.12. Ciągła absorpcja wieloskładnikowa

Proces może być łatwo obliczony w przypadku, gdy linie równowagi dla każdego ze składników mają przebiegi prostoliniowe w układzie (X, Y)

$$Y_A = m_A X_A \quad [5-121]$$

$$Y_B = m_B X_B \quad [5-122]$$

$$Y_C = m_C X \quad [5-123]$$

Wszystkie linie operacyjne mają to samo nachylenie L/C stosownie do równań:

$$Y_A = \frac{L}{G} (X_A - X_{0A}) + Y_{0A} \quad [5-124]$$

$$Y_B = \frac{L}{G} (X_B - X_{0B}) + Y_{0B} \quad [5-125]$$

$$Y_C = \frac{L}{G} (X_C - X_{0C}) + Y_{0C} \quad [5-126]$$

Dane są zawartości składników Y_{1A} , Y_{1B} , Y_{1C} w gazach surowych oraz wymagana zawartość jednego z nich (kluczowego), np. C w gazie odlotowym Y_{0C} . Zawartości pozostałych składników Y_{0A} , Y_{0B} już wynikają z ki-

netyki procesu. Stężenia roztworu surowego X_{0A} , X_{0B} , X_{0C} są dane (zwykle zerowe).

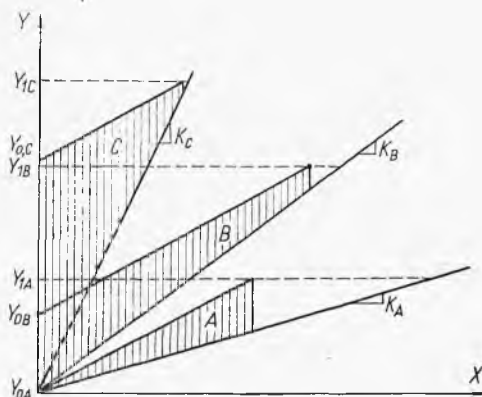
Stężenia w roztworze odlotowym wynikają z bilansu.

Obliczenie wysokości wieży opiera się na danych składnika kluczowego. Wobec prostoliniowego przebiegu linii równowagi można oprzeć się na równaniu [5-89] dla składnika C

$$h = \frac{G(Y_1 - Y_0)_C}{M_c \alpha_c (K_g a)_c (Y - Y^*)_c} \quad [5-127]$$

gdzie $(Y - Y^*)_{Cm}$ — średnia logarytmiczna odległości (pionowych) między linią operacyjną i linią równowagi (rys. 5-22) dla składnika C. Dla tego bowiem składnika można ustalić położenie linii operacyjnej (dane Y_{1C} ,

Rys. 5-22. Obliczanie absorpcji wieloskładnikowej



Y_{0C} , L/G , X_{0C}). Dla składników pozostałych należy metodą prób i błędów ustalić linie operacyjne (równoległe do linii składnika C), przy danych Y_{1B} , Y_{1A} , tak aby otrzymać tę samą wysokość. Jest to równoznaczne ze spełnieniem równań

$$\frac{(Y_1 - Y_0)_A}{(Y - Y^*)_{Am} (K_g a)_A} = \frac{(Y_1 - Y_0)_B}{(Y - Y^*)_{Bm} (K_g a)_B} = \frac{(Y_1 - Y_0)_C}{(Y - Y^*)_{Cm} (K_g a)_C} \quad [5-128]$$

gdyż iloczyny $(M\alpha)$ są równe PM_B [5-61]. Znając współczynniki sumaryczne dla każdego składnika $(K_g a)_A$, $(K_g a)_B$, $(K_g a)_C$, można stąd ustalić położenie linii operacyjnych składnika B, a stąd odczytać zawartości Y_{0A} , Y_{0B} tych składników w gazach odlotowych, co stanowi zasadniczy moment obliczeń.

5.2. Destylacja w kolumnach wypełnionych

5.2.1. Zasada procesu w kolumnie wypełnionej

Proces w kolumnie wypełnionej polega na zachowaniu przeciwprądu między strumieniem pary i cieczy, ale przy zastąpieniu półek wypełnieniem ziarnistym. Zaletą jest mniejszy koszt inwestycyjny (brak koszt-

townych półek) oraz mniejsze straty ciśnienia pary. W kolumnie bowiem półkowej straty te muszą przewyższać sumę ciśnień statycznych cieczy na półkach. Stąd przydatność kolumn wypełnionych do destylacji pod niskim ciśnieniem.

Ujemną stroną jest natomiast możliwość tworzenia się opadających prądów konwekcyjnych pary. Zachodzi to wówczas, gdy składnik lotniejszy ma większy ciężar właściwy (np. w układzie etanol-woda), a średnica kolumny jest duża. Ogranicza to zastosowanie tych kolumn.

Stosuje się dwie metody obliczania kolumn destylacyjnych wypełnionych. Pierwsza z nich, analogiczna do obliczania absorberów, operuje pojęciami wysokości jednostki przenikania masy HTU , a druga bierze za punkt wyjścia liczbę półek teoretycznych.

Przekrój poprzeczny kolumny oblicza się z warunków zalewania w oparciu o ogólne zależności dla kolumn wypełnionych.

5.2.2. Obliczanie wysokości kolumny przy pomocy HTU

Analogicznie jak przy absorpcji, tak też i w tym procesie podstawą jest równanie bilansowo-kinetyczne przenikania masy na różniczkowym odcinku kolumny dh , wyrażone jednak w molach

$$V dy = (K_g a) (p^* - p) dh \quad [5-129]$$

gdzie V — prędkość molowa przepływu fazy parowej, p — ciśnienie cząstkowe bardziej lotnego składnika w parze, a p^* — ciśnienie równowagowe tego składnika nad roztworem ciekłym w rozpatrywanym odcinku kolumny.

Weźmy pod uwagę związek między ciśnieniem cząstkowym p i ułamkiem molowym składnika w parze

$$p = yP \quad [5-130]$$

gdzie P — ciśnienie całkowite.

Stąd wynika inna postać podstawowego równania

$$V dy = (K_g a) P (y^* - y) dh \quad [5-131]$$

Współczynnik przenikania (sumaryczny) $K_g a$ uwzględnia tu opory dyfuzyjne obydwu faz. Całkując to równanie w granicach składów: $y_D = x_D$ (destylat), y_S (para w przekroju zasilanym surówką), otrzymamy wysokość górnej części kolumny

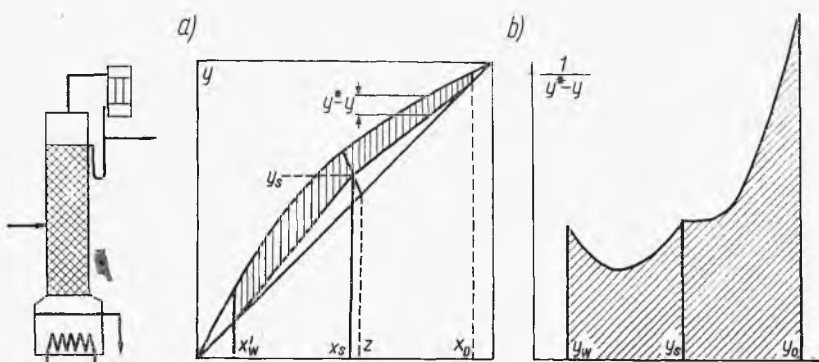
$$h = \frac{V}{(K_g a) P} \int_{y_S}^{y_D} \frac{dy}{y^* - y} = HTU_{og} N_{og} \quad [5-132]$$

Wartość y_S jest określona analogicznie jak przy kolumnach półkowych jako współrzędna y przecięcia się dolnej i górnej linii operacyjnej (rys. 5-23).

Analogiczne równanie dla dolnej części kolumny różnić się będzie granicami całkowania

$$h_d = \frac{V_d}{(K_g a)P} \int_{y_w}^{y_s} \frac{dy}{y^* - y} (HTU_{og})_d (N_{og})_d \quad [5-133]$$

gdzie V_d — prędkość molowa przepływu pary w dolnej części kolumny, a y_w — skład pary identyczny ze składem cieczy wyczerpanej ($y_w = x_w$).



Rys. 5-23. Destylacja w kolumnie wypełnionej

Możliwe jest też stosowanie pojęć operujących składami cieczy. Wówczas otrzymamy analogiczne zależności

$$h = \frac{O}{(K_c a)c} \int \frac{dx}{x - x^*} = HTU_{oc} N_{oc} \quad [5-134]$$

gdzie O — prędkość molowa odcieku, a x — ułamek molowy lotniejszego składnika w tym odcieku.

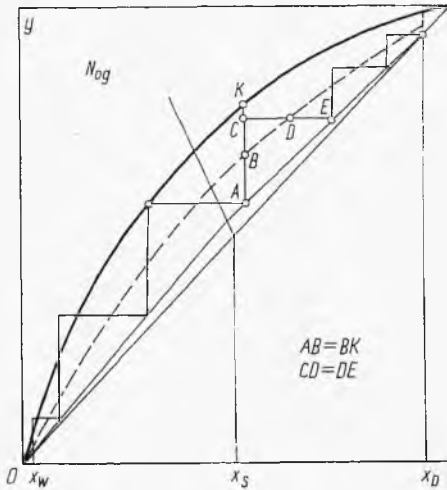
Wartości HTU określa się doświadczalnie. Zależności między różnymi wartościami HTU_{og} , HTU_{oc} , HTU_g , HTU_c są analogiczne do tych, które oznaczane były poprzednio w związku z absorpcją.

Wartości N_{og} lub N_g określa się graficznie (rys. 5-23). Mając linię równowagi i układ linii operacyjnych, wartości $y^* - y$ określa się jako różnice wartości y między tymi liniami. Przedstawiamy następnie odwrotności tych różnic jako funkcje y , otrzymując krzywą złożoną z dwóch części: dla górnej i dolnej części kolumny. Pole pod tymi krzywymi to wartość N_g dla każdej z tych części kolumny stosownie do definicji całek w poprzednich równaniach.

Również i dla tego procesu możliwe jest stosowanie graficznych metod określania wartości: N_{og} , N_g (lub N_{oc} , N_c). Opisana poprzednio przy absorpcji metoda Bakera polega i w tym przypadku na wykreśleniu linii pomocniczej na wykresie x, y (rys. 5-24) przechodzącej przez połowy „pionowych” odległości między linią operacyjną i linią równowagi. Następnie

wykreśla się schodki oparte na linii operacyjnej i tak ustawione, aby ta linia pomocnicza (przerywana) przechodziła przez środki ich „poziomych” boków. Liczba tego typu schodków daje nam wartość N_{og} (N_g). Pewna modyfikacja tej metody opisana przy absorpcji pozwala określić również wartości N_{oc} (N_c).

Można też stosować drugą metodę graficzną (White'a) określania N_{og} również opisaną przy absorpcji. Polega ona na wykreślaniu schodków (rys. 5-25) między linią operacyjną i linią równowagi. Boki tych schodków nie są jednak „poziome” i „pionowe”, ale mają nachylenie: $3(O/V)$ oraz



Rys. 5-24. Metoda Bakera obliczania N_{og} dla destylacji w kolumnach wypełnionych

— O/V . Ponieważ nachylenie linii operacyjnej O/V jest inne dla górnej i dla dolnej części kolumny, stąd też będą inne nachylenia krawędzi tych schodków w każdej z tych części. Ogólna liczba tych schodków oznacza wartość liczbową N_{og} (osobno określoną dla górnej i dolnej części kolumny destylacyjnej).

Odpowiednia modyfikacja tej metody opisana poprzednio przy omawianiu absorpcji umożliwi także na graniczne określanie wartości liczbowych N_{oc} (N_c).

5.2.3. Obliczanie wysokości przy pomocy liczby pólk teoretycznych

W kolumnie wypełnionej można określić także odcinki wysokości, które dają takie same zmiany składu fazy (pary lub cieczy) jak jedna półka teoretyczna. Wysokość tę nazywamy wysokością równoważną półce teoretycznej i określamy z angielskiego symbolem — $HETP$. Wysokość kolumny wyraża się więc jako iloczyn

$$h = HETP n_t \quad [5-135]$$

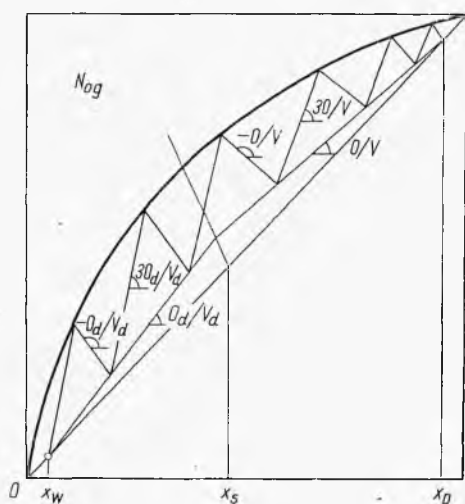
gdzie n_t — liczba pólk teoretycznych określona według metod poznanych poprzednio.

Można ustalić związek między $HETP$ i HTU . Wartość bowiem $HETP$ odpowiada zmianie składu pary o Δy (rys. 5-26), jak na półce teoretycznej

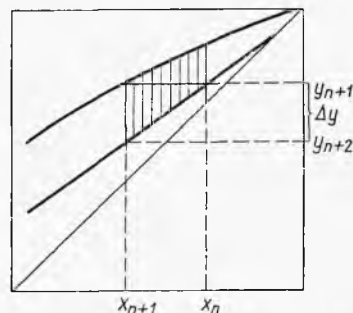
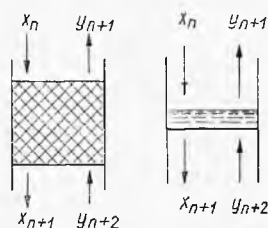
$$HETP = HTU_{cg} \int_y^{y+\Delta y} \frac{dy}{y^* - y} \approx HTU_{og} \frac{\Delta y}{(y^* - y)_m} \quad [5-136]$$

gdzie $(y^* - y)_m$ — wartość średnia różnic $(y^* - y)$ na początku i końcu schodka odpowiadającego półce teoretycznej.

Gdy linia równowagi jest w danym miejscu równoległa do linii operacyjnej, wówczas $HETP = HTU_{og}$. W przeciwnym przypadku występują różnice. Koncepcja $HETP$ nie jest poprawna, bo wartość $HETP$ jest zależna



Rys. 5-25. Metoda White'a obliczania N_{og} dla destylacji w kolumnach wypełnionych



Rys. 5-26. Związek między wysokością jednostki przenikania masy HTU i wysokością równoważną półce teoretycznej $HETP$

od nachylenia linii równowagi, a więc od stężenia faz, czego wyrazem jest człon $\Delta y / (y^* - y)_m$ w ostatnim równaniu. Mimo to, ze względu na prostotę obliczenia prowadzi się je często w ten sposób w oparciu o dość liczne w literaturze wartości $HETP$ dla różnych układów i wypełnień.

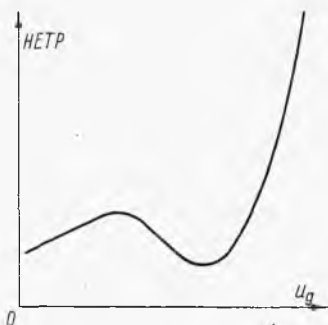
Przy dużej liczbie pólk teoretycznych można w przybliżeniu przyjąć, że

$$HETP \approx HTU_{og} \approx HTU_{oc} \quad [5-137]$$

Stąd wynika też przybliżony związek między liczbą pólk teoretycznych a liczbami jednostek przenikania masy

$$n_t \approx N_{og} \approx N_{oc} \quad [5-138]$$

Wartości *HETP* są rejestrowane w literaturze (19). Zależą one od powrotu w deflegmatorze *R* i od liniowej prędkości pozornej fazy gazowej. Występuje określona prawidłowość tej zmienności zilustrowana na rys. 5-27 dla określonego typu wypełnienia i powrotu (np. R_{∞} — a więc przy



Rys. 5-27. Zależności wysokości równoważnej płyty teoretycznej od prędkości pary

jednakowych przepływach oparów i odcieku). Początkowo *HETP* nieco wzrasta, co jest zgodne z interpretacją teoretyczną. Jest bowiem $HETP \approx HTU$, a wielkość *HTU* jest proporcjonalna do stosunku $(V/K_g a)$. Współczynnik $K_g a$ jest w przybliżeniu proporcjonalny do $V^{0,8}$

$$K_g a = b V^{0,8} \quad [5-139]$$

gdzie *b* — współczynnik proporcjonalności. Stąd wynika że wielkość *HETP* jest proporcjonalna do *V* w potęgze 0,2.

$$HETP \approx HTU_{og} = \frac{V}{(K_g a)P} \approx \frac{V}{(b V^{0,8})P} = \frac{V^{0,2}}{bP} \quad [5-140]$$

Następnie skutek zwiększonej burzliwości następuje spadek *HETP* do wartości minimalnej (najbardziej korzystnej), odpowiadającej optymalnej prędkości przepływu pary. Dalsze podwyższenie prędkości przepływu pary powoduje gwałtowny wzrost *HETP* spowodowany porywaniem pokaźnych już ilości cieczy przez parę i zmniejszaniem przez to stopnia rozfrakcjonowania.

Wartości *HETP* zależą też od średnicy kolumny *D*. Przy zwiększeniu bowiem tej średnicy coraz intensywniejsze są prądy konwekcyjne, sprzyjające opadaniu pary i redukowaniu zdolności rozdzielczej kolumny. Jeżeli znamy wartość $HETP_0$ dla średnicy kolumny D_0 , wówczas wartość dla średnicy D_1 można określić przy pomocy równania Delzenna (16)

$$HETP_1 = HETP_0 \left(1 + 0,7 \lg \frac{D_1}{D_0} \right) \quad [5-141]$$

Średnica zastępcza elementów wypełnienia ma też istotny wpływ, przy czym ze zmniejszeniem tej średnicy rośnie powierzchnia właściwa międzyfazowa, a stąd wartości *HETP* będą maleć. Istnieje szereg korelacji ujmu-

jących wpływ wielkości elementów wypełnienia. Dla często stosowanych wypełnień (pierścienie Raschiga) zalecane jest (16) równanie Handsa

$$HETP = 21,4 \left(\frac{d, \mu}{G} \right)^{0,5} \quad [5-142]$$

gdzie d — średnica pierścieni (m), μ — lepkość cieczy (kg/m · h), G — prędkość masowa przepływu pary (kg/m² · h).

Przy zmianie wypełnienia w danej kolumnie i dla tych samych mieszanin można przeliczać wielkości $HETP$ przy pomocy zależności (16):

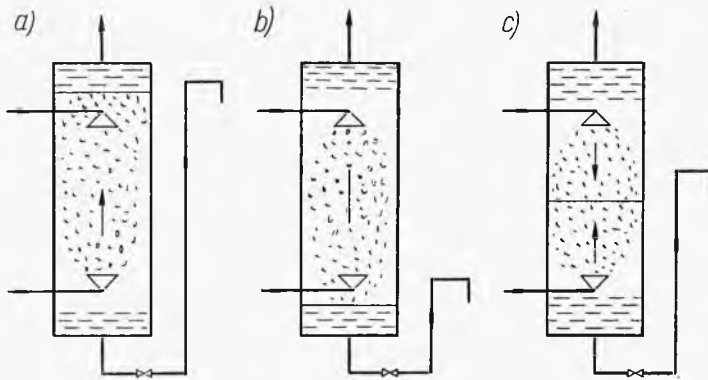
$$\frac{HETP_2}{HETP_1} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{1,2} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad [5-143]$$

gdzie a_1, a_2 — powierzchnie właściwe, a $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — porowatości obu wypełnień.

5.3. Ekstrakcja ciągła (w kolumnach)

5.3.1. Zasada ekstrakcji ciągłej

Zasada ekstrakcji ciągłej polega na wprowadzeniu surówki i rozpuszczalnika u dołu i u góry kolumny. Może to być kolumna pusta, bądź też w pełni lub częściowo (w kilku warstwach) wypełniona (dla zwiększenia



Rys. 5-28. Przeciwny przepływ dwóch cieczy

burzliwości). Od góry wprowadza się przez bełkotkę (rurę dziurkowaną) ciecz cięższą, od dołu zaś — lżejszą. Jak wynika z warunków ekstrakcji, ciecze te wykazują ograniczoną rozpuszczalność, stąd następuje ich przepływ przeciwny. Z samego dołu oraz z samej góry następuje odpływ tych cieczy z aparatu (rafinat i ekstrakt) jak to podano na rys. 5-28.

W aparacie musi wytworzyć się powierzchnia międzyfazowa rozgraniczająca warstwę cieczy cięższej od lżejszej. Poziomą powierzchnię międzyfazy-

zowej może być regulowany zmianą położenia rury przelewowej odprowadzającej cięższą ciecz lub zaworem na tej rurze. Od ustawienia tej powierzchni zależeć będzie, która z cieczy wystąpi w postaci rozproszonej.

W przypadku wysokiego poziomu powierzchni międzyfazowej rozproszeniu ulega ciecz lżejsza, której krople płyną w górę aż do powierzchni międzyfazowej, znikając w ciągłej fazie lżejszej. Ciecz cięższa wypływa z otworków bełkotki do ciągłej fazy złożonej z tej samej cieczy cięższej i dlatego nie pojawiają się krople tej cieczy.

W przypadku niskiego poziomu powierzchni międzyfazowej — poniżej dolnej bełkotki, rozproszeniu ulega ciecz cięższa, której krople opadają do dołu, mijają dolną bełkotkę i rozplývają się w ciągłej, cięższej fazie.

Wreszcie w przypadku ustawienia powierzchni międzyfazowej pomiędzy bełkotkami poniżej tej powierzchni mamy ruch w górę kropli cieczy lżejszej, powyżej zaś tej powierzchni opadanie kropli cieczy cięższej. Mamy tu zatem dwa strumienie kropli: jeden opadający, a drugi wznoszący się. Obydwa strumienie spotykają się na powierzchni międzyfazowej i znikając tworzą fazy ciągłe, opuszczające aparat.

Wybór spośród tych metod zetknięcia faz ciekłych jest uwarunkowany względami kinetycznymi procesów dyfuzyjnych zachodzących między tymi fazami. Jeżeli główny opór przenikania masy występuje po stronie cieczy cięższej, wówczas stosuje się układ (a) gdyż płynące w górę kropelki cieczy lżejszej wywołują mieszanie ciągłej warstwy cieczy cięższej. W przypadku przeciwnym, tj. występowania głównego oporu po stronie cieczy lżejszej, z analogicznych powodów aktualny będzie układ (b). Natomiast w przypadku współmierności oporów w obu tych cieczach stosuje się układ (c), gwarantujący mieszanie każdej z faz w odpowiednich częściach kolumny.

5.3.2. Kinetyka ekstrakcji ciągłej

W danej fazie, np. w rafinacie, mamy stężenia molowe (mol/m^3) składnika c_A , c_B , c_C . Ułamek molowy składnika ekstrahowanego (B) w tej fazie przedstawiamy stąd następująco:

$$x = \frac{c_B}{c_A + c_B + c_C} = \frac{c_B}{c_R} \quad [5-144]$$

gdzie c_R — suma stężeń molowych wszystkich składników w rafinacie.

Analogicznie można przedstawić ułamek molowy składnika ekstrahowanego w fazie ekstraktowej

$$y = \frac{c_B}{c_E} \quad [5-145]$$

gdzie c_E — suma $c_A + c_B + c_C$ stężeń w fazie ekstraktowej.

Stąd równanie różniczkowe przenikania masy składnika B z fazy rafinatowej do ekstraktowej przedstawia się w postaci równania

$$dN = k_R a (x - x_i) c_R dh = k_E a (y_i - y) c_E dh \quad [5-146]$$

gdzie $k_R a$, $k_E a$ — współczynniki wnikania masy w fazie rafinatowej i ekstraktowej.

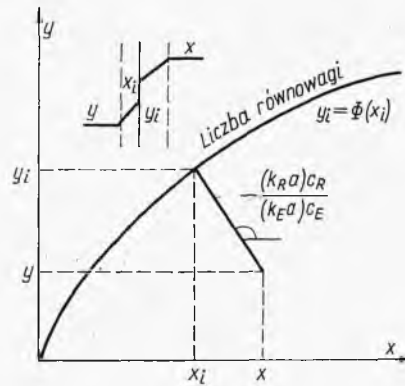
Składy na powierzchni międzyfazowej (x_i , y_i) w obu fazach są związane równowagą, stąd też wynika znany sposób graficzny określania tych parametrów z danego składu (x , y) oraz stosunku współczynników $k_R a$, $k_E a$. Stosownie bowiem do ostatniego równania

$$\frac{(k_R a) c_R}{(k_E a) c_E} = \frac{y_i - y}{x - x_i} \quad [5-147]$$

Stąd wynika analogiczna do omawianej przy absorpcji konstrukcja przedstawiona na rys. 5-29.

Ilość składnika dN moli jaka przenika między fazami na różniczkowej wysokości kolumny dh w jednostce czasu może być wyrażona jako iloczyn

Rys. 5-29. Wykres oporów masowych dla ekstrakcji



$R dx$, gdzie R — prędkość molowa fazy rafinatowej, lub $E dy$, gdzie E — prędkość molowa fazy ekstraktowej

$$dN = R dx = E dy \quad [5-148]$$

Zakładając niewielką wzajemną rozpuszczalność składników A i C (czyli rozpuszczalnika z surówki i rozpuszczalnika procesowego), znajdziemy prędkość molową składnika A w strumieniu rafinatowym (a więc niemal stałe), równe

$$A = R(1 - x) \quad [5-149]$$

Stąd wynika

$$dN = \frac{A}{1 - x} dx \quad [5-150]$$

Analogicznie można to wyrazić przy pomocy stężeń w fazie ekstrakcyjnej (prędkość molowa przepływu ekstrahenta C w przybliżeniu stała)

$$dN = \frac{C}{1-y} dy \quad [5-151]$$

Zwróćmy też uwagę że według definicji współczynnika k_c — dla dyfuzji jednokierunkowej, np. dla fazy rafinatywnej, w warstwie o grubości δ_A

$$k_R = \frac{D_{BA}}{\delta_A} \frac{c_R}{c_{Am}} = \frac{D_{BA}}{\delta_A} \frac{1}{(1-x)_m} \quad [5-152]$$

gdzie c_R — suma stężeń ($c_A + c_B + c_C$), a c_{Am} — średnie stężenie rozpuszczalnika, a więc $(1-x)_m$ — oznacza średnią logarytmiczną wartości $(1-x)$ oraz $(1-x_i)$.

Iloczyn $k_R(1-x)_m$ będzie funkcją grubości granicznej warstewki δ_A , a więc i przepływu fazy A . Jak wiemy, współczynnik wnikania masy jest niemal proporcjonalny do prędkości masowej fazy, skąd wynika:

$$k_R = \frac{(1-x)_m}{A} = \text{const} \quad [5-153]$$

Analogicznie dla fazy drugiejj

$$k_E = \frac{(1-y)_m}{C} = \text{const} \quad [5-154]$$

5.3.3. Obliczanie wysokości kolumn

Opierając się na równaniu przenikania masy w postaci

$$dN = \frac{A}{1-x} dx = k_R a (x-x_i) c_R dh \quad [5-155]$$

oraz uwzględniając, że wyraz $k_R(1-x)A$ jest wielkością niemal stałą, możemy wyrazić

$$dh = \frac{A}{k_R a (1-x)_m c_R} \frac{(1-x)_m}{(1-x)(x-x_i)} \quad [5-156]$$

Wyrażenie w pierwszym ułamku jest niemal stałe, więc można przenieść je przed znak całki

$$h = \frac{A}{k_R a (1-x)_m c_R} \int \frac{(1-x)_m}{(1-x)(x-x_i)} dx = HTU_R N_R \quad [5-157]$$

W równaniu tym wyrażenie przed znakiem całki to wysokość jednostki przenikania masy w fazie rafinatywnej

$$HTU_R = \frac{A}{k_R a (1-x)_m c_R} \quad [5-158]$$

całka zaś oznacza liczbę jednostek przenikania masy odniesioną do tej fazy

$$N_R = \int \frac{(1-x)_m}{(1-x)(x-x_i)} dx \quad [5-159]$$

Analogicznie dla drugiej fazy otrzymamy

$$h = \frac{C}{k_F a (1-y)_m c_E} \int \frac{(1-y)_m dy}{(1-y)(y_i-y)} = HTU_E N_E \quad [5-160]$$

gdzie $(1-y)$ — średnia logarytmiczna wartości $(1-y)$ oraz $(1-y_i)$.

Obliczenie N_R (lub N_E) przeprowadza się graficznie, po przedstawieniu linii równowagi i linii operacyjnej w układzie (x, y) . Linia operacyjna może być określona przy pomocy wyrażen na liczbę moli składnika ekstrahowanego (bilans)

$$N = R_1 x_1 - R_0 x_0 = A \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x_0}{1-x_0} \right) \quad [5-161]$$

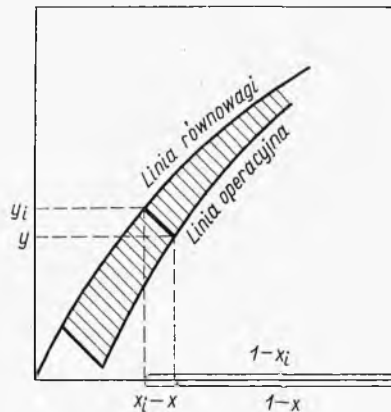
gdzie $R_1 R_0$ — przepływy fazy rafinowanej w górnym i dolnym końcu aparatu. Analogicznie dla cieczy ekstrahowanej będzie

$$N = C \left(\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y_0}{1-y_0} \right) \quad [5-162]$$

Łącząc te wyrażenia, otrzymamy równanie dla końca (1) lub dla dowolnego przekroju kolumny

$$\frac{y}{1-y} = \frac{A}{C} \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_0}{1-x_0} \right) + \frac{y_0}{1-y_0} \quad [5-163]$$

Rys. 5-30. Obliczanie ekstrakcji ciągłej



Równanie to daje $y = F(x)$, czyli zależność między składami faz w określonym przekroju (linia operacyjna). Na zasadzie tego równania można przedstawić linię operacyjną w układzie x, y (rys. 5-30). Stąd dla dowolnej wartości x można znaleźć wartość x_i według opisanego sposobu [5-147].

Również można odczytać wartości $(1-x)$ oraz $(1-x)_i$. Średnia logarytmiczna na tych różnic to wartość $(1-x)_m$.

Obliczenie to można przedstawić na wykresie funkcji

$$\frac{(1-x)_m}{(1-x)(x-x_i)} = f(x) \quad [5-164]$$

Pole pod krzywą w zakresie (x_0, x_1) określi wartość N_R .

W sposób analogiczny można określać graficznie wartość N_E i obliczać wysokość kolumny jako iloczyn $HTU_E N_E$.

5.3.4. Obliczanie przy pomocy współczynników przenikania (sumarycznych)

Zdarza się, że w interesującym nas zakresie stężeń można przedstawić równowagę równaniem liniowym

$$y_i = mx_i \quad [5-165]$$

W tym przypadku można operować (analogicznie jak przy absorpcji) pojęciem całkowitego spadku potencjału $(x-x^*)$, gdzie x^* oznacza skład fazy rafinatówej, która byłaby w równowadze z fazą ekstraktową o składzie y

$$y = mx \quad [5-166]$$

Wówczas podstawowe równanie przenikania masy można przekształcić do postaci

$$dN = K_R a c_R (x-x^*) dh \quad [5-167]$$

W równaniu tym współczynnik K_R oznacza wyraz

$$\frac{1}{K_R a} = \frac{1}{K_R a} + \frac{c_R}{m(k_E a) c_E} \quad [5-168]$$

Na tej zasadzie można zdefiniować wysokość ogólną przenikania masy wyrażoną parametrem fazy rafinatówej

$$HTU_{OR} = \frac{A}{K_R a (1-x)_{Om} c_R} \quad [5-169]$$

gdzie $(1-x)_{Om}$ — oznacza średnią logarytmiczną wartości $(1-x)$ oraz $(1-x^*)$. W podobny sposób jak poprzednio można też wyprowadzić równanie wysokości ekstraktora

$$h = HTU_{OR} N_{OR} \quad [5-170]$$

gdzie N_{OR} — oznacza całkę

$$N_{OR} = \int \frac{(1-x)_{Om}}{(1-x)(x-x^*)} dx \quad [5-170a]$$

Metoda graficzna określania wartości N_{OR} jest analogiczna do poprzednio opisanej dla N_R , z tym że wartości $(x-x^*)$ są odczytywane jako „poziome” odległości między linią operacyjną i linią równowagi (rys. 5-31). Analogicznie wartości $(1-x')$ oraz $(1-x^*)$ odpowiadają odpowiednim odcinkom „poziomym”.

W analogiczny sposób można też zdefiniować drugi współczynnik sumaryczny $K_E a$ — wyrażony przy pomocy parametru fazy ekstraktowej

$$\frac{1}{K_E a} \equiv \frac{1}{k_E a} + \frac{m c_E}{(k_R a) c_R} \quad [5-171]$$

Z definicji K_R i K_E można łatwo wyprowadzić ich wzajemną zależność

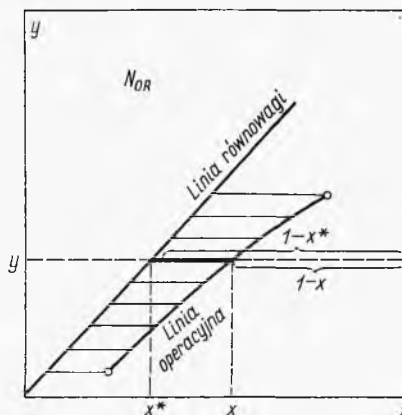
$$K_E = K_R \frac{c_R}{m c_E} \quad [5-172]$$

Analogicznie też wyrażamy wielkość HTU_{OE}

$$HTU_{OE} = \frac{C}{K_E a (1-y)_{Om} c_E} \quad [5-173]$$

gdzie $(1-y)_{Om}$ — średnia logarytmiczna wyrazów $(1-y)$ oraz $(1-y^*)$, przy czym y^* oznacza skład fazy ekstraktowej, która byłaby w równowadze

Rys. 5-31. Obliczanie N_{OR} dla ekstrakcji ciągłej



z fazą rafinатовą o składzie x . Wysokość kolumny ekstrakcyjnej można też obliczać z równania

$$h = HTU_{OE} N_{OE} \quad [5-174]$$

gdzie N_{OE} — oznacza całkę

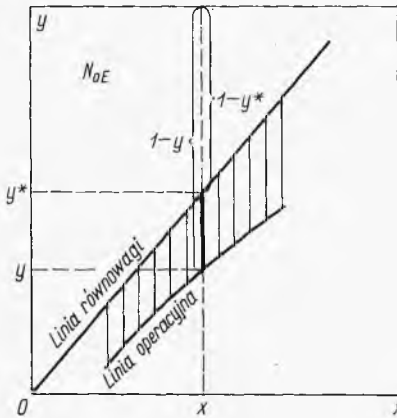
$$N_{OE} = \int \frac{(1-y)_{Om}}{(1-y)(y^*-y)} \quad [5-175]$$

Metoda graficzna określania wartości N_{OE} jest analogiczna jak dla N_{OR} z tym, że wartości (y^*-y) odczytuje się jak „pionowe” odległości między

linią operacyjną i linią równowagi (rys. 5-32). Analogicznie wartości $(1-y)$, $(1-y^*)$ odpowiadają odpowiednim „pionowym” odcinkom wskazanym na wykresie dla danego x (rys. 5-32).

Z definicji współczynnika sumarycznego K_R oraz definicji wielkości HTU wynika związek między wartością „ogólną” HTU_{OR} oraz wartościami cząstkowymi HTU_R i HTU_E

$$HTU_{OR} = HTU_R \frac{(1-x)_m}{(1-x)_{Om}} + \frac{A}{mC} HTU_E \frac{(1-y)_m}{(1-x)_{Om}} \quad [5-176]$$



Rys. 5-32. Obliczanie NOE dla ekstrakcji ciągłej

Stąd też wynika związek między wielkościami HTU_{OE} i HTU_{OR}

$$HTU_{OE} = HTU_{OR} \frac{(1-x)_{Om}}{(1-y)_{Om}} \frac{C_m}{A} \quad [5-177]$$

Stąd łatwo wyprowadzić związek między wysokością HTU_{OE} oraz HTU_R i HTU_E .

5.3.5. Ekstrakcja z rozcieńczonej surówki

W przypadku małych stężeń w surówce ($x \ll 1$), a stąd i w ekstrakcie ($y \ll 1$), wyprowadzone zależności upraszcza się dając formy rozwiązań analogiczne jak dla absorpcji w układach rozcieńczonych. Uwzględniając ponadto fakt, że w układach rozcieńczonych można przyjąć prostoliniową zależność dla równowagi, możemy opuścić w równaniach podanych, poprzednio wszystkie wartości $(1-x)$, $(1-x^*)$, $(1-y)$, $(1-y^*)$. Ponadto zamiast operować ilościami składnika A , można operować ogólnie ilością rafinatu R i analogicznie zamiast C — można wprowadzić ogólną prędkość molową przepływu fazy ekstraktowej E . Stąd uzyskamy szereg równań uproszczonych, a mianowicie:

równanie bilansu całego procesu

$$R(x_1 - x_0) = E(y_1 - y_0) \quad [5-178]$$

równanie linii operacyjnej

$$y = \frac{R}{E} (x - x_0) + y_0 \quad [5-179]$$

wyrażenie dla HTU_{OR}

$$HTU_{OR} = \frac{R}{(K_R a) c_R} \quad [5-180]$$

wyrażenie dla HTU_{OE}

$$HTU_{OE} = \frac{E}{(K_E a) c_E} \quad [5-181]$$

wartość liczby jednostek przenikania masy N_{OR}

$$N_{OR} = \int \frac{1}{x - x^*} dx \quad [5-182]$$

wartość liczby jednostek przenikania masy N_{OE}

$$N_{OE} = \int \frac{1}{y - y^*} dy \quad [5-183]$$

Wyrażenia mają analogiczną postać z odpowiednimi wyrażeniami dla procesu absorpcji w układach rozcieńczonych. Również i w tym przypadku wobec prostoliniowego charakteru linii równowagi można uniknąć całkowania graficznego i wartość N_{OE} obliczać tak jak przy absorpcji, analitycznie

$$N_{OE} = \frac{y_1 - y_0}{(y - y^*)_m} \quad [5-184]$$

gdzie $(y - y^*)_m$ — średnia logarytmiczna różnic $(y_1 - y_0^*)$ i $(y_0 - y_0^*)$ na obydwu końcach ekstraktora.

Zastępując wartości y^* przez odpowiednie wartości równowagowe (mx) oraz uwzględniając równanie bilansu ogólnego, można wyprowadzić stąd wyrażenie dla N_{OR} wymagające tylko znajomości składu surówki x_0 , rozpuszczalnika wlotowego y_1 i ekstraktu odlotowego y_0

$$N_{OR} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{mE}{R} \right) \left(\frac{y_1 - mx_0}{y_0 - mx_0} \right) + \frac{mE}{R} \right]}{1 - mE/L} \quad [5-185]$$

Można też wyprowadzić analogiczne wyrażenie dla N_{OR} wymagające znajomości składu surówki x_0 , rafinatu odlotowego x_1 i rozpuszczalnika wlotowego y_1 .

LITERATURA DO ROZDZ. 5

1. *Sherwood T.K., Pigford R.*: Absorptions and Extraction — McGraw-Hill N.Y. 1952.
2. *Oliver E.D.*: Diffusional Separation Processes. J. Wiley. N.Y. 1966.
3. *Hobler T.*: Dyfuzyjny ruch masy i absorpcja. WNT. Warszawa 1962.
4. *Alders J.*: Liquid-liquid extraction. Elsevier. Amsterdam 1959.
5. *Bennett C.O., Myers J.E.*: Momentum, heat and mass transfer — McGraw-Hill. N.Y. 1962.
6. *Eckert E., Drake R.*: Heat and mass transfer — McGraw-Hill. N.Y. 1959.
7. *Norman W.S.*: Absorption. Longman. London 1961.
8. *Raczyński W.*: Zarys teorii dynamiki sorpcji. WNT. Warszawa 1966 (tłum. z ros.).
9. *Рамм В.*: Абсорпция газов. Химия. Москва 1966.
10. *Spalding D.E.*: Convective mass transfer. McGraw-Hill London 1963.
11. *Thorman K.*: Absorption. Springer Verlag. Berlin 1959.
12. *Treyball R.E.*: Liquid Extraction. McGraw-Hill N.Y. 1951.
13. *Treyball R.E.*: Mass transfer operations. McGraw-Hill. N. Y. 1956.
14. *Valentin P.H.*: Absorption in gas — liquid Spon. London 1967
15. *Ziołkowski Z.*: Ekstrakcja — PWT. Warszawa 1961.
16. *Ziołkowski Z.*: Destylacja i rektyfikacja. WNT. Warszawa 1966.

Rozdział 6

**PROCESY JEDNOCZESNEGO PRZENIKANIA
CIEPŁA I MASY**

SYMBOLE DO ROZDZ. 6

- a — powierzchnia właściwa
 c — ciepło właściwe
 i — entalpia powietrza wilgotnego
 k — współczynnik wnikania masy
 p — ciśnienie cząstkowe
 q — natężenie strumienia ciepła
 r — ciepło parowania
 s — ciepło wilgotne
 t — temperatura (t_v — termometru wilgotnego, t_r — punktu rosy)
- C — stężenie wilgoci
 D — współczynnik dyfuzji
 E — równowagowa zawartość wilgoci
 F — powierzchnia
 G — masa powietrza suchego, prędkość masowa powietrza suchego
 I — entalpia ciała stałego wilgotnego
 K — współczynnik suszarniczy
 L — natężenie przepływu cieczy
 M — masa cząsteczkowa (M_0 — gazu obojętnego), masa mieszaniny powietrza suchego
 N — molowa prędkość przepływu
 P — ciśnienie całkowite
 Q — ciepło procesu
 S — masa suchej substancji, prędkość masowa suchej substancji, entropia powietrza
 T — zawartość wilgoci w ciele stałym
 V — objętość wilgotna
 W — ilość wilgoci
 X — zawartość wilgoci w powietrzu
 α — współczynnik wnikania ciepła
 φ — wilgotność względna
 ρ — gęstość
 τ — czas
- Pr — liczba Prandtla
Sc — liczba Schmidta

6. PROCESY JEDNOCZESNEGO PRZENIKANIA CIEPŁA I MASY

6.1. Klimatyzacja powietrza

6.1.1. Wykres fazowy (t, X)

Stan powietrza wilgotnego jest definiowany trzema parametrami: ciśnieniem całkowitym, temperaturą i zawartością wilgoci. Ciśnienie przyjmujemy najczęściej $P = 735$ mm Hg. Zawartość wilgoci może być wyrażona przy pomocy stosunku ciśnienia cząstkowego p pary wodnej zawartej w tym powietrzu do prężności pary wodnej nasyconej w danej temperaturze p_s (możliwe maksimum ciśnienia cząstkowego). Stosunek ten wyrażony w procentach nazywa się wilgotnością względną powietrza

$$\varphi = \frac{p}{p_s} 100\% \quad [6-1]$$

W rachunkach bilansowych dogodniej jest operować zawartością wilgoci X w kg wilgoci przypadającej na 1 kg suchego powietrza. Ponieważ stosunek ciśnienia cząstkowego pary wodnej p do ciśnienia cząstkowego i powietrza suchego ($P-p$) jest równy stosunkowi liczby moli, a masy cząsteczkowe pary wodnej $M = 18$, powietrza $M_p = 29$, stąd łatwo wywnioskować, że

$$X = \frac{p}{P-p} \frac{M}{M_p} = \frac{p}{P-p} \frac{18}{29} \quad [6-2]$$

Stosowanie wielkości X umożliwia łatwe bilansowanie procesów z powietrzem wilgotnym. Na przykład, gdy przez układ przepływa powietrze w ilości, której odpowiada masa suchego powietrza G kg, gdy początkowa

wilgotność powietrza jest X_1 , a końcowa X_2 , wówczas ilość wilgoci, jaką powietrze suche pobrało w aparacie, wyrazi się następująco:

$$W = G(X_2 - X_1) \quad [6-3]$$

Analogiczne ułatwienie można też wprowadzić w obliczeniach cieplnych w oparciu o definicję tzw. „ciepła wilgotnego”, czyli jednostkowego s . Jest to pojemność cieplna $(1 + X)$ kg powietrza wilgotnego

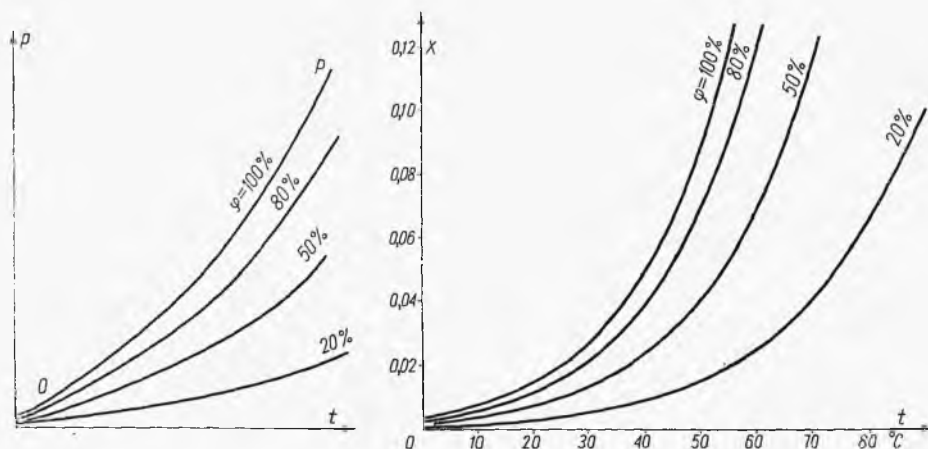
$$s = 0,24 + 0,45X \quad [6-4]$$

gdzie 0,24 i 0,45 — ciepła właściwe powietrza suchego i pary wodnej.

Stąd jeżeli początkowo powietrze o wilgotności X miało temperaturę t_1 , a na końcu procesu t_2 , ilość ciepła pobrana przez nie wyrazi się następująco:

$$q = Gs(t_2 - t_1) \quad [6-5]$$

Obliczenia bilansu materiałowego najdogodniej przedstawić na wykresie fazowym (t, X) . W oparciu o dane prężności pary nasyconej można przedstawić w układzie (p, t) linię $(\varphi = 100\%)$. Stosownie do definicji φ można też przedstawić linie dla innych nasyczeń (rys. 6-1). Stąd też dalej, w oparciu o definicję x [6-2], dla danego ciśnienia całkowitego P można



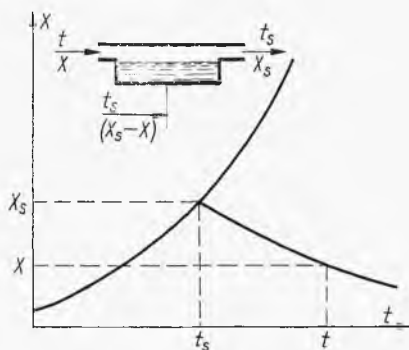
Rys. 6-1. Krzywe stałej wilgotności względnej

przedstawić przebieg linii $\varphi = \text{const}$ w zależności od temperatury w układzie (t, X) . Każda linia $\varphi = \text{const}$ dąży asymptotycznie do określonej temperatury (np. przy $P = 760 \text{ mm Hg}$, $\varphi = 100\%$ dąży do 100°C). W zasadzie linie φ są ekstrapolowane w zakresie $t > 100^\circ\text{C}$, gdyż wówczas prężność pary nasyconej p_s — występująca w definicji φ — jest większa od P . Ekstrapolowane wartości φ są przydatne jednak do obliczeń.

Weźmy pod uwagę przepływ powietrza nad cieczą w naczyniu (rys. 6-2). Powietrze wlotowe o parametrach t, X ($P = \text{const}$) nasycą się podczas przepływu i opuszcza aparat w stanie ($\varphi = 100\%$), t_s, X_s , będąc całkowicie nasycone. Proces taki jest adiabatyczny, a więc parowanie wody nasycającej powietrze odbywa się kosztem zawartości ciepłej powietrza. Aby pokryć zużycie wody, doprowadza się ją w ilości $(X_s - X)$ na 1 kg przepływającego suchego powietrza. Temperatura wody doprowadzonej jest równa temperaturze powietrza nasyconego odlotowego t_s .

Można ułożyć bilans entalpowy procesu (na 1 kg przepływającego powietrza suchego). Entalpię najdogodniej liczyć względem temperatury t_s

Rys. 6-2. Adiabata nawilżania powietrza



i wilgoci w stanie ciekłym w tej temperaturze. Entalpia powietrza wlotowego wyrazi się wtedy następująco:

$$i = s(t - t_s) + Xr_s \quad [6-6]$$

gdzie s — ciepło wilgotne powietrza o wilgotności X , a r_s — ciepło parowania tej wilgoci w temperaturze odniesienia t_s . Entalpia wody doprowadzonej jest równa zero stosownie do definicji jej stanu odniesienia. Entalpia powietrza odlotowego wynosi analogicznie

$$i_s = X_s r_s \quad [6-7]$$

gdyż ma ono temperaturę stanu odniesienia, a więc trzeba tylko uwzględnić ciepło parowania zawartej w nim wilgoci.

Porównując te pozycje, otrzymamy równanie adiabaty

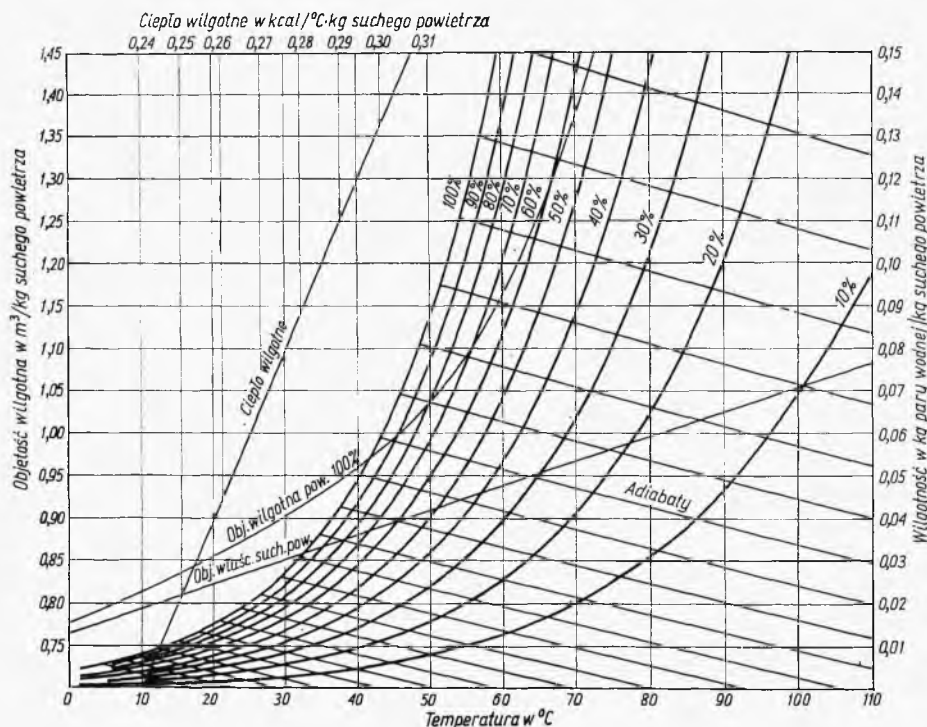
$$\frac{X - X_s}{t - t_s} = - \frac{s}{r_s} \quad [6-8]$$

Podaje ono zależność między parametrami t, X podczas adiabatycznego nasycenia się powietrza, gdy stan końcowy będzie (t_s, X_s) . Jak przedstawiono na rys. 6-2, równaniu temu odpowiada linia o nachyleniu ujemnym i niemal prosta wobec niewielkiej zmienności s . Obierając inne wartości (t_s, X_s) na linii powietrza nasyconego ($\varphi = 100\%$), otrzymamy siatkę ta-

kich adiabat, jak to przedstawiono na rys. 6-3. Nachylenie tych linii stopniowo zwiększa się przy wzroście t_s , stosownie do równania adiłaty, gdyż ciepło parowania r_s maleje ze wzrostem temperatury.

Na wykresie takim dla wygody obliczeń podane są też wartości ciepła wilgotnego s w zależności od X . Skala X bywa też podawana po prawej stronie wykresu.

W celu ułatwienia obliczeń przepływu powietrza wilgotnego stosuje się pojęcie objętości wilgotnej V_s , czyli objętości zajmowanej przez $(1 + X)$



Rys. 6-3. Wykres fazowy t, X

kg powietrza wilgotnego zawierającego 1 kg absolutnie suchego powietrza. W przypadku szczególnym $X = 0$, objętość tę V_0 można określić z praw gazowych, przyjmując że 1 kmol powietrza (29 kg) zajmuje objętość 22,4 m³ w warunkach normalnych ($t = 273^\circ\text{K}$, $P = 760$ mm Hg). Stąd obliczamy tę objętość V_0 dla dowolnej temperatury t

$$V_0 = \frac{22,4}{29} \frac{(t+273)}{273} \text{ m}^3/\text{kg powietrza suchego} \quad [6-9]$$

Równaniu temu odpowiada linia prosta na wykresie t, X (rys. 6-3) wraz z odpowiednią skalą.

W przypadku powietrza nasyconego o parametrach (t, X_s) liczba moli będzie sumą $(1/29 + X_s/18)$. Stąd analogicznie objętość wilgotna tej ilości $(1 + X_s)$ powietrza wyniesie

$$V_s = 22,4 \left(\frac{1}{29} + \frac{x_s}{18} \right) \frac{(273+t)}{273} \text{ m}^3/\text{kg} \text{ powietrza suchego} \quad [6-10]$$

Na wykresie podany jest przebieg tej linii w zależności od temperatury. Lini dla $0 < X < X_s$ (w danej temperaturze) nie podano na wykresie ze względów graficznych. Łatwo jednak obliczyć objętość wilgotną powietrza V w stanie (t, X) , znajdując dla tej temperatury wartość V_0 i V_s , a następnie stosownie do ostatniego równania można interpolować liniowo wartości V

$$\frac{V - V_0}{V_s - V_0} = \frac{X}{X_s} \quad [6-11]$$

gdzie X_s odpowiada współrzędnej linii $\varphi = 100\%$ w aktualnej temperaturze t_s .

Podczas adiabatycznego nasycenia, jak wskazuje przebieg adiabaty na wykresie (t, X) , rośnie zawartość lekkiej pary wodnej, ale maleje jej temperatura, a więc występują skutki przeciwdziałające na zmianę gęstości.

Uwzględniając wyrażenie na objętość wilgotną $(1 + X)$ kg powietrza wilgotnego, znajdziemy gęstość

$$\rho = \frac{1 + X}{V} = \frac{273(1 + X)}{22,4 \left(\frac{1}{29} + \frac{X}{18} \right) (t + 273)} \quad [6-12]$$

Ale zależność między parametrami t i X w tym procesie określa równanie adiabaty [6-8]. Eliminując dzięki temu t mamy

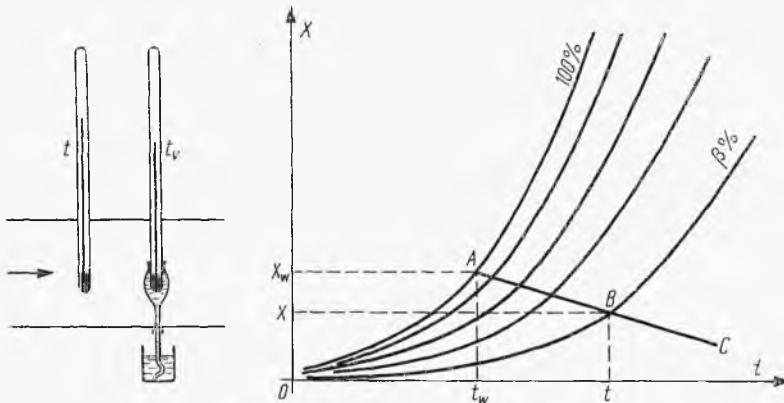
$$\rho = \frac{273(1 + X)}{22,4 \left(\frac{1}{24} + \frac{X}{18} \right) \left[(X_s - X) \frac{r_s}{s} + (t_s + 273) \right]} \quad [6-13]$$

Można obliczyć pochodną tego równania $(d\rho/dX)$ i stwierdzić, że w zakresie aż do bardzo wysokich temperatur ($t = 900^\circ\text{C}$), a więc w całym aktualnym zakresie spotykanym w technice suszarniczej, pochodna ta jest dodatnia. Oznacza to, że gęstość ρ powietrza rośnie podczas adiabatycznego nasycenia; fakt ten ma duże znaczenie dla konstrukcji suszarni.

6.1.2. Zasady psychrometrii

Pomiar wilgotności powietrza polega na mierzeniu jego temperatury w przepływającym strumieniu za pomocą dwóch termometrów. Jeden z nich suchy — zwykły, a drugi wilgotny — którego kulka jest owinięta

wilgotnym knotem (rys. 6-4). Temperatura wskazywana przez termometr wilgotny t_w jest niższa od temperatury strumienia t wskazanego przez termometr suchy. Obniżenie temperatury ($t - t_w$) jest wynikiem równowagi



Rys. 6-4. Zasada psychrometrii

dynamicznej między parowaniem wilgoci z knota i pobieraniem ciepła ze strumienia przez konwekcję na to parowanie.

Stosownie do podstawowego równania konwekcji masy z jednostki powierzchni knota paruje wilgoć ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)

$$N = k_g(p_w - p) \quad [6-14]$$

gdzie k — współczynnik wnikania masy, p_w — prężność pary nasyconej nad powierzchnią knota, a więc odpowiadającą temperaturze t_w , a p — ciśnienie cząstkowe pary w strumieniu. Uwzględniając związek między zawartością wilgoci X i ciśnieniem cząstkowym p [6-2], otrzymamy

$$p = \frac{p_s M_B}{M} X \quad [6-15]$$

gdzie M i M_B — masy molowe wody i powietrza, zaś p_B ciśnienie cząstkowe powietrza suchego. Stąd wynika prędkość parowania w kg ($W = MW$)

$$W = (k_g p_B M_B) (X_w - X) = k' (X_w - X) \quad [6-16]$$

gdzie k' — zmodyfikowany współczynnik wnikania masy (w jednostkach X)

$$k' = k_g p_B M_B \quad [6-17]$$

Jest on stały dla niezbyt dużych zawartości wilgoci ($p_B \approx P$), a więc niemal nie zmienia się z odległością od powierzchni parowania.

Ciepło zużyte na to odparowanie można stąd wyrazić następująco

$$\frac{q}{F} = k' (X_w - X) r_w \quad [6-18]$$

gdzie r_w — ciepło parowania w temperaturze t_w . Jednak skutek różnicy

temperatur $(t - t_w)$ knot termometru pobiera od strumienia przez konwekcję ciepło równe

$$\frac{q}{F} = \alpha(t_w - t) \quad [6-19]$$

gdzie α — współczynnik wnikania ciepła. Wobec ustalonej temperatury t_w obydwie strumienie ciepła są równe, tj. ciepło pobrane przez konwekcję jest w całości zużyte na odparowanie, stąd wynika

$$\frac{q}{F} = k'(X_w - X) r_w = \alpha(t - t_w) \quad [6-20]$$

Stąd też otrzymujemy

$$\frac{X_w - X}{t - t_w} = \frac{\alpha}{r_w k'} \quad [6-21]$$

Znajomość współczynników α i k' pozwala zasadniczo za pomocą tego równania określić wilgotność strumienia X z odczytów psychrometru t i t_w .

Z analogii między ruchem ciepła i masy wynika tu jednak pewne ułatwienie. Znany z teorii przenikania masy moduł masowy j_D można przedstawić następująco:

$$j_D \equiv \frac{k_g p_B M_B}{G} Sc^{2/3} = \frac{k'}{G} Sc^{2/3} \quad [6-22]$$

Analogicznie jest przedstawiany moduł cieplny

$$j_H \equiv \frac{\alpha}{cG} Pr^{2/3} \quad [6-23]$$

gdzie c — ciepło właściwe fazy gazowej. Stosownie do teorii analogii konwekcji ciepła i konwekcji masy, według tzw. analogii empirycznej, można przyjąć równość obu tych modułów, czyli $j_D = j_H$. Stąd wynika następujący stosunek współczynników konwekcji ciepła i masy:

$$\frac{\alpha}{k'} = c \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad [6-24]$$

a więc równania psychrometryczne otrzymują następującą postać:

$$\frac{X_w - X}{t - t_w} = \frac{c}{r_s} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad [6-25]$$

Przy pomocy tego równania można interpretować wskazania psychrometru w dowolnym układzie (np. benzen-gaz świetlny). Konieczne jest tylko określenie stosunku (Sc/Pr) dla takiego układu.

W przypadku szczególnym układu powietrze-para wodna można wprowadzić dalsze uproszczenia. Dla tego układu stosunek $(Sc/Pr)^{2/3}$ jest

bliski jedności. Niewielka różnica może być skompensowana zastąpieniem ciepła właściwego c przez ciepło wilgotne powietrza s , otrzymując

$$\frac{\alpha}{k'} = s \quad [6-26]$$

Zależność ta sprowadza równanie psychrometryczne [6-25] dla układu (powietrze-woda) do postaci

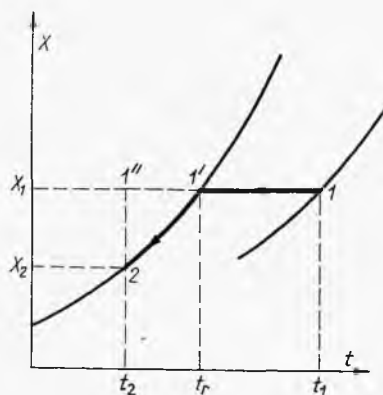
$$\frac{X - X_w}{t - t_w} = - \frac{s}{r_w} \quad [6-27]$$

Postać ta jest identyczna z równaniem adiabaty [6-8] i umożliwia stosowanie wykresu adiabaty do interpretacji wskazań psychrometru według zasady podanej na rys. 6-4. Znajomość temperatury termometru wilgotnego t_w pozwala ustalić punkt A na linii nasycenia ($\varphi = 100\%$) o współrzędnych (t_w, X_w) . Punkt B leży na adiabatce przechodzącej przez punkt A . Znając temperaturę t (termometr suchy), odczytujemy z wykresu drugą współrzędną X — punkt B , czyli wilgotność strumienia gazowego.

Prędkość przepływu powietrza przez psychometr nie może być za mała (minimum ok. 4 m/s), gdyż wskutek wzrostu udziału promieniowania i zmian hydrodynamicznych analogia między ruchem ciepła i masy nie jest wtedy w pełni aktualna.

6.1.3. Przeponowe chłodzenie powietrza wilgotnego

Weźmy pod uwagę przepływ powietrza wilgotnego przez rurę chłodzoną z zewnątrz. W przypadku gdy temperatura ścianki jest tak regulowana, że tylko bardzo nieznacznie (różniczkowo) jest niższa od temperatury



Rys. 6-5. Odwracalne chłodzenie powietrza

strumienia gazu, proces można uważać za odwracalny. Temperatura powietrza zmienia się początkowo według stanu $(1, 1')$ bez zmiany wilgotności (rys. 6-5). W punkcie $1'$ jest to stan nasycenia, po przekroczeniu którego pojawia się rosa (kondensacja). Stąd temperatura odpowiadająca temu sta-

nowi tzw. temperatura punktu rosy t_r . Dalsze chłodzenie przebiega po linii $(1', 2)$. Ma więc miejsce zarówno kondensacja, jak też i obniżenie temperatury. Ilość kondensatu wyniesie stąd

$$W = G(X_1 - X_2) \quad [6-28]$$

Ciepło oddane można obliczyć najlepiej na drodze przemian fikcyjnych $(1, 1'')$, gdyż proces rzeczywisty $(1', 2)$ jest złożony ze względu na jednoczesną zmianę wilgotności i temperatury. Przemianie fikcyjnej $(1, 1'')$ odpowiada ten sam efekt cieplny jak w przemianie rzeczywistej $(1, 1', 2)$, gdyż proces jest izobaryczny, a więc efekt cieplny jest równy zmianie entalpii. Entalpia zaś zależy tylko od stanu początkowego i końcowego przemiany.

Ciepło oddane przez powietrze w przemianie $(1, 1'')$ wynosi

$$q_1 = s_1(t_1 - t_2)G \quad [6-29]$$

bo zawartość wilgoci nie ulega zmianie. W części drugiej $(1'', 2)$ temperatura nie ulega zmianie, a maleje wilgotność, czemu towarzyszy oddawanie ciepła kondensacji

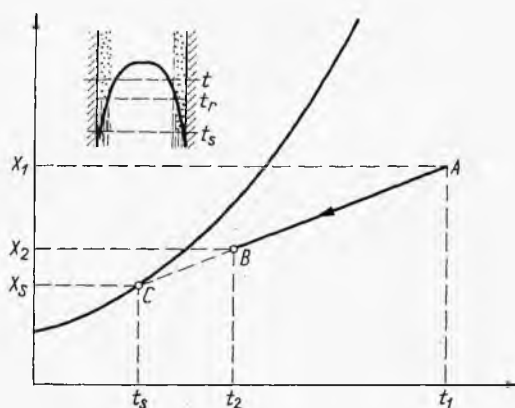
$$q_2 = r_2(X_1 - X_2)G \quad [6-30]$$

Suma pozycji q_1 i q_2 daje całkowite ciepło oddane podczas tego odwracalnego chłodzenia powietrza wilgotnego z towarzyszącą mu częściową kondensacją wilgoci

$$q = G[s_1(t_1 - t_2) + r_2(X_1 - X_2)] \quad [6-31]$$

Omówiony proces miał charakter termodynamicznie odwracalny. Można jednak prowadzić chłodzenie przeponowe w sposób nieodwracalny. Proces taki zachodzi wówczas, gdy ścianka rury mieć będzie cały czas stałą

Rys. 6-6. Nieodwracalne chłodzenie powietrza



odpowiednio niską temperaturę t_s . W tym przypadku proces przebiegnie od razu przy skończonej i znacznej różnicy temperatur między strumieniem i ścianką, a więc w warunkach nieodwracalności. Wówczas musi mieć miejsce gradient temperatury w strumieniu gazu (rys. 6-6). Stąd temperatura

powietrza w pobliżu ścianki może spaść poniżej punktu rosy t_r . Pociągnięto za sobą kondensację wilgoci na ściance, mimo że przeciętna temperatura strumienia może być znacznie wyższa od punktu rosy.

Strumień oddaje do ścianki ciepło przez konwekcję wskutek gradientu temperatury oraz ciepło kondensacji części wilgoci.

Ciepło oddane przez konwekcję dla różniczkowego odcinka rury o powierzchni dF wyraża się równaniem

$$-Gs dt = \alpha(t - t_s) dF \quad [6-32]$$

Ilość kondensującej się wilgoci określa prawo przenikania masy

$$-G dX = k'(X - X_s) dF \quad [6-33]$$

Dzieląc przez siebie te równania i uwzględniając, że dla układu powietrze-para wodna stosunek (α/k') jest równy s , otrzymamy równanie różniczkowe tej przemiany w układzie (X, t)

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X - X_s}{t - t_s} \quad [6-34]$$

Ponieważ $t_s = \text{const}$, równanie to można scałkować, otrzymując

$$\frac{X_1 - X_s}{t_1 - t_s} = \frac{X_1 - X}{t_1 - t} \quad [6-35]$$

Równanie to wskazuje, że zależność między wilgotnością powietrza X i jego temperaturą podczas nieodwracalnego przeponowego chłodzenia jest prostoliniowa. Odpowiada jej linia ABC (rys. 6-6) przechodząca przez punkt $A(t_1, X_1)$ oraz punkt $C(X_s, t_s)$. Punkt B oznacza koniec procesu o stanie (X_2, t_2) . Widoczne jest, że w tym procesie droga przemiany jest zupełnie inna niż podczas chłodzenia odwracalnego.

Jeżeli znamy końcową temperaturę wymaganą t_2 , wówczas ze znajomości stanu początkowego (t_1, X_1) oraz temperatury ścianki t_s wynika stabilizacja punktów A i C , a stąd również współrzędna X_2 — wilgotność gazu odlotowego. Znając parametry (t_1, X_1) oraz (t_2, X_2) , można obliczyć entalpię powietrza wlotowego i_1 oraz odlotowego i_2 , a stąd określić ciepło oddane przez powietrze w tym izobarycznym procesie

$$q = G(i_1 - i_2) \quad [6-36]$$

Jeżeli znana jest wielkość powierzchni chłodzącej, np. długość i średnica rury, powstaje problem obliczenia stanu powietrza opuszczającego układ. Pełne ciepło oddane przez powietrze na różniczkowym odcinku rury dF wyraża się następująco:

$$dq = \alpha(t - t_s) dF + k'r(X - X_s) dF \quad [6-37]$$

ale ciepło jest w tym izobarycznym procesie równe zmianie entalpii $(-G di)$. Uwzględniając, że $\alpha = k's$ oraz fakt, że entalpia powietrza wilgot-

nego (względem stanu: $t = 0^\circ\text{C}$, woda ciekła) może być określone następująco:

$$i = st + rX \quad [6-38]$$

$$i_s = st_s + rX_s \quad [6-39]$$

Otrzymamy stąd równanie

$$-G di = k'(i - i_s) dF \quad [6-40]$$

Ponieważ $i_s = \text{const}$, równanie to można scałkować

$$\ln \frac{i_1 - i_s}{i_2 - i_s} = \frac{k'}{G} F \quad [6-41]$$

Stąd można określić i_2 . Rozwiązując następnie układ równań

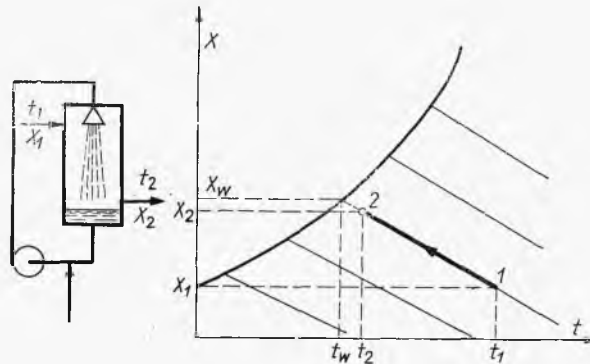
$$i_2 = s_2 t_2 + X_2 r_2 \quad [6-42]$$

$$\frac{X_1 - X_2}{t_1 - t_2} = \frac{X_1 - X_s}{t_1 - t_s} \quad [6-43]$$

znajdziemy stąd zarówno X_2 jak t_2 , czyli parametry powietrza odlotowego.

6.1.4. Nawilżanie powietrza z recyrkulacją

W celu nawilżenia powietrze przepływa przez komorę natryskową (rys. 6-7). Ilość natryskiwanej wody jest znacznie większa od potrzebnej do właściwego nawilżania. Jest to spowodowane względami kinetycznymi, tj. koniecznością wytwarzania dużej powierzchni międzyfazowej. Nadmiar



Rys. 6-7. Nawilżanie powietrza z recyrkulacją

wody jest zawracany pompą (wraz z wodą dodawaną). Można zatem przyjąć, że woda styka się stale z powietrzem w warunkach adiabatycznych. A więc osiągnąć ona musi temperaturę termometru wilgotnego t_w , którą łatwo odczytać z położenia adiabaty przechodzącej przez punkt odpowia-

dający powietrzu wlotowemu (X_1, t_1). Woda dodawana stanowi małą porcję w porównaniu z recyrkulowaną, a więc nie powoduje zakłóceń. Proces nawilżania jest adiabatyczny, a więc stan końcowy X_2, t_2 jest przedstawiony punktem leżącym na tej samej adiabacie (rys. 6-7).

Położenie punktu X_2, t_2 może być określone na zasadzie procesu przenikania ciepła lub masy. Ilość ciepła oddana od powietrza do wody i zużyta na odparowanie jej części na różniczkowym odcinku komory dV wynosi

$$dq = -G_s dt = (\alpha a) (t - t_w) dV \quad [6-44]$$

gdzie (α, a) — objętościowy współczynnik konwekcji. Ponieważ jest $t_w = \text{const}$, równanie to można scałkować, otrzymując

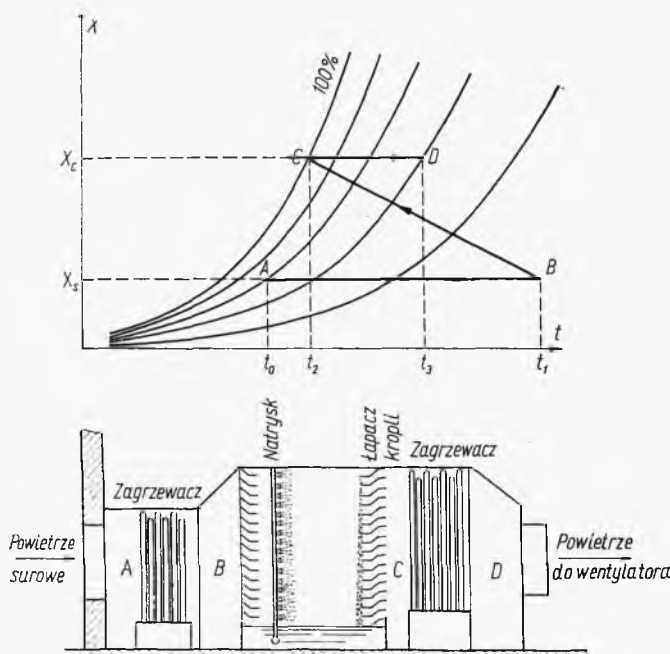
$$\ln \left(\frac{t_1 - t_s}{t_2 - t_s} \right) = \left(\frac{\alpha a}{G_s} \right) V \quad [6-45]$$

Analogiczny wniosek można też wyprowadzić z równania przenikania masy

$$G dX = (k' a) (X_w - X) dV \quad [6-46]$$

$$\ln \left(\frac{X_w - X_1}{X_w - X_2} \right) = \left(\frac{k' a}{G} \right) V \quad [6-47]$$

Równania te umożliwiają obliczenie parametrów wylotowych t_2 lub X_2 dla komory o danej objętości, w warunkach pracy określonych współczynnikami kinetycznym (αa) lub $(k' a)$. Dla określonego natomiast stanu koń-



Rys. 6-8. Klimatyzacja powietrza

cowego (X_2, t_2). Z przebiegu adiabaty danego procesu można obliczyć objętość komory.

Niekiedy wobec braku danych ($k'a$), (αa) buduje się komorę z zapasem, a wtedy nawilżenie zachodzi praktycznie do stanu nasycenia (t_w, X_w).

Potrzeba np. wytworzyć z powietrza o stanie A powietrze o stanie D (rys. 6-8). W tym przypadku łatwo stwierdzić (wychodząc ze stanu D), że cel osiągnie się, stosując podgrzewacz dla powietrza surowego do temperatury t_1 , następnie dużą komorę nawilżającą praktycznie do stanu nasycenia C , któremu odpowiada zawartość wilgoci X_C wymagana w stanie końcowym. Wreszcie dochodzi zagrzanie do temperatury końcowej t_3 . Znając z wykresu temperatury t_1 i t_2 , można znaleźć ilości ciepła, jakie trzeba dostarczyć w zagrzewaczach

$$q_1 = Gs_A(t_1 - t_c) \quad [6-48]$$

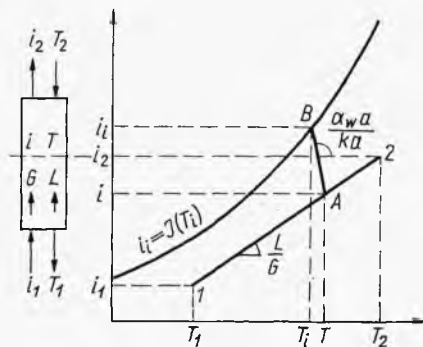
$$q_2 = Gs_D(t_3 - t_2) \quad [6-49]$$

Komora musi mieć jednak odpowiedni zapas objętości, aby można było przyjąć, że zajdzie w niej pełne nawilżenie powietrza.

6.1.5. Przeciwnapływowe nawilżanie powietrza

Proces ten jest prowadzony w kolumnie natryskowej lub wypełnionej. Woda spływa w ilości L (na jednostkę czasu i przekroju poprzecznego), przy czym ilość ta jest tak duża, że ubytek jej przez odparowanie jest

Rys. 6-9. Przeciwnapływowe nawilżanie powietrza



nieznaczny ($L = \text{const}$). Przepływ powietrza w górę mierzy się prędkością masową powietrza suchego G (rys. 6-9).

Powietrze wlotowe ma parametry t_1, X_1 , skąd można określić jego entalpię

$$i_1 = s_1 t_1 + r X_1 \quad [6-50]$$

Entalpia powietrza odlotowego wynosi i_2 . Entalpia wody (na 1 kg) jest równa wprost jej temperaturze na wlocie T_2 a na wylocie T_1 . Stąd można ułożyć bilans entalpii dla całego aparatu

$$L T_2 + G i_1 = L T_1 + G i_2 \quad [6-51]$$

lub też dla jego części

$$LT + Gi_1 = LT_1 + Gi \quad [6-52]$$

Stąd otrzymamy zależność między entalpią powietrza i oraz entalpią wody T w dowolnym przekroju (poziomym) aparatu

$$L = \frac{L}{G} (T - T_1) + i_1 \quad [6-53]$$

Jest to zatem równanie linii operacyjnej w układzie (T, i) . Odpowiada mu linia prosta w układzie (T, i) o nachyleniu L/G .

Na powierzchni międzyfazowej istnieje stan równowagi, czyli powietrze jest nasycone i ma temperaturę $t_1 = T_1$, gdzie T_1 — temperatura powierzchni wody. Łatwo można obliczyć entalpię powietrza o temperaturze T_1 i nasyconego wilgocią w ilości X_1 (gdzie X_1 — odczytuje się z linii nasycenia $\varphi = 100\%$ na wykresie t, X)

$$i_1 = s_1 t_1 + r X_1 \quad [6-54]$$

Wartości i jako funkcji T_1 — dają rodzaj krzywej równowagi na wykresie (T, i) .

Zauważmy teraz, że ilość ciepła oddawanego przez konwekcję (np. od gorącej wody do zimniejszego powietrza) na różniczkowej wysokości wieży dh wynosi

$$Gs dt = (\alpha a) (t_1 - t) dh \quad [6-55]$$

Ilość wody parującej do powietrza wynosi zaś

$$G dX = (k'a) (X_1 - X) dh \quad [6-56]$$

Mnożąc ostatnie równanie przez ciepło parowania r , otrzymamy ilość ciepła utajonego oddanego przez wodę. Suma takich równań przy uwzględnieniu definicji entalpii powietrza oraz zależności $(\alpha = k's)$ daje równanie entalpowe

$$G di = (k'a) (i_1 - i) dh \quad [6-57]$$

Całkując to równanie otrzymamy wysokość wieży przeciwprądowej

$$h = \frac{G}{(k'a)} \int_{i_1}^{i_2} \frac{di}{i_1 - i} = HTU_{gi} N_{gi} \quad [6-58]$$

Metoda ta jest więc analogiczna do metody obliczania procesów dyfuzyjnych przeciwprądowych.

Obliczenie całki N_{gi} jest również analogiczne. Główny opór przenikania masy występuje tu po stronie powietrza. Jednakże znając współczynnik cieplny po stronie wody $(\alpha_w a)$, można określić równaniem konwekcji ilość ciepła dq oddaną przez wodę, a pobraną przez powietrze ($G di$)

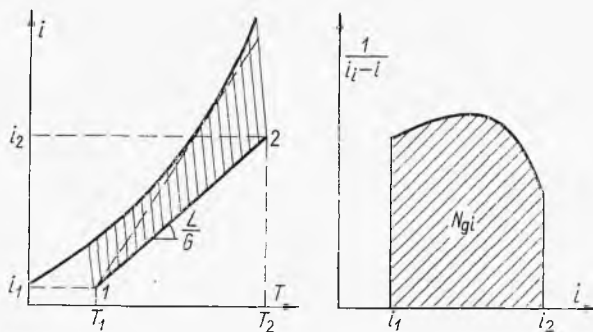
$$G di = (\alpha_w a) (T - T_1) dh \quad [6-59]$$

gdzie T_i — temperatura wody na powierzchni międzyfazowej. Dzieliąc stronami równania [6-57] oraz [6-59], otrzymamy zależność

$$\frac{i - i_i}{T - T_i} = \frac{\alpha_w a}{k'a} \quad [6-60]$$

Prowadząc między linią równowagi (i_i, T_i) i linią operacyjną (i, T) odcinki AB o nachyleniu równym prawej stronie równania, możemy odczytać parametry i_i dla danej wartości i na linii operacyjnej (rys. 6-9). Rzut odcinka AB na oś i daje wartość $i_i - i$ występującą w mianowniku całki N_g .

Prowadząc szereg takich odcinków, możemy określić z rzutów ich na oś i wartość $i_i - i$ w granicach i_1, i_2 , a następnie obliczyć ich odwrotność



Rys. 6-10. Obliczenia kolumny przeciwprądowej

$1/(i_i - i)$ i przedstawić je w postaci zależności od i linii operacyjnej (rys. 6-10). Pole pod krzywą przedstawiającą tę zależność to całka N_{g_i} .

Odcinki między liniami operacyjną i równowagi, odpowiadające różnicom $i_i - i$, mają niewielkie odchylenie od pionu, ponieważ główny opór przenikania masy występuje po stronie powietrza. Jeżeli nie znamy współczynnika ($\alpha_w a$), różnice potencjału $i_i - i$ można obliczać w przybliżeniu wprost jako pionowe odległości między liniami operacyjnymi i równowagi.

Z poprzednich rozważań znamy zmiany entalpii powietrza, ale określona wartość i_2 nie wyjaśnia, jaka jest temperatura t_2 powietrza opuszczającego aparat, gdyż entalpia jest funkcją t oraz X .

Dla różniczkowej wysokości aktualne są dwa podawane wcześniej równania entalpowe i konwekcji ciepła [6-57] i [6-55]

$$G di = (k'a) (i_i - i) dh \quad [6-61]$$

$$Gs dt = (k'a) s(t_i - t) dh \quad [6-62]$$

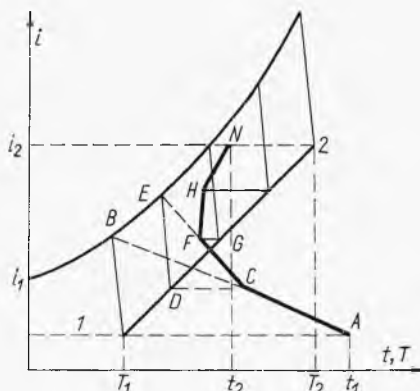
gdź współczynnik konwekcji α w równaniu [6-55] może być zastąpiony przez iloczyn $k's$. Dzieliąc te równania stronami otrzymamy

$$\frac{dt}{di} = \frac{t_i - t}{i_i - i} \quad [6-63]$$

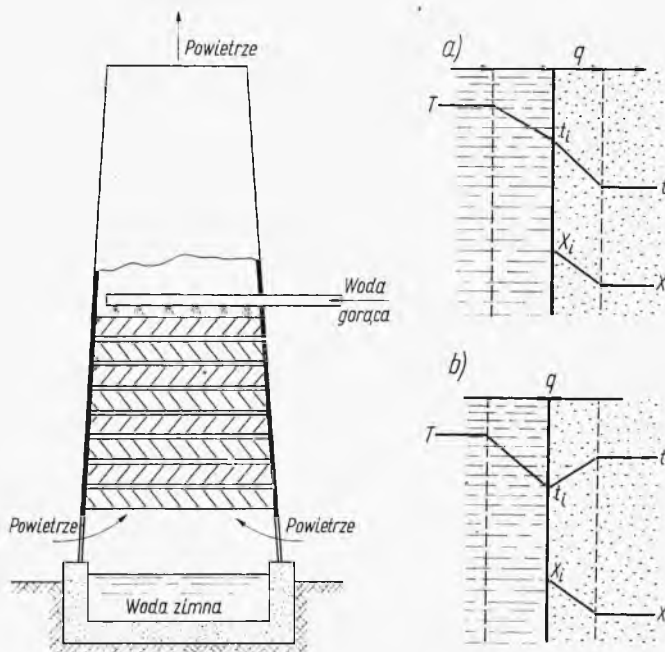
Metoda ta jest przybliżona, gdyż zastępuje różniczki przyrostami skończonymi. Im mniejsze są wybierane odcinki Δi , tym jest ona dokładniejsza.

Szczególnym przypadkiem tego procesu jest chłodzenie wody gorącej w dużej skali, polegające na przeciwwrędnym chłodzeniu strumieniem po-

Rys. 6-12. Określanie stanów powietrza



wietrza. Chłodzenie polega wtedy na samoodparowaniu (oddawaniu dużego ciepła parowania) i na chłodzeniu konwekcyjnym. Chłodzenie wody może się odbywać na zasadzie ciągu kominowego (rys. 6-13) (pusta część wieży ma działanie komina) lub też przez nadmuch sztucznym powietrzem. W górnej części wieży temperatura wody jest wyższa od tempera-



Rys. 6-13. Chłodzenie gorącej wody

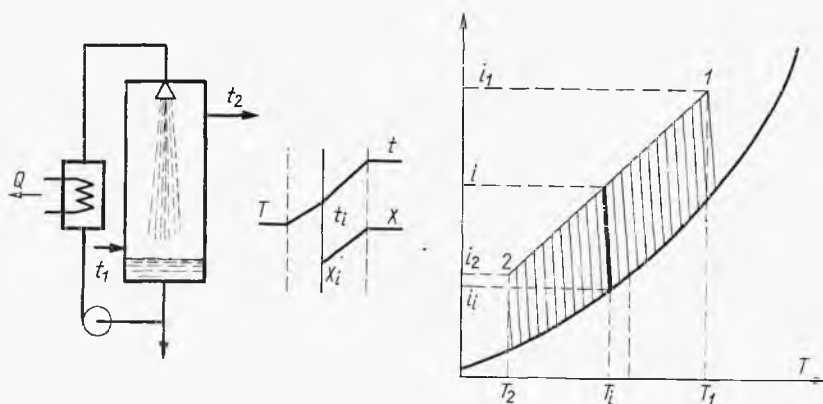
tury powietrza. Temperatura wody w miarę jej opadania dąży do osiągnięcia temperatury termometru wilgotnego powietrza wlotowego, więc przy wysokiej wieży może spaść poniżej temperatury powietrza wlotowego (termometru suchego). Schemat temperaturowy (rys. 6-13) wskazuje, że ciepło konwekcyjne może być odbierane przez powietrze w górnej części wieży lub oddawane w części dolnej. Ruch masy jest natomiast jednokierunkowy z powierzchni wody do powietrza.

W zasadzie zatem wieża jest urządzeniem nawilżającym powietrze, stąd sposób obliczania jej wysokości jest taki sam jak podano poprzednio.

6.1.6. Suszenie powietrza

Powietrze, jak wiemy, można osuszać chłodzeniem przeponowym. Sposób ten jest jednak niedogodny, ponieważ niskie współczynniki cieplne dla powietrza warunkują dużą, nieekonomiczną powierzchnię chłodzącą.

Lepszy jest sposób bezpośredniego zetknięcia powietrza z deszczem zimnej wody o temperaturze niższej od temperatury punktu rosy. Użycie nadmiaru wody umożliwi rozwinięcie powierzchni międzyfazowej i uży-



Rys. 6-14. Suszenie powietrza

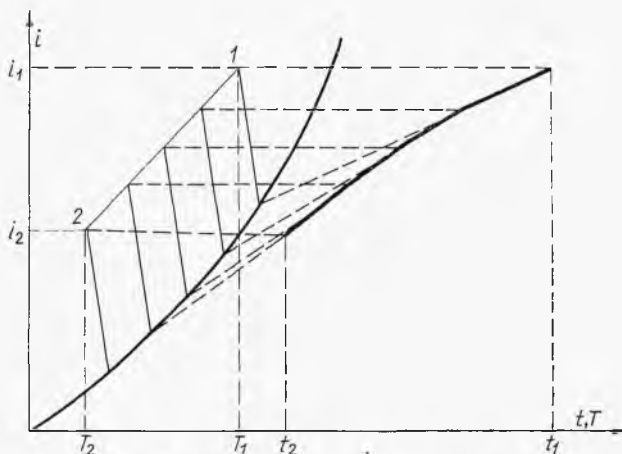
skanie dużej intensywności procesu. Woda zebrana od dołu jest zawracana i dochładzana w celu odebrania ciepła kondensacji. Część tej wody (kondensat) odprowadza się (rys. 6-14). W układzie tym ciepło przenika od powietrza do strumienia wody; w tym samym kierunku zachodzi też ruch masy.

Wobec tego ponieważ $t_2 < t_1$, $X_2 < X_1$, stąd wniosek, że musi być $i_2 < i_1$, a więc entalpia strumienia powietrza jest wyższa od entalpii powietrza na powierzchni międzyfazowej. Stąd też linia operacyjna musi leżeć ponad linią równowagi (rys. 6-14).

Obliczenie wysokości wieży suszącej jest analogiczne, a więc oparte na równaniu [6-58], przy czym różnice $i_i - i$ odczytane są z wykresu typu przedstawionego na rys. 6-14, a następnie $N_{g,i}$ są określone graficznie.

Metoda obliczenia temperatur powietrza jest też analogiczna. W związku jednak z innym położeniem linii operacyjnej przebieg linii temperatury powietrza jest jednokierunkowy (rys. 6-15).

W praktyce zamiast zimnej wody stosuje się roztwory wodne (np. LiCl, CaCl₂, NaOH, KOH, glikol). Roztwory te mogą mieć temperaturę niższą od 0°C (obniżenie temperatury zamarzania). Wykazują one również



Rys. 6-15. Stany suszonego powietrza

obniżenie prężności pary, a więc obniżenie linii równowagi (w porównaniu z wodą). Oznacza to zwiększenie różnic potencjałów $i_i - i$, co daje obniżenie wysokości wieży, albo też umożliwia operowanie niezbyt zimnym roztworem (przesunięcie linii operacyjnej). Niekiedy roztwór nie musi być w ogóle chłodzony.

Im większe stężenie molowe roztworu, tym większy efekt obniżenia prężności pary, a stąd polepszenie własności. Z tego powodu najkorzystniejsze są roztwory soli o małej masie cząstkowej.

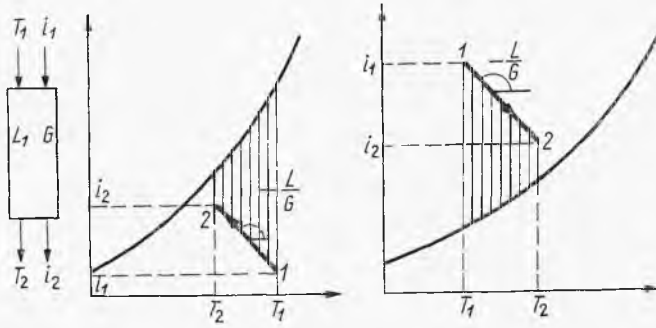
6.1.7. Współprądowy proces nawilżania lub suszenia powietrza

W przypadku współprądowego procesu nawilżania lub suszenia powietrza, co może być uwarunkowane specjalnymi względami, bilans odcinka aparatu (rys. 6-16) przedstawia się równaniem

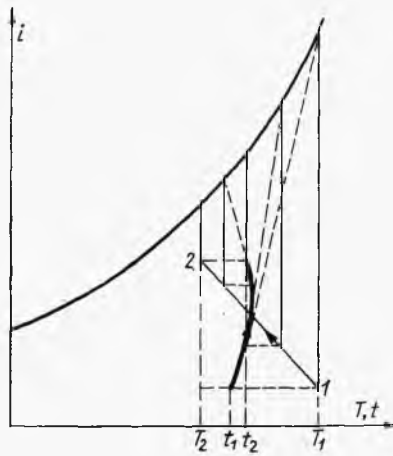
$$LT_i + Gi_1 = LT + Gi \quad [6-65]$$

Stąd otrzymamy równanie linii operacyjnej

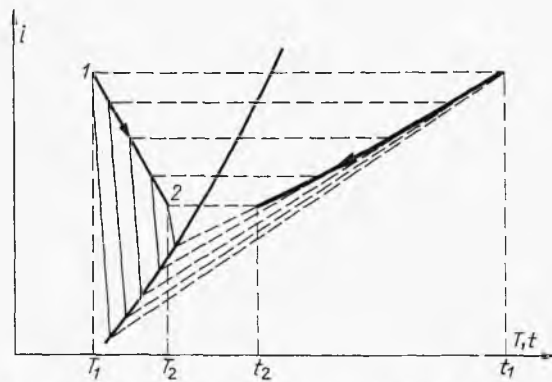
$$i = -\frac{L}{G}(T - T_1) + i_1 \quad [6-66]$$



Rys. 6-16. Proces współprądowy



Rys. 6-17. Stany powietrza nawilżonego współprądowo



Rys. 6-18. Stany powietrza suszonego współprądowo

Odpowiada mu linia prosta w układzie (T, i) o ujemnym nachyleniu $(-L/G)$. W przypadku nawilżania linia ta znajduje się pod linią równowagi, a przy suszeniu powietrza — nad tą linią (rys. 6-16).

Odcinki między linią operacyjną i linią równowagi o nachyleniu zależnym według równania [6-60] od stosunku $(x_w a)/k'a$ określają różnice potencjałów (rzuty na oś i).

Obliczenie wysokości wieży opiera się tu również na równaniu [6-60]. Wartość całki N_{g_i} oblicza się też graficznie w oparciu o odczytane z wykresu wartości $i_i - i$.

Zmiany temperatur powietrza oblicza się też graficznie według poznanego sposobu. Wykres dla nawilżania powietrza (lub chłodzenia wody gorącej) przedstawiono na rys. 6-17, a dla współrzędowego procesu suszenia powietrza — na rys. 6-18.

6.1.8. Wykres entalpowy

Dla wygody obliczeń cieplnych suszenia opracowano wykres entalpowy dla powietrza wilgotnego. Wykres jest oparty na stanie odniesienia 0°C i wodzie w stanie ciekłym w tej temperaturze. Ze względów graficznych, dogodny jest tu układ ukośnokątny, w którym kąt rozwarty między osiami i , X wynosi 135° ($90^\circ + 45^\circ$). Stan wilgotności X na osi ukośnej jest przyjęty dowolnie. Dla wygody odczytów X umieszcza się też pomocniczą skalę poziomą (rys. 6-19). Linie stałej entalpii będą miały wtedy przebieg ukośny. Skala entalpii jest skonstruowana w sposób umowny, a mianowicie tak, aby odcinek pionowy między osią ($i = 0$), oraz skalą pomocniczą poziomą był równy ciepłu parowania wilgoci zawartej w danym powietrzu o temperaturze 0°C , czyli:

$$r_0 X = 597 X \quad [6-67]$$

gdzie r_0 ciepło parowania wody w temp. 0°C (równe 597 kcal/kg). Pomocnicza skala pozioma dla X daje jednocześnie izotermę powietrza wilgotnego w temperaturze $t = 0^\circ\text{C}$ (wilgość w stanie pary w 0°C). Jej nachylenie w stosunku do osi ukośnej ($i = 0$) wynosi

$$\left(\frac{di}{dX} \right)_{t=0} = r_0 \quad [6-68]$$

Mianowicie odległość osi ukośnej ($i = 0$) od pomocniczej skali poziomej wartością ($597 X$) wyznacza od razu skalę entalpii, którą można nanieść na oś entalpii.

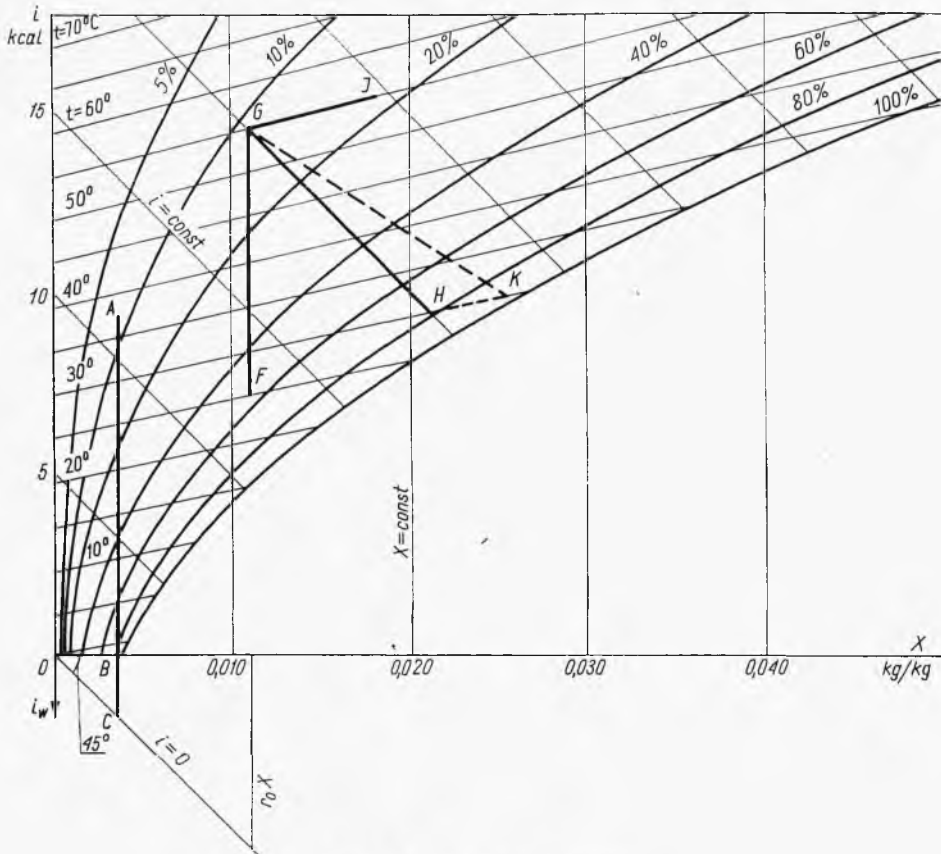
Entalpia powietrza o temperaturze t_0 i wilgotności X może być określona następująco:

$$i = st + r_0 X \quad [6-69]$$

lub na podstawie ($s = 0,24 + 0,45X$) oraz $r_0 = 597$ mamy

$$i = 0,24t + 0,45tX + 597X \quad [6-70]$$

Posługując się wykresem fazowym (t, X) można odczytać kolejne współrzędne (t, X) linii danej wilgotności względnej ($\varphi = \text{const}$). Na za-



Rys. 6-19. Wykres entalpowy

sadzie ostatniego równania można obliczyć współrzędne (i, X) takiej linii stałej wilgotności i przenieść te dane na wykres (i, X). W ten sposób można skonstruować linie ($\varphi = \text{const}$) na wykresie i, X (rys. 6-19).

Na takim wykresie można też przedstawić izotermy stosownie do równania [6-30] przy $t = \text{const}$. Jak wskazują to równanie, będą to linie proste o nachyleniu

$$\left(\frac{di}{dX} \right)_t = 0,45t + 597 \quad [6-71]$$

Nachylenie to rośnie przy podwyższeniu temperatury. Przy $t = 0^\circ\text{C}$ wynosi ono 597, czyli izoterma $t = 0^\circ\text{C}$ pokrywa się z osią pomocniczą X .

Zakres tych izoterm jest aktualny tylko w zakresie powietrza jednofazowego (powietrze bez mgły), czyli przy $\varphi \leq 100\%$.

Charakterystyczne jest, że linie $\varphi = \text{const}$ są aktualne dla określonego ciśnienia całkowitego (np. $P = 735 \text{ mm Hg}$). Stąd też przebieg ich jest realny podobnie jak na wykresie (t, X) tylko do określonej temperatury prężność pary nasyconej (przy pomocy której definiuje się φ) jest większa od P . Stąd linie φ dalej są ekstrapolowane lub też przyjmuje się ich zbieżność z linią $X = \text{const}$.

Jeżeli do powietrza nasyconego dodamy wodę (np. mgłą) o tej samej temperaturze t_s w ilości X_w , wówczas entalpia mieszaniny (powietrze nasycone + mgła) wyniesie

$$i = i_s + X_w t_s \quad [6-72]$$

Ilość dodanej mgły X_w

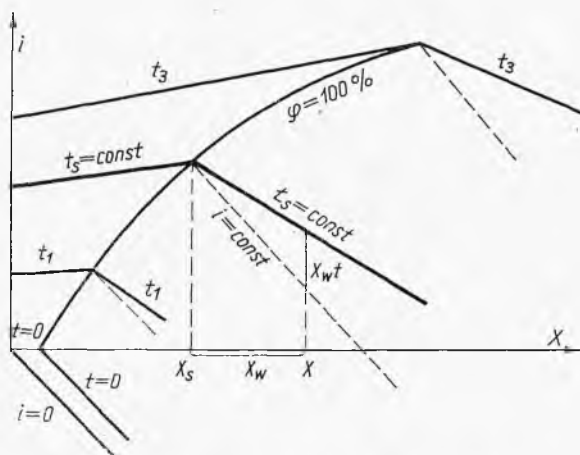
$$X_w = X - X_s \quad [6-73]$$

gdzie X_s — zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym (bez mgły), a X — w mieszaninie z mgłą.

Linia zależności entalpii mieszaniny od ilości mgły X_w jest więc prosta w układzie (i, X) . Jej nachylenie wynosi

$$\left(\frac{di}{dX_w} \right)_{t_s} = t_s \quad [6-74]$$

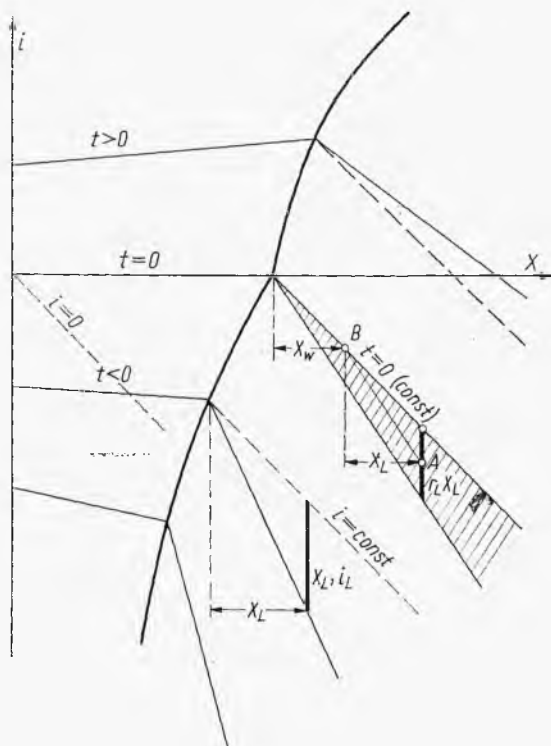
W stosunku do osi $X = \text{const}$ jest ona tym większa, im wyższa jest temperatura (rys. 6-20). Na tej zasadzie można skonstruować szereg izoterm



Rys. 6-20. Izotermy mgły na wykresie

w strefie mgły, rozciągając w ten sposób wykres (i, X) na tę strefę. Izoterma mgły dla $t_s = 0^\circ\text{C}$ pokrywa się z izentalpią (linią $i = \text{const}$), gdyż wtedy ma ona nachylenie zerowe względem tej linii.

Linia prężności pary nasyconej jest nieciągła w temp. 0°C . Inne jest jej nachylenie dla lodu i inne dla wody w temp. 0°C . W znany sposób z danych prężności par można przedstawić linie $\varphi = \text{const}$ na wykresie (t, X) , a również na wykresie (i, X) . Linie te będą miały punkt załamania dla $t = 0$ jak to podano na rys. 6-21. Izotermy w niskich temperaturach



Rys. 6-21. Zakres niskich temperatur

$t < 0$ stosownie do równań [6-70] i [6-71] będą miały nachylenie mniejsze od pomocniczej skali poziomej X . Im niższa temperatura, tym bardziej stromy jest przebieg izoterm.

W sferze przesylenia, czyli szronu, izoterma ma przebieg odpowiadający entalpii mieszaniny: powietrze nasycone + lód (szron) o tej samej temperaturze. Entalpię takiej mieszaniny przedstawia równanie

$$i = i_s + X_L i_L \quad [6-75]$$

gdzie X_L — ilość dodanego lodu, i_L — entalpia tego lodu wyrażona równaniem

$$i_L = r_L + c_L t = 0,5t + 80 \quad [6-76]$$

gdzie r_L — ciepło topnienia lodu (80 kcal/kg), a c_L — ciepło właściwe lodu (0,5 kcal/(kg · K)).

Nachylenie linii entalpii takiej mieszaniny wyraża się następująco:

$$\left(\frac{di}{dX_L}\right)_t = i_L = 0,5t - 80 \quad [6-77]$$

W szczególnych przypadkach ($t = 0^\circ\text{C}$) otrzymuje się tu nachylenie — 80, a więc inne niż dla $t = 0^\circ\text{C}$ i wody ciekłej. Stąd izoterma ($t = 0$, lód) ma nachylenie większe od linii $i = 0$ (rys. 6-21).

Ogólnie biorąc, izoterma w sferze szronu ma nachylenie ujemne w stosunku do linii ($i = \text{const}$), gdy $t < 0$. Odległość jej od linii $i = \text{const}$, przechodzącej przez punkt nasycenia (X_s, t), wynosi ($X_L i_L$). Stąd też im niższa temperatura, tym bardziej stromy jest przebieg izotermy szronu.

Zakres między izotermami mgły i izotermą szronu w temp. 0°C odpowiada układowi 3-fazowemu (powietrze nasycone + mgła + szron w temp. 0°C). Entalpię takiej mieszaniny określa np. punkt *A*. Prowadząc linię *AB* równoległe do izotermy $t = 0$ dla lodu, określamy ilość szronu X_L jako różnicę wartości *X* odpowiadającą punktom *A* i *B*. Dodawanie bowiem do powietrza o stanie *B* szronu o $t = 0^\circ\text{C}$ musi dawać stany odpowiadające linii *AB* stosownie do równania [6-75]. Ilość mgły odpowiadająca punktowi *B* jest określona w znany sposób.

6.1.9. Mieszanie strumieni powietrza wilgotnego

Przy zmianie dwóch strumieni o stanach (X_1, t_1) i (X_2, t_0), zawierających G_1 i G_2 powietrza suchego, można ułożyć równanie ogólne bilansu materiałowego

$$G_1 + G_2 = M \quad [6-78]$$

gdzie *M* — ilość powietrza suchego w mieszaninie. Równanie zaś bilansu wilgoci ma postać następującą:

$$G_1 X_1 + G_2 X_2 = M X_M \quad [6-79]$$

Eliminując z tych równań *M*, otrzymujemy

$$G_1(X_M - X_1) = G_2(X_2 - X_M) \quad [6-80]$$

Równanie to wskazuje możliwość stosowania reguły dźwigni dla bilansu materiałowego (na osi *X*).

Jeżeli mieszanie jest adiabatyczne (bez efektu cieplnego), wówczas bilans entalpowy ma postać

$$G_1 i_1 + G_2 i_2 = M i_M \quad [6-81]$$

Eliminując stąd *M* przy pomocy równania [6-78], otrzymamy równanie

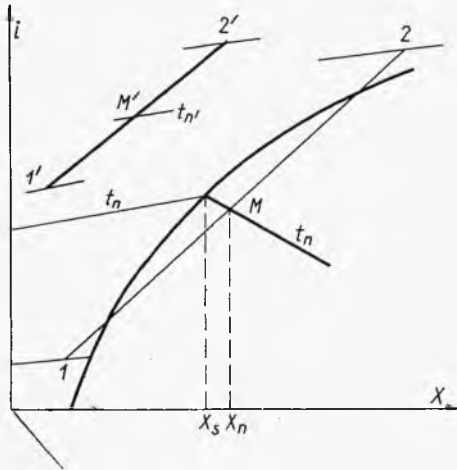
$$G_1(i_M - i_1) = G_2(i_s - i_M) \quad [6-82]$$

które wskazuje aktualności reguły dźwigni również dla bilansu entalpowego.

Dzieląc równania [6-80] i [6-82] stronami otrzymamy

$$\frac{i_2 - i_M}{X_2 - X_M} = \frac{i_M - i_1}{X_M - X_1} \quad [6-83]$$

Równanie to wskazuje na aktualność reguły linii prostej, czyli, że punkty 1, 2 i M muszą leżeć na jednej prostej (rys. 6-22). Łączymy zatem punkty 1 i 2 i na odcinku 1, 2 znajdziemy punkt M według reguły dźwigni.



Rys. 6-22. Mieszanie strumieni powietrza

Jest to szczególnie przydatne, gdy punkt M wypadnie w zakresie mgły. Wtedy odczytamy temperaturę, ilość mgły ($X_M - X_s$) oraz zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym X_s .

Przy nieadiabaticznym mieszanii (ciepło doprowadzone) pozycja Q wystąpi w przychodzie bilansu (przy odprowadzeniu ciepła figurowałby w rozchodzie)

$$G_1 i_1 + G_2 i_2 + Q = M i_M \quad [6-84]$$

Oznaczając $q_M = Q/M$, a następnie $i'_M = i_M - q_M$, otrzymamy:

$$G_1 i_1 + G_2 i_2 = M i'_M \quad [6-85]$$

A więc regułę linii prostej można stosować do punktu 1, 2, M' (rys. 6-23). Znając stąd położenie punktu M' , możemy znaleźć położenie punktu M przez dodanie w górę odcinka q_M .

Ale można by również oznaczyć $q_1 = Q/G_1$ i dać $i'_1 = i_1 + q_1$. Stąd równanie bilansu entalpii miałoby postać

$$G_1 i'_1 + G_2 i_2 = M i'_M \quad [6-86]$$

co wskazywałoby też na aktualność reguły linii prostej dla punktów 1', 2, M. A więc należałoby znaleźć punkt 1' przez dodanie do i_1 wartości q_1 . Stąd na prostej (1', 2) znajdziemy położenie punktu M ze znanej z bilansu materiałowego wartości X_m .

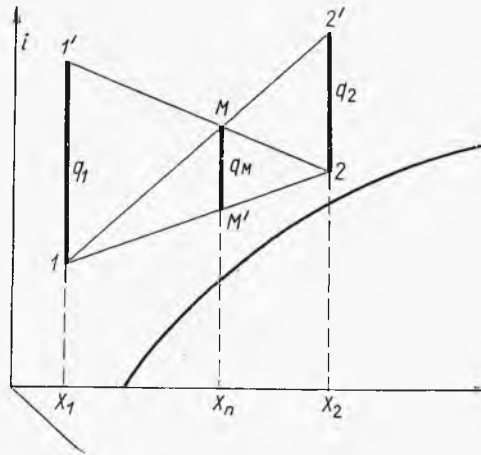
Również dając $q_2 = Q/G_2$ oraz $i_2' = i_2 + q_2$, otrzymalibyśmy

$$G_1 i_1 + G_2 i_2' = M i_M \quad [6-87]$$

co wskazuje, że punkty 1, M, 2' leżą na jednej prostej. Wartość i_2' znajdziemy przez dodanie do i_2 wartości q_2 .

Wывody te wskazują, że aktualna jest tu też reguła dla wykresu entalpowego podana dla krystalizacji, mianowicie odcinki (1, 1'), (M', M), (2, 2') podają to samo ciepło w przeliczeniu na 1 kg suchego powietrza

Rys. 6-23. Reguły wykresu entalpowego



w strumieniu składnika G_1 , mieszaniny M i drugiego składnika G_2 . Przeliczeń tych dokonuje się na drodze graficznej w powiązaniu ze znaną konstrukcją geometryczną trójkątów (1, 1', 2), (1, 2, 2') lub trójkątów (1, 1', M) i (2, 2', M).

6.1.10. Mieszanie powietrza z wodą lub parą wodną

Przy dodawaniu wody lub pary nie możemy bezpośrednio korzystać z reguły linii prostej, bo punkt symbolizujący parę lub wodę w układzie (i, X) leży nieskończenie daleko. Łatwo jednak można określić skład X_m mieszaniny po dodaniu W kg pary lub wody do powietrza o wilgotności X_1 i zawierającego G kg suchego powietrza. Bilans wilgoci ma bowiem postać

$$GX_1 + W = GX_m \quad [6-88]$$

Z równania tego wynika wartość X_m .

Bilans entalpowy ma w tym przypadku postać następującą:

$$Wi_w + Gi_1 = Gi_m \quad [6-89]$$

gdzie i_w — entalpia 1 kg pary lub wody dodanej, a i_m — nawilżonego w ten sposób powietrza.

Z równania bilansu materiałowego oraz entalpowego mamy równania

$$W = G(X_m - X_1) \quad [6-90]$$

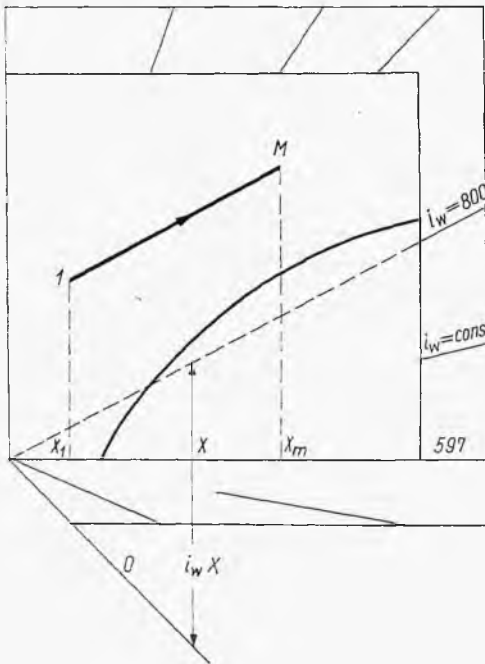
$$Wi_w = G(i_m - i_1) \quad [6-91]$$

Dzieląc je przez siebie otrzymujemy

$$i_w = \frac{i_m - i_1}{X_m - X_1} = \frac{di}{dX} \quad [6-92]$$

A więc nachylenie linii mieszania powietrza z wodą lub parą jest równe entalpii 1 kg tej pary lub wody.

Zadanie sprowadza się do wykreślenia z punktu 1 (stan powietrza t_1) promienia o tym nachyleniu sięgającego do wartości X_m , obliczonej z rów-



Rys. 6-24. Mieszanie powietrza wilgotnego z parą wodną

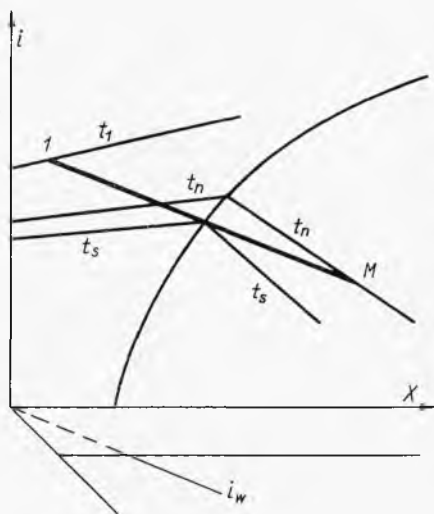
nia [6-68], jak to podano na rys. 6-24. Skala pozioma X ma względem osi ($i = 0$) nachylenie $i_w = 597$, a oś ($i = 0$) odpowiada wartości $i_w = 0$.

Analogicznie dla dowolnego promienia wyprowadzonego z początku układu można określić nachylenie i_w (stosunek współrzędnych i oraz X dla dowolnego punktu na promieniu). Ze względów graficznych rysuje się tylko przedłużenie tych promieni na marginesie wykresu wraz z oznaczeniem ich nachylenia i_w .

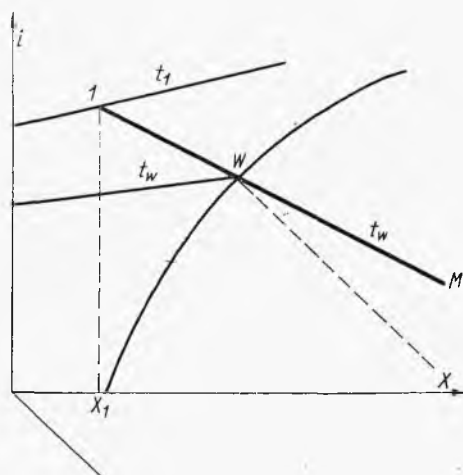
Jeżeli teraz do powietrza o stanie 1 (rys. 6-24) dodano parę wodną o entalpii np. $i_w = 800$ kcal/kg, wystarczy znaleźć na marginesie promień odpowiadający tej wartości, oraz z punktu 1 wykreślić prostą $1M$ równoległą do tego promienia. Znając z bilansu materiałowego zawartość wilgoci X_m mieszaniny, ustalimy punkt M , a więc pełny stan (i_M, t_M, X_M, φ_M) powietrza nawilżonego.

Przy dodaniu do powietrza wody (o odpowiedniej entalpii) otrzymamy schemat procesu przedstawiony na rys. 6-25. Temperatura powietrza początkowo spada od t_1 do t_s , następnie wzrasta od t_s do t_n .

Szczególny przypadek mieszania będziemy mieć wówczas, gdy będziemy dodawać wodę o temperaturze nasycenia powietrza t_s tak, aby w sfe-



Rys. 6-25. Mieszanie powietrza z wodą



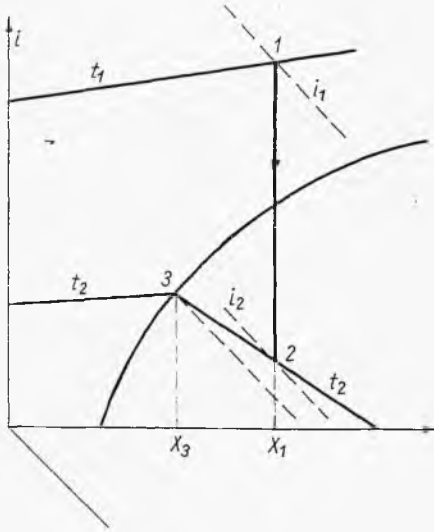
Rys. 6-26. Interpretacja psychrometru

rze mgły temperatura przy dalszym dodawaniu wody była stała. Łatwo stwierdzić, że linie takiego mieszania (rys. 6-26) muszą pokrywać się z przedłużeniem izoterm mgły t_w w sferze powietrza nienasyconego. Mieszanie takie odbywa się wzdłuż linii $1WM$. Warunki takie był założone poprzednio (punkt 6.1.1) przy określaniu adiabaty na wykresie (t, X). Linie typu ($1, S$) będące przedłużeniem izoterm mgły są to właśnie adiabaty tego typu.

Co więcej, linie te — jak wiemy — służą też do interpretacji wskazań psychrometru. Odczytując temperatury (t_1, t_w) termometru suchego i wilgotnego, jak wskazano na rys. 6-26, wystarczy z punktu W (dla wartości t_w na linii nasyconej) wykreślić przedłużenie izoterm mgły t_w w zakresie powietrza nienasyconego i znaleźć wartość X_1 odpowiadającą temperaturze t_1 .

6.1.11. Przeponowe chłodzenie powietrza

Przeponowe chłodzenie powietrza można łatwo interpretować na wykresie (i, X) . W przypadku chłodzenia odwracalnego od stanu 1 (t_1, X_1) do temperatury t_2 ciepło oddane w procesie reprezentuje odcinek pionowy $(1, 2)$. Ilość kondensatu określi różnica $X_1 - X_3$, gdzie punkt 3 to przecięcie



Rys. 6-27. Przeponowe chłodzenie powietrza

izotermy t_2 z linią nasycenia (rys. 6-27). Entalpię powietrza po odemgleniu przedstawia punkt 3 (i_3) , wilgotność zaś tego powietrza jest X_3 . Entalpia kondensatu wynosi $t_2(X_1 - X_3)$.

W przypadku chłodzenia nieodwracalnego, znając stan końcowy powietrza (t_2, X_2) , określony według znanej metody, znajdziemy odpowiedni punkt na wykresie (i, X) . Następnie odczytujemy różnicę entalpii $i_2 - i_1$, która jest niezależna od drogi przemiany. Dla procesu przepływowego nieodwracalnego jest ona też — jak wiemy — równa ciepłu przemiany.

6.2. Suszarnictwo

6.2.1. Bilans suszenia adiabatycznego

Weźmy pod uwagę ciągłą suszarnię, np. przeciwprądową, gdzie przepływa powietrze z prędkością masową G (kg suchego powietrza), oraz materiał suszony mierzony prędkością masową 3 suchej substancji.

Bilans materiałowy procesu dla ilości wilgoci odparowanej w suszarni przedstawia równanie

$$W = S(T_2 - T_1) = G(X_2 - X_1) \quad [6-93]$$

gdzie: X_1, X_2 — wilgotność powietrza wlotowego i wylotowego, a T_2 i T_1 — zawartość wilgoci (na 1 kg suchej substancji) w materiale suszonym na wlocie i wylocie (rys. 6-28).

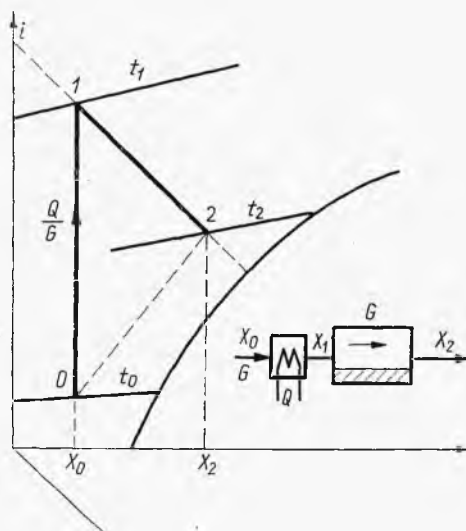
Zakładamy, że w suszarni suszenie przebiega w sposób adiabatyczny (bez podgrzewania wewnątrz suszarni). Powietrze o stanie (t_0, X_0) jest natomiast podgrzewane przed suszarnią do temperatury t_1 .

Ilość ciepła pobrana przez powietrze (na 1 kg powietrza suchego) wynosi

$$Q = G(i_1 - i_0) = Gs_0(t_1 - t_0) \quad [6-94]$$

może być łatwo odczytana z wykresu (i, X) . Gorące powietrze suszy adiabatycznie, osiągając stan końcowy 2 uwarunkowany względami kinetycz-

Rys. 6-28. Suszenie adiabatyczne



nymi. W przybliżeniu w procesie tym można pominąć zmianę entalpii materiału suszonego

$$\Delta i = S(i''_s - i'_s) - Wt_0 \approx 0 \quad [6-95]$$

gdzie i'_s i i''_s — entalpie $(1 + T_1)$ kg materiału wysuszonego w temperaturze wlotowej (i'_s) oraz wylotowej (i''_s), W — ilość wilgoci odparowanej, a t_0 — temperatura materiału (a więc i wilgoci z nim wprowadzonej).

Materiał wysuszony ma temperaturę zwykle nieco wyższą od materiału wlotowego, więc wartość $S(i''_s - i'_s)$ jest mała, ale dodatnia. Wartość (W_0, t_0) jest też niewielka, gdyż temperatura wlotowa t_0 jest zwykle równa atmosferycznej. Stąd różnica tych dwóch niewielkich wartości jest bliska zeru. Można więc przyjąć, że podczas takiego suszenia adiabatycznego zmiany stanów powietrza (1, 2) odpowiadają linii $i = \text{const}$ ($i_1 = i_2$) (rys. 6-28). Znajac temperaturę t_2 powietrza odlotowego można znaleźć zawartość wilgoci X_2 , a stąd na zasadzie bilansu materiałowego możliwe jest określenie zużycia powietrza (G/S) na 1 kg suszu.

6.2.2. Bilans suszenia z grzewaniem wewnętrznym

Podczas suszenia nieadiabatyicznego doprowadzamy ciepło do samej komory suszarniczej. Pomijając, jak poprzednio, zmianę entalpii materiału suszonego ciała doprowadzanego, można określić to ciepło ze zmiany entalpii powietrza

$$Q = G(i_2 - i_1) \quad [6-96]$$

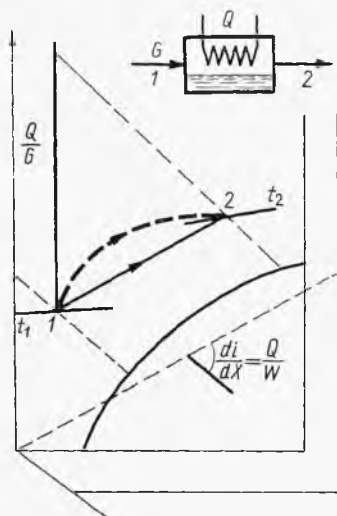
Uwzględniając, że ilość wody odparowanej wynosi

$$W = G(X_2 - X_1) \quad [6-97]$$

otrzymamy stąd po podzieleniu

$$\frac{Q}{W} = \frac{i_2 - i_1}{X_2 - X_1} = \frac{di}{dX} \quad [6-98]$$

Widzimy, że odcinek bilansowy (1, 2) łączący stan początkowy 1 i końcowy 2 procesu ma nachylenie di/dX równe stosunkowi Q/W — ciepła zużytemu na 1 kg odparowanej wilgoci. Stąd na marginesie wykresu należy odczytać promień o tym nachyleniu. Z punktu 1 (rys. 6-29) kreślimy linię



Rys. 6-29. Suszenie z grzewaniem wewnętrznym

prostą o tym samym nachyleniu. Na tej prostej musi leżeć punkt końcowy 2. Znając temperaturę t_2 lub wilgotność X_2 (uwarunkowane względami kinetycznymi), łatwo znajdziemy ten punkt 2.

Należy jednak zaznaczyć, że linia (1, 2) nie przedstawia kolejnych stanów powietrza (jak to miało miejsce w procesie adiabatyicznym). Jest to tylko linia bilansowa. Linia zmian stanów powietrza między punktami (1, 2) może mieć przebieg zupełnie inny zależnie od kinetyki procesu, dostarczanego ciepła i intensywności parowania (np. linia przerywana na wykresie).

Zresztą można przyjąć, że osobno ma miejsce zagrzanie, a osobno suszenie i wtedy otrzymamy proces adiabatyczny (rys. 6-28). I tu również ogólną linię bilansową przedstawia odcinek $(O, 2)$, którego nachylenie też będzie oznaczać zużycie ciepła Q/W .

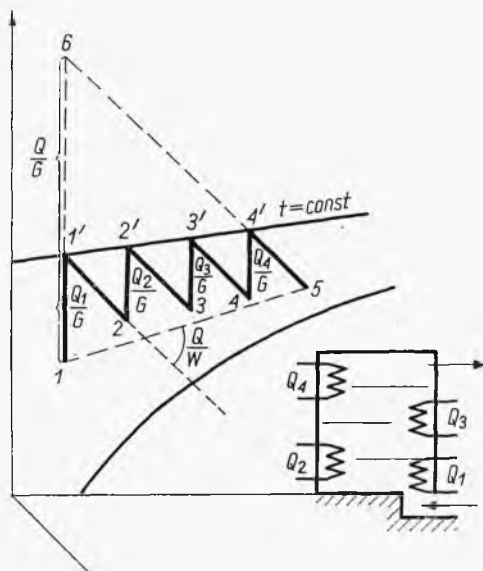
W dowolnym zatem procesie nachylenie odcinka łączącego punkt odpowiadający stanowi początkowemu powietrza z końcowym jest miarą Q/W — czyli efektywności zużycia ciepła (na 1 kg odparowanej wilgoci). Im mniejsze nachylenie, tym lepsza jest ta efektywność.

Natomiast odległość (pionowa) między izentalpami powietrza odlotowego i wlotowego będzie dawać to samo ciepło, ale przypadające na 1 kg powietrza suchego (Q/G). Na tej zasadzie można określić straty ciepła w suszarni Q_s (czyli ciepło odprowadzone), jeżeli znamy stany początkowy i końcowy powietrza, a suszenie miało przebiegać w sposób adiabatyczny.

6.2.3. Suszenie wielostopniowe

Stosowanie systemu suszenia wielostopniowego ma na celu uniknięcie konieczności podgrzewania powietrza wlotowego do zbyt wysokiej temperatury (szkodliwe działanie na materiał suszony). Stosuje się kolejne za-

Rys. 6-30. Suszenie wielostopniowe



grzewanie powietrza (w stałej, ale umiarkowanej temperaturze) oraz kolejne suszenie adiabatyczne (rys. 6-30).

W kolejnych stopniach dostarcza się ciepła Q_1, Q_2, Q_3 i Q_n , czemu odpowiadają na wykresie odcinki pionowe sięgające izotermy t (temperatury pary grzejącej). Przedłużając linie $1, 1'$, oraz $5, 4'$ można by znaleźć punkt 6 ,

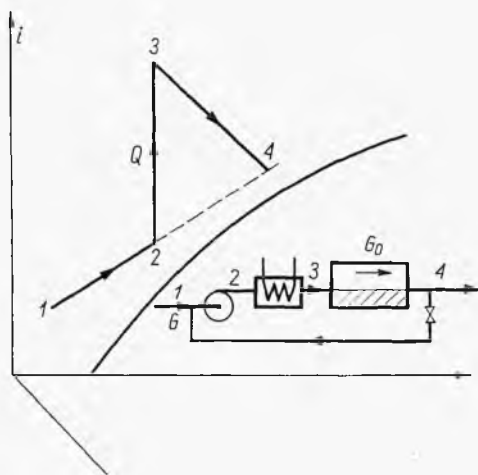
a więc i izotermę t_6 do której powietrze musiałyby być podgrzewane, aby można było jednostopniowo osiągnąć stan 5, czyli tę samą efektywność zużycia ciepła (Q/W) na 1 kg odparowanej wilgoci. Efektywność ta może być określona z nachylenia odcinka 1, 5 (stan początkowy i końcowy procesu)

$$\frac{Q}{W} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{W} = \frac{i_5 - i_1}{X_5 - X_1} \quad [6-99]$$

Wartość Q/G przedstawia odcinek 6, 1. Proces ten stanowi też przykład potwierdzający, że linia 1, 5 oznacza tylko bilans, podczas gdy droga procesu ma inny charakter (1, 1', 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5).

6.2.4. Suszenie z recyrkulacją

Suszenie z recyrkulacją polega na zawróceniu części powietrza odlotowego do obiegu w celu podwyższenia wilgotności powietrza wlotowego (rys. 6-31). Suszenie przebiega przez to wolniej. Jest to konieczne w wielu przypadkach, gdy zbyt szybkie suszenie na początku może wytworzyć nie-



Rys. 6-31. Suszenie z recyrkulacją

przepuszczalną skorupę, np. na materiale suszonym ceramicznym, co bardzo utrudnia lub uniemożliwia dalsze suszenie (reguła praktyczna nakazująca wolno suszyć na początku, jeżeli chcemy materiał wysuszyć w krótkim czasie).

Przez suszarnię przepływa G_0 powietrza suchego, co umożliwia ustalenie ilości wilgoci odparowanej

$$W = G_0(X_4 - X_2) \quad [6-100]$$

Z zewnątrz dopływa G kg powietrza świeżego, co daje analogicznie

$$W = G(X_4 - X_1) \quad [6-101]$$

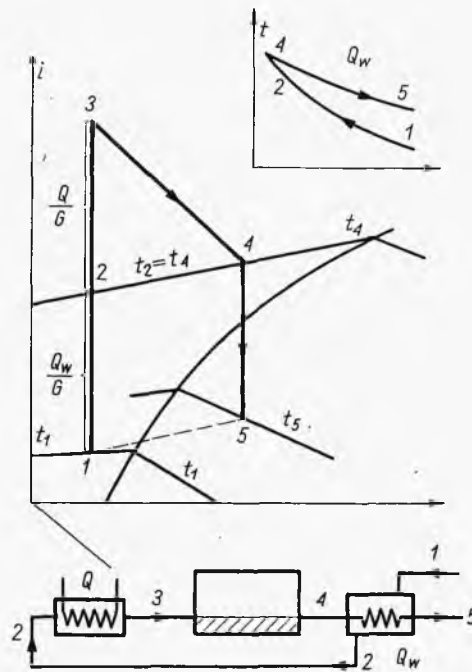
Znając zatem warunki stanu (1) i stanu (4) powietrza na wlocie i wylocie

z układu, na zasadzie reguły dźwigni można ustalić stan (2) powietrza zmieszanego (rys. 6-31). Odległość punktu 2 od izentalpy suszenia 3, 4 daje ciepło doprowadzone do zagrzewacza na 1 kg powietrza przepływającego przez suszarnię, co można przeliczyć na 1 kg powietrza świeżego. Zmiana stosunku G_0/G zmienia położenie punktu 2, a stąd też zużycie ciepła.

6.2.5. Suszenie z regeneracją ciepła

W zasadzie można stosować regenerację ciepła z powietrza odlotowego na zasadzie schematu przedstawionego na rys. 6-32. Powietrze odlotowe z suszarni (4) oddaje część ciepła Q do powietrza wlotowego (1). Ponieważ ilość powietrza odlotowego jest większa (o wilgoć odparowaną) od ilości

Rys. 6-32. Suszenie z regeneracją ciepła



powietrza wlotowego, stąd spadek temperatury ($t_4 - t_5$) musi być mniejszy niż wzrost ($t_2 - t_1$). Jak wskazuje schemat temperatury dla wymiennika ciepła, temperatury na gorącym końcu wymiennika będą się zbliżały do siebie ($t_2 = t_4$).

Znając stany (1), (3) i (4) dla właściwego suszenia, na wykresie ($i - X$) można skonstruować linie 1, 3, 4. Stan (2) znajdziemy na linii 1, 3 dla izotermy $t_2 = t_4$. Stąd ilość ciepła dostarczana w zagrzewaczu przed suszarnią

$$\frac{Q}{G} = i_3 - i_2 \quad [6-102]$$

Ilość ciepła w wymienniku Q_w pobrana przez powietrze zimne jest równa ilości oddanej przez powietrze odlotowe

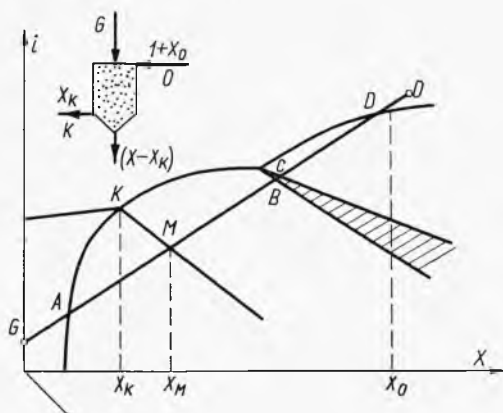
$$\frac{Q_w}{G} = i_2 - i_1 = i_4 - i_5 \quad [6-103]$$

a więc odcinek 1, 2 jest równy odcinkowi 4, 5, co pozwala znaleźć stan (5), czyli temperaturę t_5 . Widoczne jest, że $t_5 > t_1$. W ten sposób mamy wszystkie dane do bilansu suszarni.

6.2.6. Wymrażanie par przez mieszanie

Wymrażanie par przez mieszanie jest stosowane zwłaszcza do par substancji sublimujących (naftalen, antracen). Proces polega na zmieszaniu gorących oparów zawierających X_w kg pary materiału kondensującego się (na 1 kg gazu obojętnego) z zimnym powietrzem, w ilości G kg na 1 kg tego gazu obojętnego (zwykle bez powietrza).

Konstruując według poznanych zasad wykres $(i-X)$ dla tego układu stosownie do reguły linii prostej OG i reguły dźwigni można znaleźć stan



Rys. 6-33. Wymrażanie par przez mieszanie

M — po zmieszaniu. Stąd określamy X_M , stan K gazu odlotowego, a więc i zawartość X_K pary niekondensowanej (rys. 6-33).

Stosunek ilości kondensowanej $(X_M - X_K)$ do ogólnej ilości pary X_M jest wydajnością kondensacji

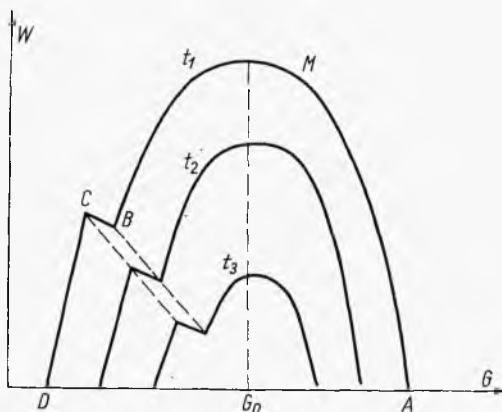
$$W = \frac{X_M - X_K}{X_M} \quad [6-104]$$

Można ją obliczyć z położenia punktu M . Zmieniając ilość G powietrza zimnego (a stąd i odpowiadające położenie punktu M), można określić zmiany tej wydajności M , co przedstawiono na rys. 6-34 (punkty $ABCD$)

odpowiadają punktom na rys. 6-33, odcinek DC oznacza kondensację cieczy, a CB — kondensację mieszaniny ciecz—ciało stałe).

Kondensacja fazy stałej BMA wykazuje maksimum przy optymalnej ilości doprowadzonego powietrza G_0 . Maksimum to jest spowodowane tym,

Rys. 6-34. Wydajność wymrażania par



że przeciwdziałają czynniki: działanie chłodzące i działanie rozcieńczające dodawanego powietrza.

Krzywa taka dotyczy temperatury t_1 powietrza dodawanego. Jeżeli temperatura ta będzie odpowiednio wyższa, otrzymamy odpowiednio niżej położone krzywe wydajności.

6.2.7. Wykres ($S-X$) dla powietrza wilgotnego

Oznaczmy przez X liczbę moli wilgoci przypadającej na 1 mol powietrza suchego.

Entropię powietrza wilgotnego liczymy względem stanu ($P_0 = 1$ at, $T_0 = 273$ K i woda w stanie ciekłym). Stosownie do wzoru na entropię molarową gazu doskonałego

$$S = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad [6-105]$$

dla $(1+X)$ mol mieszaniny powietrza z parą mamy

$$S = (C_g + XC_s) \ln \frac{T}{T_0} - R(1+X) \ln \frac{P}{P_0} + \frac{L_0}{T_0} X + \Delta S_m \quad [6-106]$$

gdzie L_0 — ciepło molowe parowania wody w $T_0 = 273$ K, więc L_0/T_0 to entropia parowania wody w tej temperaturze, C_g — ciepło molowe powietrza, C_s — ciepło molowe pary wodnej, ΔS_m — entropia mieszania 1 mol powietrza z X mol pary.

Stosownie do zasad termodynamiki entropię molową mieszania ΔS_1 wyraża równanie:

$$\Delta S_1 = -R(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \quad [6-107]$$

gdzie y_1, y_2 — ułamki molowe składników.

Stąd w naszej sytuacji

$$S_m = -(1+X)R \left[\frac{1}{1+X} \ln \left(\frac{1}{1+X} \right) + \frac{X}{1+X} \ln \left(\frac{X}{1+X} \right) \right] \quad [6-108]$$

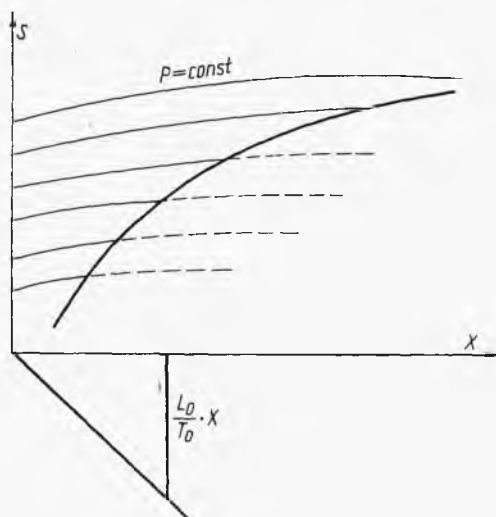
a po przekształceniu

$$S_m = -R[X \ln X - (1+X) \ln (1+X)] \quad [6-109]$$

Tak więc ostatecznie entropia $(1+X)$ mol powietrza wilgotnego względem omówionego stanu odniesienia

$$S = (C_g + XC_s) \ln \frac{T}{T_0} - R(1+X) \ln \frac{P}{P_0} - R[X \ln X - (1+X) \ln (1+X)] + \frac{L_0}{T_0} X \quad [6-110]$$

Znając wartości entropii można skonstruować wykres $(S-X)$ dla powietrza wilgotnego. Wykres ten (rys. 6-35) jest konstruowany analogicznie jak wykres $(i-X)$ w układzie ukośnokątnym. Odległości osi ukośnej ($S =$



Rys. 6-35. Wykres entalpiowy $S-X$

$= 0$) od poziomej skali wilgotności X są równe wartościom $(L_0/T_0) X$, a więc nachylenie skali X wynosi (L_0/T_0) . Stąd też przy znanej skali X wynika skala osi S .

Dla $P = \text{const}$, w oparciu o ostatnie równanie można przedstawić przebieg izoterm ($T = \text{const}$). Odpowiadają im linie krzywe, ograniczone krzy-

wą nasycenia, którą można przenieść na ten pęk izoterm z wykresu (t, X).

Wartości entropii dla sfery mgły są sumą entropii powietrza nasyconego oraz entropii dodanej wody

$$S - S_n = (X - X_n)S_w \quad [6-111]$$

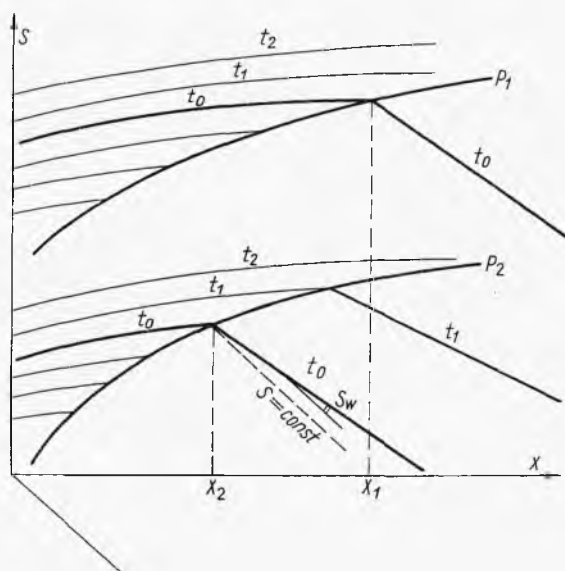
gdzie X_n — wilgotność powietrza nasyconego, $(X - X_n)$ — ilość mgły, S_w — entropia dodawanej mgły (wody) w temperaturze nasycenia, S_n — entropia powietrza nasyconego a S — entropia powietrza z mgłą. A więc dla izotermy mgły

$$\frac{dS}{dX} = \frac{S - S_n}{X - X_n} = S_w \quad [6-112]$$

nachylenie jest wielkością stałą, równą entropii wody w temperaturze nasycenia (rys. 6-36). Stąd też wynika przebieg izoterm mgły o rosnącym nachyleniu w stosunku do linii $S = \text{const}$ przy powiększeniu temperatury.

Przy podwyższeniu ciśnienia $P_1 \rightarrow P_2$ wartość entropii maleje. Pęk izoterm ulega przesunięciu w dół. Również przesuwają się linie nasycenia

Rys. 6-36. Izotermy dla różnych ciśnień

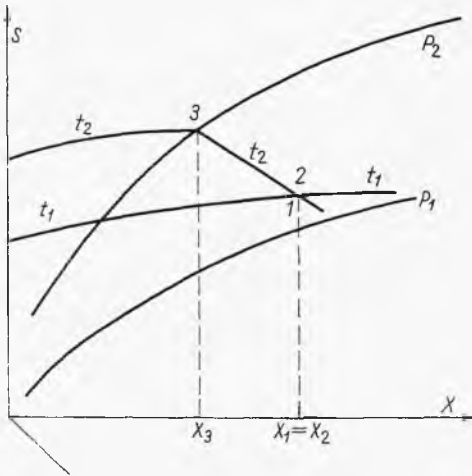


(rys. 6-36) stosownie do udziału wyrażenia $R(1+X) \ln(P/P_0)$ w równaniu entropii.

Znamienne jest również, że dla $t_0 = \text{const}$ zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym maleje przy podwyższonym ciśnieniu ($X_1 \rightarrow X_2$), co jest zgodne z przebiegiem linii nasycenia dla dwóch ciśnień P_1 i P_2 na wykresie $t_1 X$. Nachylenie izoterm mgły dla tej samej temperatury jest jednakowe dla różnych ciśnień, gdyż jest ono równe entropii wody w tej temperaturze.

6.2.8. Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego

Cechą odwracalnej ekspansji adiabatycznej, a więc odbywającej się w dyszy bez tarcia przy rozwinięciu energii kinetycznej lub w rozprężarce z wykonaniem pracy, jest stałość entropii $S_1 = S_2$. Również nie ulega zmianie zawartość wilgoci w strumieniu $X_2 = X_1$. Stąd też na wykresie ($S-X$) stany 1 i 2 przed i po ekspansji mają identyczne położenie (rys. 6-37), tylko że punkt 1 odnosi się do ciśnienia P_1 i oznacza powietrze np. nienasycone o temperaturze t_1 , po ekspansji zaś ten sam punkt dotyczy ciśnienia niższego P_2 i leży na izotermie t_2 w sferze mgły. A więc przy ekspansji otrzyma-



Rys. 6-37. Adiabatyczna ekspansja powietrza wilgotnego

liśmy mgłą. Ilość mgły ($X_1 - X_3$) można określić z wykresu. Również można odczytać zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym X_3 (3). Gdyby powietrze przed ekspansją było silnie nienasycone, np. reprezentowałby je stan 3 lub 4, wówczas po ekspansji otrzymalibyśmy powietrze nasycone. W zasadzie więc przy odwracalnej ekspansji adiabatycznej następuje spadek temperatury $t_1 - t_2$ oraz wzrost wilgotności względnej strumienia, a nawet przejście w stan mgły.

Analogicznie przy sprężaniu powietrza wilgotnego, np. o stanie 3 (t_2, X_3) od ciśnień P_2 do ciśnienia P_1 , otrzymalibyśmy powietrze silnie nienasycone (przedstawione tym samym punktem 3) o wyższej temperaturze. Sprężanie zaś powietrza z mgłą (punkt 2, t_2) dałoby po sprężeniu powietrze nienasycone. Zatem przy sprężaniu następuje osuszenie (względne) powietrza i wzrost jego temperatury.

Podobne zjawiska zachodzą w atmosferze (wzrost ciśnienia — susza, spadek ciśnienia — deszcz).

6.2.9. Nieodwracalność procesu suszenia

Wobec tego, że występują nieodwracalności podczas samego suszenia, a również w zagrzewaczu, musi mieć miejsce ogólny wzrost entropii układu ΔS . Jest on sumą zmian entropii powietrza ΔS_p , czynnika grzejnego w zagrzewaczu ΔS_h i materiału suszonego ΔS_M

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_h + \Delta S_M \quad [6-113]$$

Licząc te zmiany entropii na 1 kg odparowanej wilgoci możemy wyrazić zmianę ΔS_p

$$\Delta S_p = \frac{S_2 - S_1}{X_2 - X_1} \quad [6-114]$$

gdzie S_1 i S_2 — entropie liczone na 1 kg powietrza suchego w powietrzu wlotowym S_1 i odlotowym S_2 (1 kg tego powietrza odparowuje $X_2 - X_1$ wilgoci). W zagrzewaczu para grzejna o temperaturze T_h oddaje ciepło Q_h na 1 kg powietrza suchego. Ciepło to jak wiemy jest równe $(i_1' - i_1)$. Ale podczas suszenia entalpia jest stała, więc $i_1' = i_2$, czyli Q_h jest równe $(i_2 - i_1)$. Stąd zmiana entropii czynnika grzejnego na 1 kg powietrza suchego wynosi $-(i_2 - i_1)/T_h$, a na 1 kg odparowanej wilgoci

$$\Delta S_h = - \frac{(i_2 - i_1)}{(X_2 - X_1)T_h} \quad [6-115]$$

Jeżeli s' oznacza entropię ciała suszonego na wlocie, s'' — na wylocie z suszarni (na 1 kg suchego ciała stałego), zaś na G kg powietrza suchego przypada M kg suchego ciała stałego, wówczas analogicznie $M(s'' - s')$ będzie oznaczać zmianę entropii ciała suszonego na 1 kg suszu $M(s'' - s')/G$ — na 1 kg powietrza suchego, a na 1 kg odparowanej wilgoci

$$\Delta S_M = \frac{M(s'' - s')}{G(X_2 - X_1)} \quad [6-116]$$

Wartość ΔS_M jest zwykle ujemna, bo $s'' < s'$ wobec ubytku materiału przy suszeniu. Również ujemna jest wartość ΔS_h , tylko ΔS_p jest dodatnie. Stąd znajduje się całkowitą wartość ΔS . Jest ona miarą nieodwracalności procesowych i może stanowić podstawę do obliczeń, ile ciepła ΔQ z ogólnego wkładu Q idzie na pokrycie tych nieodwracalności.

W rozważaniach poprzednich (pkt. 2.2) wyjaśniono, że miarą nieodwracalności procesu rzeczywistego jest strata egzergii ΔB . Strata ta może być określona z definicji egzergii jako iloczynu temperatury otoczenia T_0 i sumy ogólnej zmiany entropii całego układu ΔS (prawo Gouya-Stodoli)

$$\Delta B = T_0 \Delta S \quad [6-117]$$

Strata egzergii jest równoznaczna z nadwyżką pracy ΔL procesu rzeczywistego w porównaniu z procesem odwracalnym, a więc:

$$\Delta L = T_0 \Delta S \quad [6-118]$$

Ta nadwyżka była wytworzona kosztem ciepła, np. pary o temperaturze T_h (przez silnik cieplny). Odpowiada temu ciepło

$$Q = \frac{T_h}{T_h - T_0} \Delta L = \frac{T_h}{T_h - T_0} T_0 \Delta S \quad [6-119]$$

gdzie $(T_h - T_0)/T_h$ — sprawność silnika.

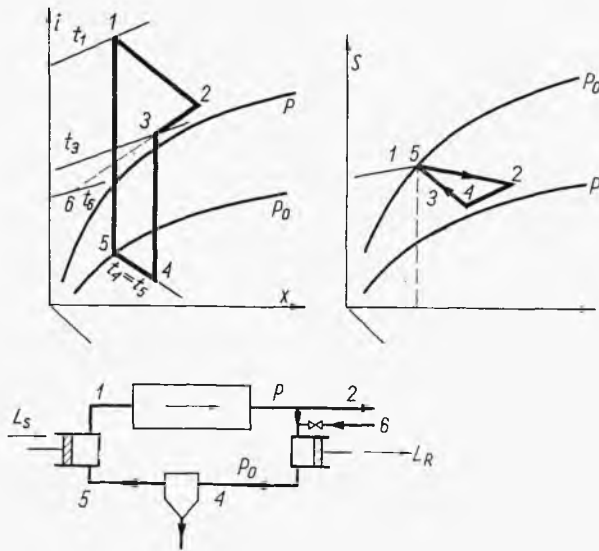
Okazuje się, że nadwyżka ta niemal równa ogólnemu zużyciu ciepła (na 1 kg odparowanej wilgoci w suszarni)

$$Q = \frac{i_1 - i_2}{X_2 - X_1} \quad [6-120]$$

A więc niemal całe ciepło zapotrzebowane przez suszarnię jest zużyte na pokrycie nieodwracalności procesowych, co świadczy o perspektywicznych możliwościach ulepszenia tego procesu.

6.2.10. Suszenie z wkładem pracy

Suszenie z wkładem pracy stanowi obecnie jeszcze raczej teoretyczny proces ze zredukowanymi częściowo nieodwracalnościami (rys. 6-38). Powietrze odlotowe 2 jest rozprężane od ciśnienia P do P_0 z uzyskaniem pra-



Rys. 6-38. Suszenie z wkładem pracy

cy L_R . Dodaje się też nieco świeżego powietrza 6 w celu zamknięcia bilansu wilgoci. Po oddzieleniu mgły powstałej przy ekspansji powietrze jest sprężone do ciśnienia P z wkładem pracy L_s .

Na wykresie $(i-X)$ można przedstawić linie nasycenia dla ciśnienia P_0 i P . Suszenie przebiega wzdłuż izentalpy (1, 2). Stan 3 wynika z reguły

linii prostej (2, 6) i reguły dźwigni zależnie od ilości dodawanego powietrza świeżego 6. Przenosząc punkt 3 na wykres ($S-X$) mamy tym samym punkt 4 po ekspansji, więc i izotermę mgły t_4 , którą możemy odszukać na wykresie ($i-X$). Stąd też określamy punkt 5. Aby punkt 5 wypadł dla tej samej wartości X co punkt 1 (sprężanie 5, 1), jak widać punkt 3 musi być odpowiednio usytuowany, co oznacza konieczność dodawania określonej ilości świeżego powietrza 6.

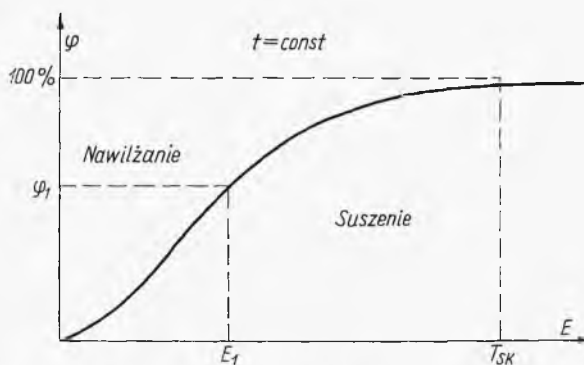
Według opisanego sposobu można znaleźć wartość ΔS_p [6-114]. Odejmując od niej wartość ΔS_M [6-116], znajdziemy ostateczną zmianę entropii układu ΔS . Wartość ta będzie niższa w zwykłym procesie suszenia na skutek redukcji nieodwracalności. Redukcja ta wywołana jest zastąpieniem nieodwracalnego zagrzewacza przez rozprężarkę pracującą niemal odwracalnie.

Ostateczne zużycie energii jest tu znacznie niższe niż w suszarni zwykłej. Jednakże trudności techniczne prowadzenia rozprężania i oddzielania mgły nie pozwalają jeszcze na realizowanie tego procesu w sposób ekonomiczny.

6.2.11. Wykres równowagi suszarniczej

W danej temperaturze występuje związek między zawartością wilgoci w materiale stałym oraz z zawartością wilgoci w powietrzu będącym w stanie równowagi z tym materiałem.

Podając stan powietrza w postaci wilgotności względnej (w danej temperaturze), a fazy stałej jako T kg wilgoci na 1 kg suchej substancji, rów-



Rys. 6-39. Izoterma równowagi suszarniczej

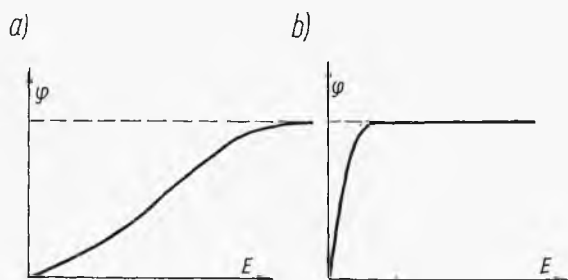
Rys. 6-39. Izoterma równowagi suszarniczej

nowągę można przedstawić dość typowym wykresem podanym na rys. (6-39).

Jeżeli powietrze ma stan φ_1 , wówczas w stanie równowagi w fazie stałej jest E_1 wilgoci. Przy zawartości $E < E_1$ materiał taki dążąc do stanu

równowagi będzie się nawilżał, natomiast przy $E > E_1$ materiał będzie wysychał. Wartość E_1 (dla danego φ_1) jest określana mianem wilgotności związanej, wskazując kres możliwości suszenia danym powietrzem φ_1 . Stąd też pole poniżej krzywej oznacza szereg stanów (powietrze + faza stała), w których zachodzić będzie suszenie, pole zaś nad krzywą równowagi oznacza zakres nawilżania.

Krzywa równowagi może mieć różne położenia (rys. 6-40). W przypadku płaskiego jej przebiegu mamy materiał higroskopijny, który nawet w zetknięciu z niezbyt wilgotnym powietrzem będzie się nawilżał (duże pole nawilżania, rys. 6-40a), w przypadku przeciwnym, bardzo stromego prze-



Rys. 6-40. Izotermy dla materiałów higroskopijnych i niehigroskopijnych

biegu początkowego, materiał stykający się nawet z bardzo wilgotnym powietrzem będzie miał w stanie równowagi małą zawartość wilgoci — jest to materiał niehigroskopijny (rys. 6-40b).

Dla szeregu temperatur otrzymuje się pęk takich izoterm równowagi. Na ogół jednak w układach (φ, T) mają one bliski przebieg w umiarkowanym zakresie temperatur.

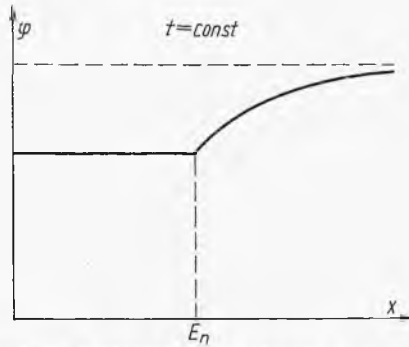
Charakter krzywej równowagi zależy od sposobu związania wilgoci z parą stałą. Sposobów tych jest wiele: woda może być zawarta w kapilarach, w roztworze zwykłym lub koloidalnym, w kryształach, lub też może być związana chemicznie (wodorotlenki). Istnieje opracowany cały system klasyfikacji sposobu wiązania wody z ciałem stałym.

W przypadku materiałów włóknistych lub sypkich wilgoć jest zawarta w kapilarach (szczelinach, porach). Prężność pary nad meniskiem wody w kapilarach (dobrze przez nią zawilżonych) stosownie do prawa Kelvina niższa niż nad płaską powierzchnią wody.

Początkowo, gdy wypełnione są wszystkie kapilary, prężność pary jest taka jak nad powierzchnią płaską ($\varphi = 100\%$). Przy postępie suszenia odkrywają się kapilary duże, bo w nich jest duży menisk r , a stąd duża prężność p . W miarę postępu suszenia, a więc ubytku zawartości wilgoci w fazie stałej duże kapilary całkowicie wysychają, natomiast odkrywają się kapilary mniejsze, w których prężność pary p jest coraz niższa. Stąd też w miarę

zmniejszenia się zawartości wilgoci E maleje dla tych materiałów równowagowa wilgotność powietrza (rys. 6-39).

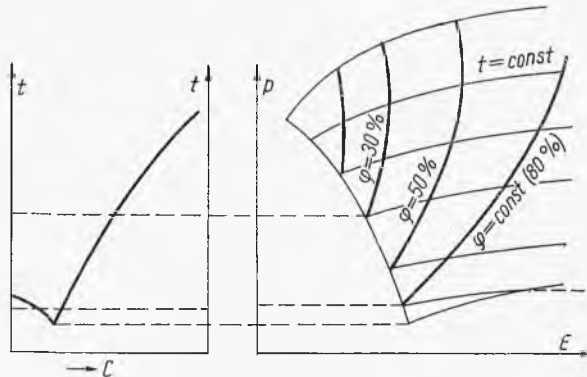
Przy suszeniu materiałów z wilgocią w postaci roztworu nielotnych ciał stałych, ze wzrostem stężenia tego roztworu (w miarę postępu suszenia) jak wiemy, maleje nad nim prężność pary wodnej. Stąd też otrzymuje



Rys. 6-41. Izoterma dla roztworu nasyconego

się charakterystyczną krzywą równowagi suszarniczej dla tego typu (rys. 6-41), gdzie E_n oznacza zawartość wilgoci, przy której roztwór jest w stanie nasyconym. Przy $E \approx 0$ może występować efekt kapilarny (dla $E = 0$ jest $\varphi = 0$).

Szczególnie interesuje nas wilgotność równowagowa nad roztworem niektórych ciał stałych (lub cieczy), stosowanych do suszenia powietrza. Prężność pary nad roztworem nienasyconym maleje w miarę wzrostu jego



Rys. 6-42. Konstrukcja izoterm z wykresu krystalizacji

stężenia C lub zmniejszenia zawartości wody E . Ze wzrostem temperatury, jak wskazuje wykres równowagi krystalizacyjnej (rys. 6-42), rośnie stężenie roztworu nasyconego, a więc maleje wartość E_n na wykresie suszarniczym. Tłumaczy to charakter przebiegu izoterm na wykresie (p, E) . Dla dowolnego punktu takiej izotermy można określić wilgotność względną

równowagi suszarniczej danego materiału (rys. 6-44a), wówczas materiał taki będzie trwał w postaci suchych, sypkich kryształów.

W przypadku gdy φ dla roztworu nasyconego leży w polu tych wahań (rys. 6-44b), zależnie od fluktuacji wilgotności atmosferycznej materiał będzie pochłaniał wilgoć, tworząc pewne ilości roztworu nasyconego, a następnie przy spadku wilgotności atmosferycznej będzie wysychał, czyli będzie zachodziło bardzo niedogodne zbrylenie sypkiego początkowo ładunku w jedną zwartą masę.

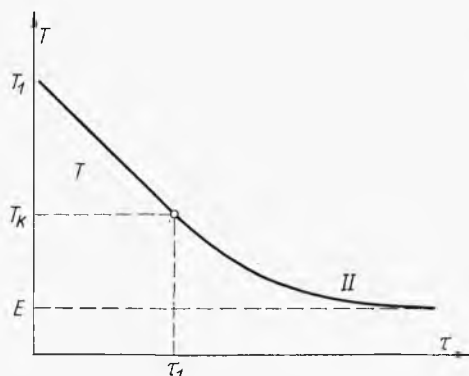
W przypadku gdy dla roztworu nasyconego wartość φ jest niższa niż fluktuacja atmosfery (rys. 6-44c), kryształy takiego materiału będą ciągle chłoniąc wilgoć z atmosfery, zamieniając się w końcu całkowicie w roztwór (rozpływania się soli).

W przypadku soli uwodnionych analogiczne sytuacje mogą powodować przemianę soli uwodnionej w sól bezwodną, jeżeli zakres AB (rys. 6-43) leży w zakresie wahań wilgotności atmosferycznej. Następuje wówczas wietrzenie soli uwodnionej, czemu towarzyszy zwykle rozsypywanie się jej spowodowane zmianą objętości właściwej.

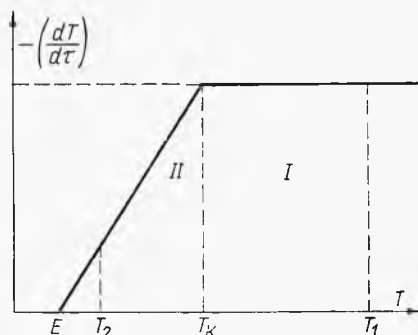
6.2.12. Szybkość suszenia

Weźmy pod uwagę proces przy ustalonych warunkach suszenia, a więc gdy przepływ powietrza wokół bryły materiału stałego suszonego jest wystarczająco duży, tak że nie następuje zmiana wilgotności i temperatury tego strumienia.

Mierząc ubytek masy próbki suszonej w miarę upływu czasu, można określić zmianę zawartości wilgoci ciała stałego T w zależności od czasu τ (rys. 6-45). Początkowo obserwuje się prostoliniową zależność. Po przekro-



Rys. 6-45. Zmiana wilgotności w czasie

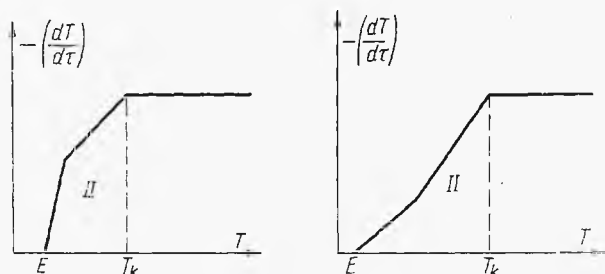


Rys. 6-46. Szybkość suszenia

czeniu wilgotności T_K , zwanej krytyczną, zmienia się tempo ubytku wilgotności. Dąży ona asymptotycznie do wartości E równowagowej w stosunku do powietrza suszącego.

Różniczkując linię o wilgotności $T = f(\tau)$, otrzymamy szybkość suszenia ($-dT/d\tau$), którą można przedstawić jako funkcję zawartości wilgoci. Typowy wynik przedstawiono na rys. 6-46.

Widoczne są dwa okresy suszenia. Pierwszy, odpowiadający zmianie wilgotności od początkowej T_1 do krytycznej T_K , jest okresem stałej szyb-



Rys. 6-47. Nietypowe linie szybkości suszenia

kości suszenia. W okresie drugim obserwuje się liniowy spadek szybkości suszenia względem czasu. Niekiedy obserwuje się załamania linii szybkości dla drugiego okresu (rys. 6-47).

W okresie pierwszym cała powierzchnia materiału jest wilgotna tak, że prężność pary wodnej jest nad nią taka sama jak nad powierzchnią czystej wody. Odpowiada tej prężności wilgotność powietrza X_w . Jeżeli w powietrzu suszącym wilgotność ta jest X , wówczas pod wpływem różnicy ($X_w - X$) następuje ruch masy co prowadzi do sformułowania szybkości suszenia w pierwszym okresie przy pomocy ogólnego równania

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = k'_g(X_w - X)F \quad [6-121]$$

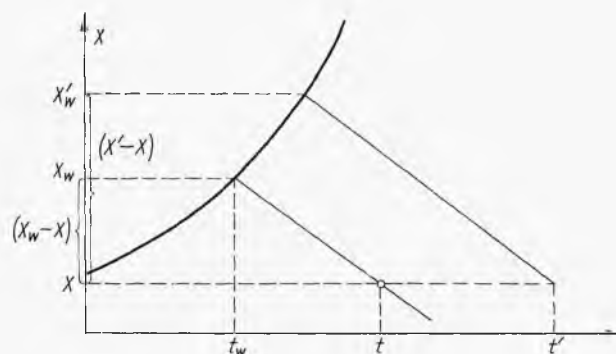
gdzie k'_g — zmodyfikowany współczynnik wnikania masy po stronie powietrza, a F — powierzchnia suszona przypadająca na 1 kg suchej substancji.

Analogicznie jak knot termometru wilgotnego w psychrometrze, który stale „przeżywa” pierwszy okres, również i powierzchnia materiału suszonego w pierwszym okresie mieć będzie temperaturę termometru wilgotnego t_w , którą można łatwo znaleźć według znanego sposobu na wykresie (t, X) z parametrów powietrza suszonego. Stąd na linii $\varphi = 100\%$ (nasyce- nia) znajdziemy zawartość wilgoci X_w , a więc i różnicę ($X_w - X$), przedstawioną na rys. (6.48).

Stąd też zmieniając stan (t, X) powietrza suszonego można określać, jak będzie zmieniać się ta różnica ($X_w - X$) w pierwszym okresie. Widocz-

ne jest, że zwiększenie temperatury powietrza będzie powodować wzrost tej różnicy (rys. 6-48). Daje to możliwość określenia, ile razy wzrośnie szybkość suszenia (lub $X_w - X$) przy wzroście temperatury powietrza suszącego od t do t' ($X = \text{const}$). Analogicznie można badać, jak będzie wzrastać szybkość suszenia, gdy będzie zmniejszona wilgotność powietrza X (przy stałej jego temperaturze).

Jak wskazuje równanie [6-121] dalszymi sposobami podwyższenia szybkości suszenia w pierwszym okresie będą: zwiększenie prędkości przepły-



Rys. 6-48. Warunki pierwszego okresu suszenia

wu powietrza (wzrost współczynnika k'_g — stosownie do praw przenikania masy), oraz rozdrobnienie materiału, a stąd zwiększenie powierzchni suszonej F przypadającej na 1 kg suchej substancji.

Aby określić czas trwania pierwszego okresu, należy znać wilgotność krytyczną T_K , przy której kończy się ten okres. Wówczas przy wilgotności początkowej otrzymamy czas trwania równy

$$\tau_1 = \frac{T_1 - T_K}{k'_g(X_w - X)F} \quad [6-122]$$

W okresie drugim szybkość suszenia maleje prostoliniowo (rys. 6-46)

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = K(T - E) \quad [6-123]$$

Współczynnik proporcjonalności K zwany jest współczynnikiem suszarniczym. Znając go, możemy określić przez całkowanie ($E = \text{const}$) czas trwania okresu drugiego przy suszeniu od dowolnej wilgotności $T \leq T_K$ do wilgotności T_2

$$\ln \frac{T - E}{T_2 - E} = K\tau_2 \quad [6-124]$$

Jeżeli okres drugi następuje po okresie pierwszym (a więc suszenie nie zaczyna się od razu w warunkach drugiego okresu), wówczas $T = T_K$.

Istnienie drugiego okresu, tj. zmniejszanie się szybkości suszenia, może być spowodowane tym, że na powierzchni suszonej w pierwszej chwili stężenie wilgoci tak spada do pewnej lokalnej wartości T_{SK} , że i wilgotność równowagowa spada ($\varphi < 100\%$), czyli że ciśnienie cząstkowe spada poniżej prężności odpowiadającej czystej wodzie. Drugą przyczyną może być fakt wystąpienia miejsc suchych na powierzchni suszonej. Choć szybkość lokalna parowania z miejsc wilgotnych jest niezmienna, to jednak licząc na całą powierzchnię F fazy stałej, otrzymamy mniejszą wypadkową szybkość suszenia.

Fakt występowania niekiedy załamania na linii szybkości drugiego okresu suszenia można tłumaczyć tym, że w pewnym momencie powierzchnia zewnętrzna bryły suszonej zupełnie wysycha, a powierzchnia parowania cofa się w głąb par bryły. Dochodzi nowy opór dyfuzji pary wodnej przez suchą, porowatą warstwę do powierzchni bryły i przewodzenia ciepła przez tę warstwę, co zmienia charakter linii szybkości.

Występuje związek między stałą suszarniczą K i wilgotnością krytyczną T_K . Pierwszy moment drugiego okresu jest jednocześnie ostatnim momentem okresu pierwszego, stąd szybkość suszenia w tym momencie można wyrazić dwiema zależnościami

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_K = K(T_K - E) = \frac{T_1 - T_K}{\tau_1} \quad [6-125]$$

A więc znając wilgotność krytyczną T_K , można już obliczyć stałą suszarniczą z powyższej zależności.

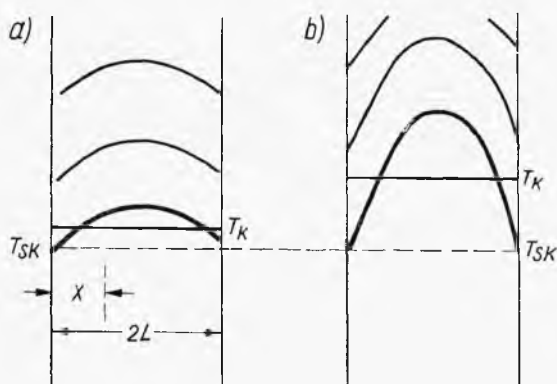
Wilgotność krytyczna nie jest własnością materiału suszonego, ale zależy od warunków prowadzenia procesu. Jest to uwarunkowane tym, że okres pierwszy kończy się przy określonej zawartości wilgoci na samej powierzchni bryły T_{SK} .

Wartość T_{SK} może być odczytana z pewnym przybliżeniem z krzywej równowagi (rys. 6-39) (gdy prędkość pary spada poniżej $\varphi = 100\%$) i gdy to zjawisko, a nie częściowe wysychanie powierzchni powoduje powstanie drugiego okresu. Jednakże średnia zawartość wilgoci w bryle w tym momencie, czyli wilgotność krytyczna T_K , będzie różna w zależności od szybkości (tempa) suszenia. Im większe było to tempo, tym wyższa jest wartość T_K . Zależności te określać trzeba zwykle doświadczalnie. Tylko w przypadku materiału, w którym wilgoć wędruje na zasadzie dyfuzji (suszenie dyfuzyjne), można obliczyć odchylenie wilgotności krytycznej T_K od wilgotności powierzchniowej T_{SK} , cechującej koniec pierwszego okresu (a odczytywanej jak było podane z krzywej równowagi suszarniczej).

Należy wreszcie dodać, że w drugim okresie temperatura materiału suszonego nie jest już równa temperaturze termometru wilgotnego, ale w miarę suszenia zbliża się do temperatury powietrza, co jest wynikiem przesunięcia równowagi dynamicznej. Temperatura materiału musi rosnąć, aby i tempo konwekcji było mniejsze.

6.2.13. Wilgotność krytyczna przy suszeniu dyfuzyjnym

W przypadku suszenia dyfuzyjnego musi występować gradient stężeń wilgoci, tj. stężenie musi maleć w kierunku jej ruchu. Przy obustronnym suszeniu nieskończonej dużej płyty rozkład stężeń wilgoci w płycie będzie miał charakter przedstawiony na rys. 6-49. Każda krzywa odnosi się do określonego czasu. Im większa jest szybkość suszenia (np. bardziej gorące powietrze suszące), tym bardziej strome są te krzywe. Z chwilą gdy na powierzchni stężenie wilgoci osiąga wartość T_{SK} , kończy się pierwszy okres



Rys. 6-49. Rozkład wilgotności w suszonej płycie

(grube linie), a przeciętna zawartość wilgoci (linia pozioma) jest T_K . Widoczne jest, że przy dużej szybkości suszenia (rys. 6-49b) różnica $(T_K - T_{SK})$ jest znacznie wyższa niż przy małej (rys. 6-49a), a więc ze wzrostem szybkości suszenia T_K rośnie.

Wniosek ten można też wyprowadzić matematycznie. Dyfuzja nie ustalona w czasie (normalna do obydwu powierzchni płyty nieskończonej) może być opisana wyprowadzonym znanym równaniem różniczkowym

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad [6-126]$$

gdzie D — współczynnik dyfuzji wilgoci. Stężenie wilgoci C może być łatwo związane z zawartością wilgoci T na zasadzie zależności

$$C = \rho T \quad [6-127]$$

gdzie ρ — gęstość substancji (pomijamy skurcz przy suszeniu).

Warunki brzegowe dla całkowania tego równania różniczkowego wynikają z warunków procesu. Na początku ($\tau = 0$) w całej płycie jest jednako-

we stężenie wilgoci C_0 ($C = C_0$) przy dowolnym X (pierwszy warunek). Jednocześnie nie ma też gradientu na linii rozkładu wilgoci ($\partial C/\partial X = 0$) przy dowolnym X (drugi warunek).

Szybkość parowania z powierzchni płyty ($X = 0$) jest stała przez cały czas pierwszego okresu suszenia (dowolne τ). Oznaczając szybkość parowania z jednostki powierzchni w pierwszym okresie $k'(X_w - X)$ przez α , możemy ją też wyrazić równaniem dyfuzji $D(\partial C/\partial X)_{X=0}$. Analogicznie dla drugiej strony płyty o grubości $2L$ będzie też $D(\partial C/\partial X)_{X=2L}$, skąd otrzymamy trzeci i czwarty warunek graniczny w postaci następującej zależności dla dowolnego czasu:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{X=0} = -\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{X=2L} = \frac{\alpha}{D} \quad [6-128]$$

Na zasadzie tych czterech warunków granicznych można scałkować równanie dyfuzji, co przedstawia zresztą osobny problem matematyczny. Scałkowane równanie ma postać następującą:

$$C = C_0 + \frac{\alpha}{2DL} \left[2XL - \frac{2}{3}L^2 - X^2 + 2D\tau \right] + \frac{4L\alpha}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n + 1}{n^2} \right] \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 D\tau}{4L^2}\right) \cos \frac{n\pi x}{L} \quad [6-129]$$

Równanie to przedstawia zatem krzywe rozkładu wilgoci w płycie dla różnych czasów. Uwzględniając zależność [6-127] między C i T , otrzymamy stąd

$$\frac{(T_0 - T)}{\alpha L} \varrho D = \frac{(X - L)^2}{2L^2} - \frac{1}{6} + \frac{D\tau}{L^2} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n + 1}{n^2} \right] \exp\left(n^2 \frac{\pi^2 D\tau}{4L^2}\right) \cos \frac{n\pi}{L} \quad [6-130]$$

gdzie T_0 — początkowa wilgotność płyty, T — wilgotność w miejscu X i czasie τ . Dla niezbyt krótkich czasów τ można opuścić sumę szeregu, otrzymując

$$\frac{(T_0 - T) D \varrho}{\alpha L} \approx \frac{(X - L)^2}{2L^2} - \frac{1}{6} + \frac{D\tau}{L^2} \quad [6-131]$$

W końcu pierwszego okresu ($\tau = \tau_1$) dla powierzchni ($X = 0$, $X = 2L$) jest $T = T_{SK}$, skąd otrzymamy

$$\frac{(T_0 - T_{SK}) D \varrho}{L} = \frac{1}{3} + \frac{D\tau_1}{L^2} \quad [6-132]$$

Ale według [6-122] czas trwania pierwszego okresu τ_1 jest stosunkiem

$$\tau_1 = \frac{T_0 - T_K}{\alpha F} \quad [6-133]$$

Uwzględniamy też, że objętość płyty na 1 kg suchej substancji (FL) jest odwrotnością gęstości suchej substancji

$$FL = \frac{1}{\varrho} \quad [6-134]$$

Po uwzględnieniu tego w równaniu [6-132] otrzymamy ostatecznie wyrażenie dla wilgotności krytycznej T_K

$$\frac{T_K - T_{SK}}{\alpha L} D\varrho = \frac{1}{3} \quad [6-135]$$

Analogiczny wywód dla nieskończonego walca daje identyczne wyrażenie z wartością $1/4$ (zamiast $1/3$), dla kuli zaś prawa strona równa jest $1/5$.

6.2.14. Współczynnik suszarniczy dla procesu dyfuzyjnego

Z zależności między współczynnikiem suszarniczym K oraz wilgotnością krytyczną [6-125]

$$K(T_K - E) = \alpha F \quad [6-136]$$

oraz z zależności [6-134] dla F mamy

$$\frac{1}{K} = \frac{\varrho L}{\alpha} (T_K - E) \quad [6-137]$$

Eliminując w tym równaniu wartość T_K przy pomocy równania [6-135], otrzymamy

$$\frac{1}{K} = L \left[\frac{L}{3D} + \varrho \frac{(T_{SK} - E)}{\alpha} \right] \quad [6-138]$$

Współczynnik ten pozwala określać szybkość w drugim okresie suszenia.

Dyskusja tego wyrażenia wskazuje, że jeżeli w materiale dyfuzja jest bardzo łatwa (duże D), wówczas można opuścić pierwszy człon w nawiasie, otrzymując

$$\frac{1}{K} = \frac{L\varrho}{\alpha} (T_{SK} - E) \quad [6-139]$$

Współczynnik K , a stąd i szybkość suszenia w drugim okresie, będzie zależać od α , czyli od szybkości suszenia w pierwszym okresie. Stąd te same czynniki, które powodowały wzrost szybkości pierwszego okresu, a więc podwyższenie temperatury i prędkości przepływu powietrza, będą aktualne w tym przypadku. Natomiast w drugim skrajnym przypadku, gdy dyfuzja D w fazie stałej jest bardzo powolna, wyraz $L/3D$ jest bardzo duży

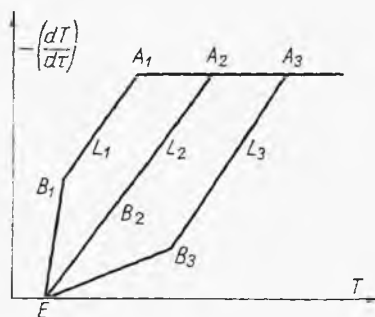
w porównaniu z wyrazem drugim równania [6-138], co daje wartość stałej suszarniczej równą

$$K = \frac{3D}{L^2} \quad [6-140]$$

Wynika stąd, że w tym przypadku zwiększenie intensywności suszenia będzie tylko uzależnione podwyższeniem temperatury materiału, a więc i powietrza (wzrost współczynnika dyfuzji D). Natomiast zwiększenie przepływu powietrza nie da tu żadnego wyniku (główny opór ruchu masy po stronie fazy stałej).

6.2.15. Charakterystyka kinetyczna suszenia materiałów ziarnistych

W tym przypadku rozkład wilgoci w materiale zależy od sił ciężkości i był omawiany w punkcie 2.2. W dolnej części poziomej warstwy sypkiej stężenie wilgoci jest większe niż w części górnej. Stąd przy suszeniu tylko dolnej powierzchni tej warstwy stężenie wilgoci w niej będzie rosło w kierunku jej ruchu. Jest to więc sytuacja zupełnie sprzeczna z prawami suszenia dyfuzyjnego. Wynika to stąd, że wędrowka wilgoci w takiej war-



Rys. 6-50. Suszenie materiału ziarnistego

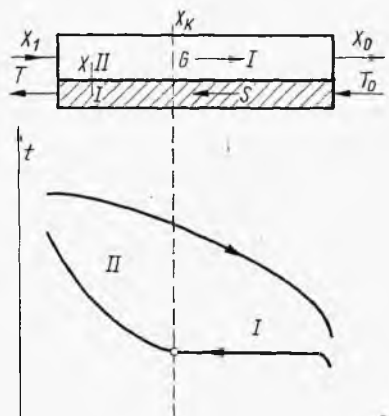
stwie jest spowodowana czynnikami hydrodynamicznymi (siły kapilarne), a nie dyfuzyjnymi. Stąd jest ona na ogół szybka, a główny opór dla ruchu masy występuje po stronie fazy gazowej.

Linie szybkości suszenia wykazują tu charakterystyczne załamania dla drugiego okresu suszenia, zależne od grubości warstwy (rys. 6-50). Pionowe załamania (punkty A) — a więc oznaczające wilgotności krytyczne, odpowiadają stanom pojawiania się na powierzchni sypkiej warstwy miejsc suchych. Im większa jest grubość warstwy, tym większa przeciętna wilgotność warstwy odpowiada temu stanowi powierzchni suszonej (początek występowania miejsc suchych), a więc tym wyższa będzie wilgotność krytyczna. W chwili, gdy urywa się ciągłość warstwy ciekłej na powierzchni, parowanie zaczyna odbywać się we wnętrzu warstwy i następuje zmiana w charakterze ruchu masy. Odpowiadają temu drugie załamania (punkty B) na liniach kinetycznych. Punkt E odpowiada wilgotności równowagowej, za-

wartej w miejscach styku ziaren i będącej w stanie równowagi z otaczającym powietrzem wilgotnym. Wobec małej ilości tej wilgoci E i dużych sił kapilarnych (małe promienie krzywizny menisków cieczy) siła ciężkości nie odgrywa tu roli, a więc wartości E nie zależą od grubości warstwy materiału.

6.2.16. Zmienne warunki suszenia

W przypadku suszenia ciągłego adiabaticznego i przeciwnieprądowego warunki rozkładu temperatur w obu fazach przedstawiono na rys. 6-51. Temperatura materiału początkowo nieco różnie (podgrzanie) do temperatury termometru wilgotnego powietrza (stałej, gdy proces jest adiabaticzny).



Rys. 6-51. Suszenie przeciwnieprądowe

Następnie w drugim okresie różnie, zbliżając się do temperatury powietrza wlotowego. Jeśli przepływ powietrza suchego jest G , a suchej substancji S , wówczas bilans odcinka suszarni daje równanie

$$S(T - T_1) = G(X - X_1) \quad [6-141]$$

lub w postaci różniczkowej

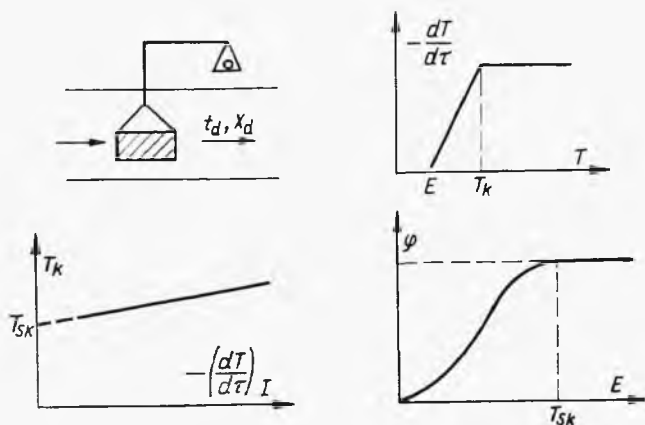
$$S dT = G dX \quad [6-142]$$

Równanie to daje zależność między wilgotnością faz (ciała stałego i gazu), a więc jest równaniem linii operacyjnej.

Zagadnienie polega na obliczeniu osobno czasu trwania pierwszego i drugiego okresu suszenia w suszarni. Do tego celu niezbędne jest przeprowadzenie badania doświadczalnego suszenia próbki materiału w warunkach ustalonych parametrów powietrza (X_d , t_d). Badanie takie daje wartości szybkości pierwszego okresu w tych warunkach oraz wilgotności krytycznej (lub stałej suszarniczej). W tym przypadku celowe jest zbadanie zależności

wilgotności krytycznej od szybkości suszenia oraz określenie krzywej równowagi suszarniczej (rys. 6-52).

Dla parametru (t_d, X_d) powietrze w suszarni doświadczalnej można określić znanym sposobem temperaturę termometru wilgotnego t_w i odpo-



Rys. 6-52. Dane doświadczeń do obliczeń

wiadającą temu wilgotność X_w z linii nasycenia. Szybkość suszenia w pierwszym okresie w tym doświadczeniu wynosi

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = k'_g(X_w - X_d)F \quad [6-143]$$

gdzie F — powierzchnia materiału suszonego na 1 kg suchej substancji.

Ponieważ zmierzono szybkość suszenia w pierwszym okresie więc z równania tego znajdziemy wartość $k'_g F$. W suszarni projektowanej przy zachowaniu podobieństwa przepływu i tej samej postaci materiału suszonego aktualny będzie ten sam iloczyn $k'_g F$.

Przebieg zmiany stanów powietrza w suszarni jest znany z parametrów (X_1, t_1) powietrza wlotowego oraz adiabatycznego charakteru przemiany (rys. 6-53).

Znając wilgotność krytyczną T_K z równania linii operacyjnej można znaleźć wilgotność X_K powietrza w tym przekroju (a więc na początku pierwszego okresu). Przy suszeniu przeciwpądowym powietrze najprzód przechodzi drugi, a potem pierwszy okres. Znając wymagania wilgotności T_0 w materiale wysuszonym, z równania linii operacyjnej znajdziemy wilgotność powietrza odlotowego z suszarni X_0 . Przebieg adiabaty umożliwia też określenie temperatury termometru wilgotnego t_w powietrza w suszarni i wilgotności X_w .

Stosownie do równania szybkości pierwszego okresu

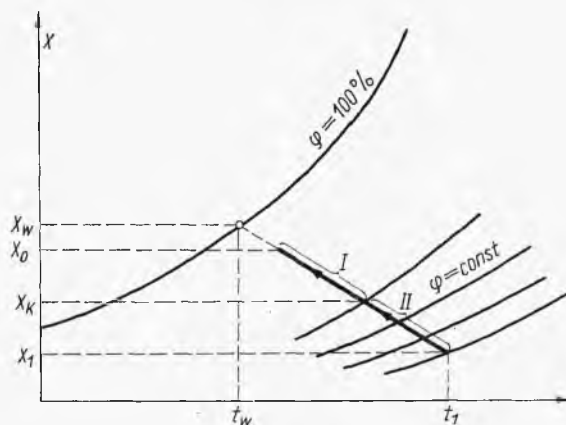
$$-\frac{dT}{d\tau} = k'_g F (X_w - X) \quad [6-144]$$

oraz zależności bilansowej różniczkowej

$$GdX = S dT \quad [6-145]$$

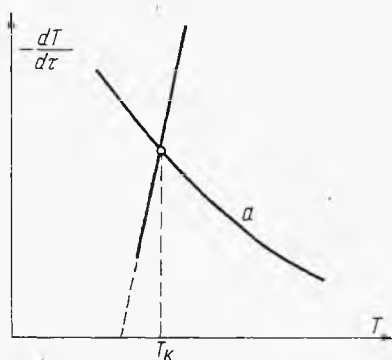
otrzymamy równanie różniczkowe

$$GdX = -k'_g F (X_w - X) d\tau \quad [6-146]$$



Rys. 6-53. Zmiany stanów powietrza w suszeniu przeciwprądowym

Rys. 6-54. Określenie wilgotności krytycznej



Równanie to można scałkować (gdyż dla procesu adiabatycznego X_w jest stałe), otrzymując czas trwania pierwszego okresu

$$\tau_1 = \frac{G}{k'_g F S} \int_{X_1}^{X_K} \frac{dX}{X_w - X} = \frac{G}{k'_g F S} \ln \frac{X_w - X_K}{X_w - X_0} \quad [6-147]$$

Występuje tu jednak pewna trudność, gdyż wilgotność krytyczna T_K (a stąd i X_K) zależy od szybkości suszenia. Jednak na zasadzie równania szybkość suszenia pierwszego okresu można określić zależność tej szybkości (lokalnej) od zawartości wilgoci w fazie stałej (linia a przedstawiona na wykresie rys. 6-54). Znajomość zmian T_K daje możliwość przedstawienia linii b .

Przecięcie tych linii daje punkt T_K wilgotności krytycznej w warunkach panujących w suszarni.

Dla dowolnej wilgotności powietrza w drugim okresie X , ($X_1 < X < X_K$) z przebiegu adiabaty (rys. 6-53) można znaleźć temperaturę t powietrza w danym przekroju suszarni. Znając parametry (t, X) powietrza, z wykresu równowagi suszarniczej danego materiału znajdziemy wilgotność równowagową materiału suszonego E względem tego powietrza.

Równanie linii operacyjnej umożliwia natomiast znalezienie, jaka jest wilgotność materiału suszonego T w miejscu, gdzie wilgotność powietrza jest X . Stąd też dla danego przekroju określamy różnicę $(T - E)$.

Dla danego stanu powietrza suszonego można obliczyć (znając X_w i $k_g F$) szybkość, z jaką przebiegałby pierwszy okres suszenia przy użyciu tego właśnie powietrza

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = k'_g F (X_w - X) \quad [6-148]$$

Dalej według wykresu doświadczalnego zależności wilgotności krytycznej T_K od szybkości suszenia w pierwszym okresie znajdziemy, jaka byłaby wówczas aktualna wilgotność krytyczna T_K . Tak więc dla stanu krytycznego byłoby

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_I = K (T_K - E) \quad [6-149]$$

Stąd znajdziemy stałą suszarniczą K , co pozwala określić szybkość lokalną suszenia w danym miejscu, gdzie wilgotność jest T

$$-\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = K (T - E) \quad [6-150]$$

A zatem dla danego miejsca, gdzie wilgotność materiału jest T , określimy szybkość lokalną — $(dT/d\tau)_{II}$. Analogiczne powtórzenie obliczeń dla innych przekrojów (inne wartości wyjściowe X) daje funkcja

$$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{II} = f(T) \quad [6-151]$$

Stąd otrzymamy czas trwania drugiego okresu

$$\tau_{II} = \int_{T_1}^{T_K} \frac{dT}{f(T)} \quad [6-152]$$

Całkę tą obliczamy graficznie wyznaczając pole pod krzywą funkcji $1/f(T)$ w zależności od T .

Suszenie współprądowe stosuje się w przypadku, gdy zachodzi obawa, że wysuszony materiał stykając się ze świeżym, a więc gorącym powie-

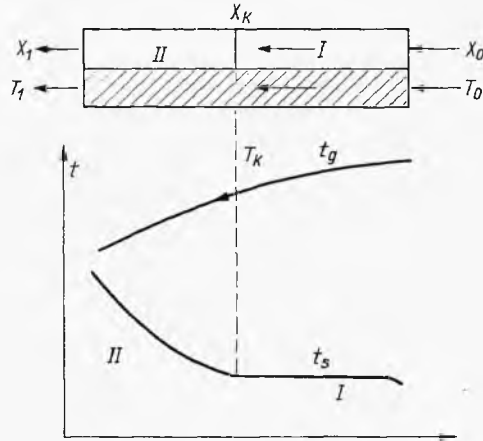
trzem może ulec zniszczeniu (np. zapaleniu). Rozkład temperatur przedstawiono na rys. 6-55.

Równania linii operacyjnej mają tu postać następującą:

$$SdT = -GdX \quad [6-153]$$

$$S(T - T_1) = -G(X - X_1) \quad [6-154]$$

Metodyka obliczania czasu pierwszego i drugiego okresu jest tu analogiczna jak dla przeciwną. Wynikają tylko pewne modyfikacje, gdyż w su-



Rys. 6-55. Suszenie współprądowe

szarni współprądowej powietrze, podobnie jak materiał suszony, najpierw przechodzi pierwszy okres (stałej szybkości suszenia), a następnie okres drugi (zmiennej szybkości).

6.2.17. Metoda entalpowa dla zmiennych warunków suszenia

Poprzednio opisana metoda zawodzi w przypadkach, gdy bardzo zimny materiał styka się w suszarni z gorącymi gazami. Wówczas mimo dodatniej różnicy potencjałów ($T - E$) może następować nie suszenie, ale nawilżanie się materiału w tej części suszarni, w której temperatura ciała stałego jest niższa od temperatury punktu rosy fazy gazowej.

W tym przypadku należy uwzględnić nie tylko równanie bilansu materiałowego, lecz także i entalpowego (19). Dla procesu adiabatycznego układ równań bilansowych będzie miał następującą postać:

$$G(X_0 - X_1) = \pm S(T_0 - T_1) \quad [6-155]$$

$$G(i_0 - i_1) = \pm S(I_0 - I_1) \quad [6-156]$$

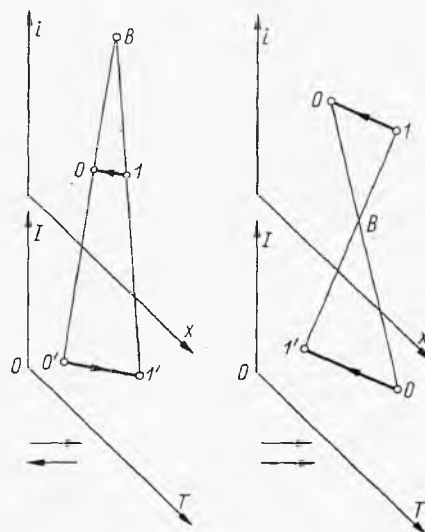
gdzie znak (+) odnosi się do przeciwną, zaś (-) do współprąd. W równaniach tych przez I oznaczono entalpię ciała stałego odniesioną do 1 kg

na z biegunem B , a mianowicie spełnienie proporcji na układzie dwóch wykresów

$$\frac{BO}{BO'} = \frac{BI}{BI'} = \frac{S}{G} \quad [6-159]$$

Rozszerzenie wykresów zmienia położenie bieguna B , ale zależność ostatnia pozostaje słuszna. W przypadku gdy $G < S$, biegun operacyjny B

Rys. 6-57. Związek bilansowy na dwóch wykresach



dla układu przeciwwprądowego znajdzie się u dołu rysunku. Podana zależność będzie też aktualna dla różniczkowego odcinka procesowego, gdyż układ równań bilansowych ma postać

$$G dX = \pm S dT \quad [6-160]$$

$$G di = \pm S dI \quad [6-161]$$

Stąd wynika zależność

$$\frac{di}{dX} = \frac{dI}{dT} \quad [6-162]$$

Nachylenia odcinków różniczkowych drogi przemiany na obu wykresach będą zatem jednakowe. Biegun operacyjny B będzie też wspólny dla wszystkich odcinków danego procesu.

Wyznaczenie drogi procesu (na linii bilansowej) wymaga uwzględnienia równań różniczkowych przenikania masy i przenikania ciepła, mających następującą postać:

$$Gs dt = \alpha a (t - t_s) dh \quad [6-163]$$

$$G dX = K'_g a (X - X_s) dh \quad [6-164]$$

gdzie h — wysokość lub długość suszarni, (αa) — współczynnik objętościowy konwekcji ciepła w fazie gazowej, $K'_g a$ — zmodyfikowany (sumaryczny) współczynnik przenikania masy obejmujący opory obu faz, X_s — wilgotność fazy gazowej będącej w równowadze z fazą stałą, t_s — temperatura ciała stałego.

Ostatnie równanie mnożymy przez ciepło parowania r_0 (wilgoci w temp. 0°C) i sumujemy iloczyn z rozwiązaniem poprzednim. Wprowadzono oznaczenia:

$$i'_s = i_s \left(\frac{\alpha}{K'_g s} \right) + (st + r_0 X_s) \left(1 - \frac{\alpha}{K'_g s} \right) \quad [6-165]$$

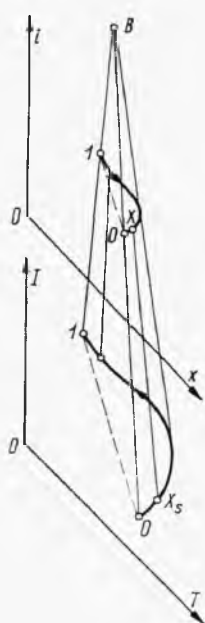
gdzie i_s — oznacza entalpię gazu o parametrach (t_s, X_s) . Ostatecznie po wielu przekształceniach otrzymamy stąd

$$G di = K'_g a (i - i'_s) dh \quad [6-166]$$

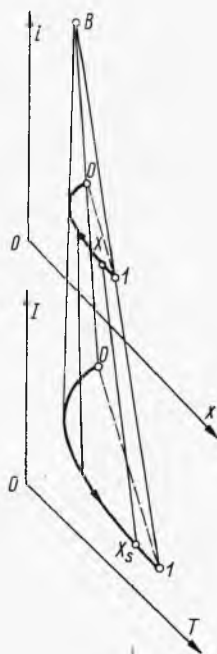
Dzieląc stronami równania [6-166] i [6-164], otrzymamy

$$\frac{di}{dx} = \frac{i - i'_s}{X - X_s} \approx \frac{\Delta i}{\Delta X} \quad [6-167]$$

Powyższa zależność pozwala określać drogę zmian stanu gazów (a stąd i fazy stałej) w oparciu o metodę przyrostów skończonych. Znając stany wlotowe gazu (X_0, i_0) oraz fazy stałej (T_1, I_1), zakładamy orientacyjnie skład gazu wylotowego (X_0, i_0). Daje to możliwość wykreślenia na rys. 6-58 linii



Rys. 6-58. Linia procesu przeciwprądowego suszenia ciała stałego



Rys. 6-59. Linia procesu przeciwprądowego suszenia gazu

bilansowych fazy gazowej, a ze znajomości proporcji bilansowej G/S — również punktu operacyjnego B , jak też linii bilansowej dla fazy stałej (linia przerywana). Następnie w oparciu o ostatnie równanie [6-167] i znajomość stanu O znajdujemy nachylenie odcinka równowagowego (Δi , ΔX) i stąd jego przebieg. Analogiczny przebieg równoległego odcinka na wykresie fazy stałej wykreślamy przy pomocy punktu operacyjnego B . Procedurę tę powtarza się wiele razy, aż do uzyskania stanu końcowego (X_0 , i_0). Jeżeli będzie on zgodny z wartościami założonymi, świadczy to o poprawności tego założenia. W przypadku przeciwnym założenia się poprawia i obliczenia powtarza (metoda iteracji). W ten sposób uzyskuje się krzywe procesowe dla obydwu faz.

Zauważmy teraz, że stosownie do równania [6-159] promień wychodzący z punktu operacyjnego B przecina obie krzywe procesowe w punktach (i , X) oraz (I , T), a więc daje stany obu faz w danym przebiegu suszarni (współrzędne linii operacyjnej). Na wykresie fazy stałej można ponadto odczytać wartości X_s dla wymienionego punktu przecięcia. Całkując równanie [4-169], otrzymamy stąd wyrażenie

$$h = \frac{G}{K'_g a} \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{X - X_s} \quad [6-168]$$

Znając szereg wartości X , X_s , z przebiegu pęku promieni wychodzących z punktu B możemy stąd obliczyć numerycznie lub graficznie całość występującą w ostatnim równaniu, a zatem znaleźć wysokość lub długość suszarni.

Analogiczna metoda może być też zastosowana do procesu suszenia gazu (nawilżanie ciała stałego, adsorpcja) w ciągłym procesie adiabatycznym. Wówczas, jak wskazano na rys. 6-59, na jednym końcu aparatu (przy wylocie gazu) w przypadku zetknięcia gorącego ciała stałego z zimnym gazem może zajść niepożądane nawilżanie gazu. Metodyka obliczania tego procesu suszenia gazu (nawilżanie ciała stałego) jest taka sama jak i opisana poprzednio.

LITERATURA DO ROZDZ. 6

1. *Amelin A.G.*: Powstawanie mgły przez kondensację pary. WNT. Warszawa 1968.
2. *Черныбыльський И. И.*: Сушильные установки химической промышленности. Техника. Киев 1969.
3. *Ginzburg A.S.*: Suszenie metodą fluidyzacji. WNT. Warszawa 1969.
4. *Исследование по сушильным и термическим процессам.* Наука и Техника. Минск 1968.
5. *Kneule F.*: Das Trocknen — Aarau — Sauerländer 1959.
6. *Kroll K.*: Trocknen und Trocknungsverfahren. Springer Verlag. Berlin 1959.

7. *Krischer O.*: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Springer Verlag. Berlin 1956.
8. *Fiłonięko G.*: Urządzenia suszarnicze. WNT. Warszawa 1956.
9. *Kamler W.*: Wentylacja i klimatyzacja. PWN. Warszawa 1954.
10. *Lebiediew P.D.*: Wymienniki ciepła, urządzenia suszarnicze i chłodnicze. WNT. Warszawa 1970.
11. *Лосецке X. В.*: Сушка и обезвоживание. Пищепром. Москва 1959.
12. *Ладыженский Р. М.*: Кондиционирование воздуха. Пищепром. Москва 1952.
13. *Лыков А. В.*: Тепло, массообмен в процессах сушки. Газэнергоиздат. Москва 1956.
14. *Лыков А. В.*: Теория сушки. Энергия. Москва 1968.
15. *Лыков А. В.*: Молекулярная сушка. Пищепром. Москва 1966.
16. *Нахратюн К. А.*: Сушка и обжиг. Гильса. Москва 1962.
17. *Vaneček V.*: Fluidní sušení. Stat. Nakl. Praha 1967.
18. *Романков П. Г.*: Сушка в кипящем слое. Химия. Ленинград 1964.
19. *Ciborowski J., Sieniutycz S.*: Chem. Stos. VI, 3B, 245 (1969).

Rozdział 7

TECHNIKA REAKCJI CHEMICZNYCH

SYMBOLE DO ROZDZ. 7

- a — liczba moli w równaniu stechiometrycznym (składnika A), aktywność
 b — liczba moli w równaniu stechiometrycznym (składnika B)
 c — ciepło właściwe
 g — przyspieszenie grawitacyjne
 i — entalpia
 k — stała szybkości reakcji, współczynnik przenikania ciepła
 n — liczba moli (n_s — substratów, n_p — produktów)
 p — ciśnienie cząstkowe
 q — liczba moli w równaniu stechiometrycznym (składnika ϱ) natężenie objętościowe przepływu
 r — liczba moli w równaniu stechiometrycznym (składnika R), szybkość reakcji
 u — prędkość liniowa
 x — ułamek molowy reagenta, odległość
 z — odległość
- C — stężenie reagenta, ciepło molowe
 D — średnica (rury), współczynnik dyfuzji
 E — energia aktywacji, funkcja rozdziału czasu
 F — powierzchnia przekroju
 G — entalpia swobodna
 H — entalpia, ciepło tworzenia (H_f)
 K — stała równowagi
 L — długość (rury)
 M — skład mieszaniny surowej
 N — liczba moli reagenta, skład mieszaniny surowej
 P — ciśnienie całkowite
 Q — ciepło procesu
 R — stała gazowa
 S — entropia
 T — temperatura absolutna
 V — objętość (reaktora V_R)
 W — natężenie molowe przepływu
 X — ułamek masowy
- α — stopień konwersji
 γ — współczynnik aktywności, ciężar właściwy
 ε — współczynnik zmiany objętości

ρ — gęstość
 λ — współczynnik oporów przepływu
 σ — selektywność składnika
 η — wydajność składnika
 τ — czas
 ψ — selektywność różniczkowa

Δ — zmiana w reakcji (liczby moli, entalpii)
 Σ — suma reakcyjna (moli, entalpii)
 π — iloraz reakcyjny (równania równowagi)
 θ — czas względny

7. TECHNIKA REAKCJI CHEMICZNYCH

7.1. Bilansowanie procesów chemicznych

7.1.1. Bilans materiałowy reakcji prostej

Weźmy pod uwagę reakcję chemiczną przedstawioną równaniem stechiometrycznym



gdzie $a, b \dots r, q \dots$ oznaczają liczby moli składników $A, B \dots B, Q \dots$

W 1 kg substratów (np. gazowych) jest zawarte n_A i n_B moli składników A i B . Oznaczmy przez α stopień konwersji najcenniejszego składnika z substratów, np. A , czyli stosunek liczby moli A przereagowanych n_{AZ} (zanikłych) do ogólnej liczby moli A przed reakcją

$$\alpha = \frac{n_{AZ}}{n_A} \quad [7-2]$$

Licząc na 1 kg reagującej masy, zanikło więc αn_A moli A , a w produktach pozostało nieprzereagowanych $(1 - \alpha)n_A$ tego składnika.

Na 1 mol reagującego (zanikającego) A stosownie do równania [7-1] reaguje liczba moli b/a składnika B . Stąd przy stopniu konwersji α reaguje $(b/a)n_A$ składnika B , a więc w produktach pozostaje $n_B - n_A \alpha(b/a)$ tego składnika.

Na 1 mol reagującego A powstaje r/a moli składnika R . Stąd w 1 kg reagentów przy konwersji α powstaje $n_A \alpha(r/a)$ tego składnika. Analogicznie powstaje $n_A \alpha(q/a)$ składnika Q .

Stąd liczby moli kolejnych składników w 1 kg produktu są następujące:

$(1 - \alpha)n_A$	składnika	A	składniki
$n_B - (b/a)n_A \alpha$	„	B	z substratów
$(r/a)n_A \alpha$	„	R	składniki
$(q/a)n_A \alpha$	„	Q	powstałe

Łączna liczba moli w 1 kg produktów wynosi stąd

$$n_p = \frac{n_A \alpha}{a} (r + q - a - b) + (n_A + n_B) \quad [7-3]$$

W 1 kg substratów było przed reakcją $(n_A + n_B)$ moli.

Stąd zmiana molowości podczas reakcji wyniesie

$$\Delta n = \frac{n_A \alpha}{a} (r + a \dots) - (a + b + \dots) \quad [7-4]$$

Wyrażenia w nawiasach okrągłych oznaczają więc sumy współczynników prawej i lewej strony równania stechiometrycznego [7-1].

W szczególnym przypadku, gdy składniki A i B są zawarte w „stosunku stechiometrycznym”, jest spełniony warunek

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{a}{b} \quad [7-5]$$

Wtedy, licząc na masę reagentów zawierającą $n_A = a$ moli A (nie na 1 kg), otrzymamy następujące liczby moli składników w produktach:

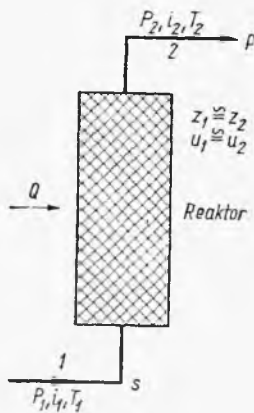
$$\begin{array}{l} (1-\alpha)a \text{ składnika A} \\ (1-\alpha)b \text{ „ B} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{składniki} \\ \text{z substratów} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \alpha r \text{ składnika R} \\ \alpha q \text{ „ Q} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{składniki} \\ \text{powstałe} \end{array} \right\}$$

Zmiana molowości wyniesie tu

$$\Delta n = \alpha [(r + q + \dots) - (a + b + \dots)] \quad [7-6]$$

7.1.2. Bilans cieplny reakcji

Weźmy pod uwagę układ przedstawiony na rys. 7-1. Ciepło Q doprowadzane od reaktora w tym procesie przepływowym przedstawia ogólne równanie bilansu energii podane w rozdz. 1. Jeżeli nie zachodzi wyraźna



Rys. 7-1. Bilans cieplny reakcji

zmiana energii kinetycznej i poziomu oraz nie ma wkładu pracy, wówczas równanie to sprowadza się do postaci

$$Q = i_{p,2} - i_{s,1} \quad [7-7]$$

gdzie $i_{p,2}$ — oznacza entalpię 1 kg produktów w stanie (T_2, P_2) , $i_{s,1}$ — entalpię 1 kg substratów w stanie (T_1, P_1)

Równanie to możemy przekształcić do postaci

$$Q = (i_{p,2} - i_{s,2}) + (i_{s,2} - i_{s,1}) = (i_p - i_s)_2 + (i_2 - i_1)_s \quad [7-8]$$

gdzie wyraz $(i_2 - i_1)_s$ oznacza również entalpie substratów (mieszaniny przed reakcją) w stanie 2, względem stanu 1, a wyraz $(i_p - i_s)_2$ — różnicę entalpii produktów i substratów w stanie 2 (T_2, P_2) .

Oznaczając entalpie molowe składników A i B w substratach w stanie 2 przez H_A i H_B stosownie do rozważań nad bilansem materiałowym, otrzymamy entalpię 1 kg strumienia surowcowego

$$i_{s,2} = n_A H_A + n_B H_B \quad [7-9]$$

Stosownie do podanych poprzednio zestawień zawartości składnika A , B , R , Q w produktach prostej reakcji, entalpia 1 kg produktów poreakcyjnych przedstawi się następująco:

$$i_{p,2} = \left(\frac{r}{a} n_A \alpha\right) H_R + \left(\frac{q}{a} n_A \alpha\right) H_Q + \dots + (1 - \alpha) n_A H_A + \\ + \left(n_B - \frac{b}{a} n_A \alpha\right) H_B + \dots \quad [7-10]$$

Stąd znajdujemy różnicę entalpii 1 kg produktów i substratów w stanie 2

$$(i_p - i_s)_2 = \frac{n_A \alpha}{a} (rH_R + qH_Q + \dots - aH_A - bH_B) \quad [7-11]$$

Wyrażenie w prawym nawiasie jest określone „efektem cieplnym” reakcji w stanie 2

$$\Delta H_2 = (rH_R + qH_Q + \dots) - (aH_A + bH_B + \dots) = \sum H_p - \sum H_s \quad [7-12]$$

Oznacza ono ciepło reakcji przy ilościach stechiometrycznych (a moli A i b moli B), przy zupełnej konwersji ($\alpha = 1$) i w procesie izobaryczno-izotermicznym (P_2, T_2) .

Ostatecznie różnica entalpii 1 kg produktów i substratów w stanie 2 wyraża się przy konwersji α następująco:

$$(i_p - i_s)_2 = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H_2 \quad [7-13]$$

Różnica entalpii substratów $(i_2 - i_1)_s$ w stanach 2 i 1, ze względu na niewielką na ogół zmianę ciśnienia w reaktorze $(P_2 \approx P_1)$, sprowadza się do postaci znanej z termodynamiki

$$(i_2 - i_1)_s = \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} dT \quad [7-14]$$

gdzie C_{ps} — ciepło właściwe 1 kg substratów (przed reakcją) pod przeciętnym ciśnieniem panującym w reaktorze i zależne od temperatury.

Można też obliczyć tę zmianę entalpii przy pomocy danych ciepła właściwego substratów C_{ps}^* pod ciśnieniem $p = 0$ i przy pomocy poprawek ciśnieniowych $\Delta i_{s,2}$ i $\Delta i_{s,1}$ (w stanie T_2, P oraz T_1, P)

$$(i_2 - i_1)_s = \int_{T_1}^{T_2} C_{ps}^* dT + \Delta i_{s,2} - \Delta i_{s,1} \quad [7-15]$$

Ostateczne zatem ciepło reakcji przepływowej przy stopniu konwersji α licząc na 1 kg reagentów wyniesie

$$Q = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} dT \quad [7-16]$$

W przypadku reaktora „różniczkowego”, zachodzącej zmianie stopnia konwersji $d\alpha$ — będzie odpowiadać różniczkowe ciepło w reaktorze

$$dQ = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H d\alpha + C_p dT \quad [7-17]$$

gdzie ΔH odnosi się do temperatury T w danym miejscu, zaś C_p — zależy ponadto od α .

Na zasadzie równania [7-16] można określić ciepło reakcji izotermicznej ($T_2 = T_1$) na 1 kg reagentów

$$Q = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H \quad [7-18]$$

Można też obliczyć zmianę temperatury ($T_2 - T_1$) podczas reakcji adiabatycznej. Dając $Q = 0$ w równaniu [7-16] oraz zastępując całkę przez iloczyn średniego ciepła właściwego substratów \bar{C}_{ps} (w zakresie temperatury T_1, T_2), oraz tego przyrostu temperatury ($T_2 - T_1$), otrzymamy stąd

$$T_2 - T_1 = - \frac{n_A \alpha \Delta H_2}{C_{ps} a} \quad [7-19]$$

Jeżeli znana jest temperatura T_1 , należy stosować metodę prób i błędów, gdyż wartości ΔH_2 i C_{ps} zależą od szukanej temperatury T_2 .

7.1.3. Efekt cieplny reakcji ΔH

Zasadnicze znaczenie ma efekt cieplny w temperaturze standardowej (zwykle 25 lub 18°C). Określa się go z danych „ciepła tworzenia się” reagentów, tj. wartości ciepła reakcji powstawania danego reagenta ze składników prostych (pierwiastków) trwałych termodynamicznie w tej temperaturze (np. CO_2 z C w postaci grafitu oraz O_2 gazowego). Wartości takiego

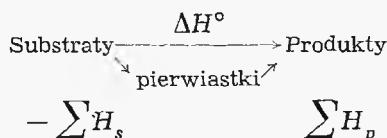
ciepła tworzenia oznaczone metodami termodynamicznymi podano przykładowo w tabl. 7-1. Dla ciał prostych termodynamicznie trwałych w temperaturze standardowej są one oczywiście równe zeru.

Tablica 7-1

Ciepło tworzenia kJ/mol ($t = 25^\circ\text{C}$)

Reagent	H_f	Reagent	H_f
H ₂ O	-285,9	NO ₂	33,32
NH ₃	-46,13	N ₂ O	81,55
CO	-110,5	SO ₂	-296,9
CO ₂	-392,5	CH ₄	-74,85
H ₂ S	-20,67		

Weźmy pod uwagę następujące dwa sposoby przeprowadzenia reakcji: wprost z substratu w produkty z efektem cieplnym ΔH° , oraz poprzez pierwiastki, czyli rozkładając substraty na pierwiastki z efektem cieplnym równym $-\sum H_s$ (gdzie H_s — ciepła tworzenia się substratów, sumowane według równania stechiometrycznego), oraz dalej połączenie tych pierwiastków w produkty z efektem cieplnym $\sum H_p$ (gdzie H_p — ciepła tworzenia się produktów)

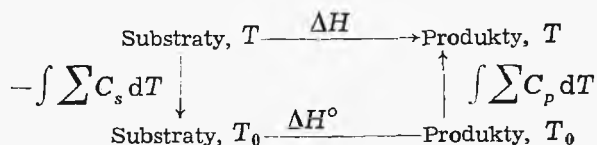


Ponieważ zmiana entalpii nie zależy od drogi przemiany, wynika stąd zależność

$$\Delta H^\circ = \sum H_p - \sum H_s \quad [7-20]$$

Sumując ciepła tworzenia substratów $\sum H_s$ stosownie do równania stechiometrycznego i produktów $\sum H_p$, znajdziemy stąd poszukiwany efekt cieplny danej reakcji ΔH° w temperaturze standardowej.

Przeliczanie tego efektu na inną temperaturę (pod normalnym ciśnieniem) polega też na analogicznym przeprowadzeniu reakcji dwoma sposobami według następującego schematu:



Reakcji w temperaturze T towarzyszy efekt ΔH . Reakcję tę można jednak przeprowadzić na innej drodze. Chłodzimy substraty do tempera-

tury T_0 , czemu towarzyszy zmiana entalpii $-\int \sum C_s dT$, gdzie $\sum C_s$ — suma ciepł molowych (pod stałym ciśnieniem) substratów — stosownie do stechiometrii. Reakcji w temperaturze standardowej T_0 towarzyszy zmiana entalpii ΔH° . Produkty następnie zagrzane są do T , co oznacza zmianę entalpii $\int \sum C_p dT$, gdzie C_p — ciepło molowe składników produktów.

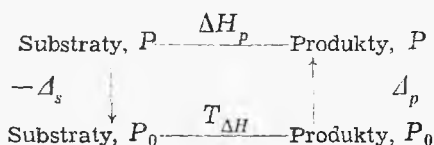
Porównując obie drogi tej reakcji, otrzymamy następującą zależność między efektem cieplnym ΔH w temperaturze T oraz efektem cieplnym w temperaturze standardowej T_0

$$\Delta H = \Delta H^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C dT \quad [7-21]$$

gdzie ΔC — różnica sum ciepł molowych produktów i substratów, sumowanych według równania stechiometrycznego

$$\Delta C = \sum C_p - \sum C_s$$

Jeżeli interesuje nas efekt cieplny reakcji w temperaturze T i pod ciśnieniem P , wówczas należy oprzeć się na następującym schemacie:



gdzie Δ_s — oznacza poprawkę ciśnieniową entalpii substratów na zmianę ciśnienia od P_0 (1 at) do ciśnienia P . Analogicznie Δ_p — oznacza poprawkę ciśnieniową dla produktu.

Stąd wynika zależność między efektem cieplnym ΔH_p — pod ciśnieniem P i efektem cieplnym ΔH pod ciśnieniem normalnym P_0

$$\Delta H_p = \Delta H + (\Delta_p - \Delta_s) \quad [7-22]$$

Poprawki ciśnieniowe entalpii produktów Δ_p i substratów Δ_s — (dla mas odpowiadających równaniu stechiometrycznemu) — obliczamy przy pomocy wykresów uogólnionych podawanych w literaturze termodynamicznej.

7.2. Procesy dochodzące do równowagi

7.2.1. Stała równowagi w gazach

W niektórych przypadkach szybkość reakcji chemicznej jest tak znaczna (np. wskutek zastosowania efektywnych katalizatorów), że w krótkim czasie zostaje osiągnięty stan bardzo bliski równowagi.

Znalezienie stanu równowagi stanowi zasadniczy problem. Termodynamika reakcji chemicznych określa stałą aktywnościową równowagi K dla reakcji odwracalnej ($aA + bB + \dots \rightleftharpoons qQ + rR + \dots$) następująco:

$$K = \frac{a_Q^q a_R^r}{a_A^a a_B^b} = \frac{\pi(a_p^n)}{\pi(a_s^n)} \quad [7-23]$$

gdzie a — aktywności składników w aktualnej temperaturze T i pod ich ciśnieniami cząstkowymi odpowiadającymi stanowi równowagi, a $\pi(a_p^n)$ — odpowiedni iloczyn dla punktów p , lub substratów (s). Stałą tę określa się z zasadniczej zależności termodynamicznej

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [7-24]$$

Stosownie do definicji entalpii swobodnej

$$G = H - TS \quad [7-25]$$

gdzie H — entalpia, S — entropia, będzie

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S \quad [7-26]$$

gdzie ΔH — efekt cieplny reakcji pod normalnym ciśnieniem i w aktualnej temperaturze T , ΔS — różnica molowa entropii bezwzględnych

$$\Delta S = \sum_p S - \sum_s S \quad [7-27]$$

W wyrażeniu tym $\sum_p S$ oznacza sumę entropii (pod normalnym ciśnieniem, w aktualnej temperaturze) dla produktów według równania stechiometrycznego ($qS_Q + rS_R + \dots$), a $\sum_s S$ — dla substratów ($aS_A + bS_B + \dots$).

Wartości entropii bezwzględnej reagentów można znaleźć w tablicach termochemicznych, z których wyciąg podano przykładowo w tabl. 7-2 dla

Tablica 7-2

Entropia absolutna $J/mol \cdot K$ ($P = 1$ at, $T = 298$ K)

Reagent	H_f	Reagent	H_f
H ₂	130,6	N ₂ O	220,0
O ₂	205,0	NO ₂	239,8
N ₂	191,5	CO	197,4
H ₂ O	66,56	CO ₂	213,6
SO ₂	248,1	H ₂ S	205,5
NH ₃	192,5	CH ₄	186,2

temperatury standardowej 298 K. Wartości dla innych temperatur obliczamy stąd przy pomocy danych ciepła molowego w oparciu o znany wzór wynikający z definicji entropii

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad [7-28]$$

Stąd więc, dysponując bezwzględными wartościami entropii i efektem cieplnym reakcji, można obliczyć różnicę reakcyjną entalpii swobodnej ΔG° , a stąd stałą równowagi.

7.2.2. Obliczanie stopnia konwersji

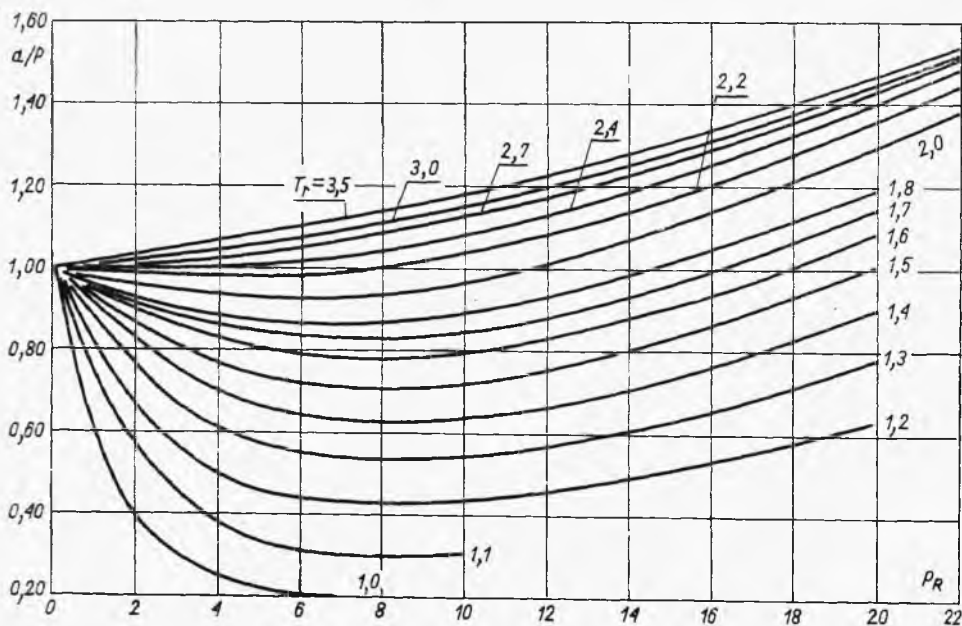
Aktywność „cząstkowa” reagenta a jest związana z aktywnością tego składnika a_p pod całkowitym ciśnieniem P zależnością analogiczną, jaka wiąże ciśnienie cząstkowe z całkowitym (reguła Lewisa i Randalla).

$$a = x a_p \quad [7-29]$$

gdzie x — ułamek molowy danego reagenta w mieszaninie.

Stosunek a_p do całkowitego ciśnienia P , czyli współczynnik aktywności γ , może być odczytywany z uogólnionego wykresu współrzędnych zredukowanych

$$\gamma = \frac{a_p}{P} = \Phi(T_R, P_R) \quad [7-30]$$



Rys. 7-2. Uogólniony wykres aktywacji

Wykres tej funkcji podaje literatura termodynamiczna, podano go również na rys. 7-2.

Stąd aktywność cząstkowa przedstawia wyrażenie

$$a = \gamma x P \quad [7-31]$$

Uwzględniając je w wyrażeniu stałej równowagi [7-23], otrzymamy

$$K = \frac{\pi(a_p^{n_p})}{\pi(a_s^{n_s})} = \left(\frac{\gamma_Q^q \gamma_R^r \dots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots} \right) \left(\frac{x_Q^q x_R^r \dots}{x_A^a x_B^b \dots} \right) P^{\Delta n} \quad [7-32]$$

gdzie Δn — oznacza zmianę molowości w reakcji

$$\Delta n = \sum n_p - \sum n_s \quad [7-33]$$

przy czym n_p i n_s — współczynniki liczbowe równania stechiometrycznego reakcji, dla składników produktowych i substratowych.

Stałą równowagi K można stąd przedstawić następująco:

$$K = K_\gamma K_x P^{\Delta n} \quad [7-34]$$

Wyraz K_γ — to iloraz współczynników aktywności

$$K_\gamma = \frac{\gamma_Q^q \gamma_R^r \dots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots} \quad [7-35]$$

Dla znanych parametrów reakcji (T , P) wartości γ , a więc i K , można określić przy pomocy wymienionego wykresu uogólnionego (rys. 7-2).

Znając stałą równowagi K , wyraz K_γ i Δn , znajdujemy stąd wartości drugiego wyrazu K_x

$$K_x = \frac{x_Q^q x_R^r \dots}{x_A^a x_B^b \dots} \quad [7-36]$$

W przypadku $\sum n_s$ moli mieszaniny surowej o składzie stechiometrycznym, stosownie do rozważań punktów 7.1.1, przy stopniu konwersji α , liczba moli każdego ze składników substratowych w mieszaninie poreakcyjnej przedstawia wyrażenie $(1-\alpha)n_s$ — gdzie n_s — współczynnik w równaniu stechiometrycznym dla tego składnika. Liczba moli składników powstających wyraża się analogicznie jako αn_p . Stąd ogólna liczba moli po reakcji jest $(1-\alpha)\sum n_s + \alpha\sum n_p$. Ułamek molowy danego składnika z surowców ($A, B \dots$) wyrazi się stąd

$$x_s = \frac{(1-\alpha)n_s}{(1-\alpha)\sum n_s + \alpha\sum n_p} \quad [7-37]$$

Analogicznie ułamek molowy dla składników powstających ($R, Q \dots$) będzie

$$x_p = \frac{\alpha n_p}{(1-\alpha)\sum n_s + \alpha\sum n_p} \quad [7-38]$$

Uwzględniając te wartości w wyrażeniu [7-36], otrzymamy stąd

$$K_x = \frac{\alpha^{\sum n_p}}{(1-\alpha)^{\sum n_s}} \frac{\pi(n_p^{n_p})}{\pi(n_s^{n_s})} \frac{1}{[(1-\alpha)\sum n_s + \sum n_p]^{\Delta n}} \quad [7-39]$$

gdzie wyraz zawierający funkcje π oznacza iloraz współczynników równania stechiometrycznego (np. dla $aA + bB + \dots = rR + qQ + \dots$)

$$\frac{\pi(n_p^{n_p})}{\pi(n_s^{n_s})} = \frac{r^r q^q}{a^a b^b} \quad [7-40]$$

W przypadku obecności gazu obojętnego w ilości n_0 moli (na a moli składnika A) ogólna liczba moli w produktach będzie równa $(1-\alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0$. Stąd wynika stężenie składników substratowych

$$x_s = \frac{(1-\alpha)n_s}{(1-\alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0} \quad [7-41]$$

Dając w liczniku αn_p otrzymamy analogiczne wyrażenie dla składników produktowych. Stąd otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$K_x = \frac{\alpha^{\sum n_p}}{(1-\alpha)^{\sum n_s}} \cdot \frac{\pi(n_p^{n_p})}{\pi(n_s^{n_s})} \cdot \frac{1}{[(1-\alpha) \sum n_s + \alpha \sum n_p + n_0]^{\Delta n}} \quad [7-42]$$

Mozna stąd wnioskować, że zwiększenie zawartości gazu obojętnego n_0 ma taki sam skutek jak obniżenie ogólnego ciśnienia. Tylko w przypadku reakcji równomolowej ($\Delta n = 0$) obecność gazu obojętnego nie wpływa na stopień konwersji.

Obliczenie stopnia konwersji w przypadku mieszaniny surowej nie-stechiometrycznej polega na indywidualnym rozwiązywaniu równania [7-36] dla każdego typu równania reakcji z osobna.

Z równań punktu 7.1.1 można określić zawartość każdego ze składników, a więc i ułamek molowy x , jako funkcję stopnia konwersji i składu surowca ($n_B - n_A$). Stąd uwzględniając to w wyrażeniu [7-36] można dojść do wyrażen dających dla określonej stałej równowagi K_x wartość stopnia konwersji zależnie od składu surowca. Okazuje się, że występują tu maksima, gdy n_A/n_B będzie równe a/b , czyli gdy surowiec będzie miał skład stechiometryczny.

7.2.3. Wpływ temperatury i ciśnienia na równowagę

Termodynamika wyprowadza związek między stałą równowagi i efektem cieplnym reakcji w postaci tzw. równania izobary

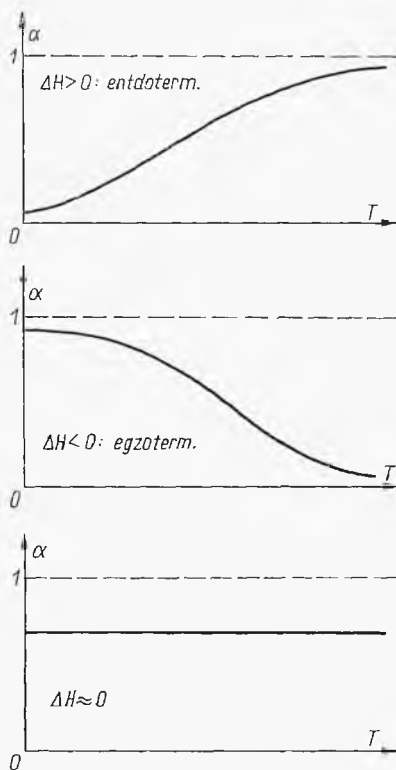
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [7-43]$$

Dyskusja tego rozważania wskazuje, że w przypadku reakcji egzotermicznej ($\Delta H < 0$) wartość K maleje ze wzrostem temperatury, a więc w niskich temperaturach mamy korzystne warunki, tj. wysoką wartość K , co oznacza wysokie stężenie składników produktowych.

W przypadku reakcji endotermicznej ($\Delta H > 0$), K rośnie ze wzrostem temperatury, a więc w temperaturach wysokich warunki będą tu korzystne. Dla reakcji o bardzo małym efekcie cieplnym ($\Delta H \approx 0$), temperatura nie ma wpływu na zmianę stałej równowagi K , a więc i na skład mieszaniny w stanie równowagi. Stąd wynikają też zależności stopnia konwersji równowagowej od temperatury, przedstawione na rys. 7-3.

Wpływ ciśnienia wynika z dyskusji równania [7-34] stałej równowagi.

Aktywnościowa stała równowagi K nie zależy od ciśnienia, stąd według [7-34] można wnioskować wpływ ciśnienia na stałą stężeniową K_x ,



Rys. 7-3. Wpływ temperatury na stopień konwersji równowagowej

a więc i stopień konwersji. W przypadku reakcji równomolowej ($\Delta n = 0$) wartość K_x jest niemal stała (K tylko nieznacznie zmienia się z ciśnieniem). Stąd stopień konwersji niemal nie zależy od ciśnienia.

Gdy liczba moli rośnie ($\Delta n > 0$), wtedy — jak wskazuje ostatnie równanie — będzie maleć K_x , co pociąga za sobą spadek stężenia produktu, a więc i spadek stopnia konwersji przy wzroście ciśnienia.

Dla reakcji połączonej ze spadkiem molowości ($\Delta n < 0$) wzrost ciśnienia jest korzystny, bo powoduje wzrost K_x , a więc i zwiększenie stopnia konwersji.

7.2.4. Wykres entalpowy Bosnjakovića

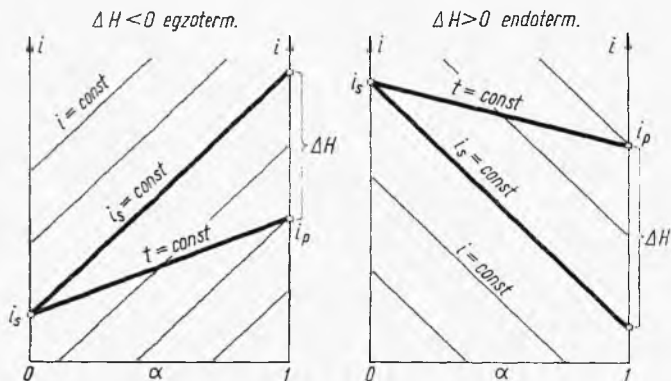
Wykres dotyczy mieszaniny surowej o składzie stechiometrycznym. Taka mieszanina o liczbie moli odpowiadającej równaniu stechiometrycznemu ma entalpię i_s . Gdyby przereagowała całkowicie ($\alpha = 1$), wówczas entalpia wynosiłaby i_p . W przypadku procesu w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem różnica tych wartości jest efektem cieplnym reakcji ΔH

$$i_p - i_s = \Delta H \quad [7-44]$$

W przypadku stopnia konwersji α ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$), entalpia produktu wyniesie analogicznie

$$i = (1 - \alpha)i_s + \alpha i_p = i_s + \alpha \Delta H \quad [7-45]$$

Na wykresie entalpowym (i , α) równaniu izotermi będzie odpowiadać linia prosta o nachyleniu ΔH względem linii $i_s = \text{const}$. Najdogodniej jest stosować układ ukośnokątny (45°), a wówczas izotermi mają niezbyt stro-



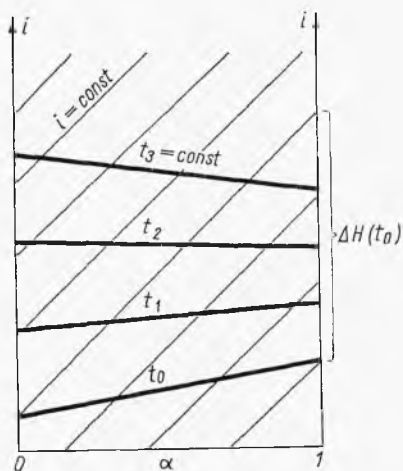
Rys. 7-4. Zasada wykresu entalpowego Bosnjakovića

my przebieg. Dla reakcji egzotermicznej ($\Delta H < 0$) izentalpy mają nachylenie dodatnie. W przypadku reakcji endotermicznej ($\Delta H > 0$) dogodniej-
szy jest wykres z ujemnym nachyleniem izentalp (rys. 7-4).

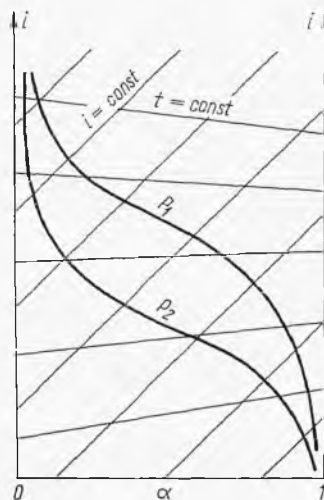
Dysponując szeregiem danych ciepła reakcji ΔH oraz wartościami entalpii substratów i_s (względnych) dla różnych temperatur, można wykreślić szereg izoterm (rys. 7-5). Na takiej siatce wykresu (i , α) można przedstawić dane równowagi dla danego układu. Dla kolejnych temperatur można obliczyć stałe równowagi K według poprzednio podanego sposobu. Stąd zaś dla określonego ciśnienia (w każdej z tych temperatur) przy pomocy równania [7-39] można znaleźć stopień konwersji. Wartości α dla tego samego ciśnienia ($P_1 = \text{const}$) i różnych temperatur dają na wykresie (i , α) krzywą izobarę (rys. 7-6). Dla innego ciśnienia ($P_2 = \text{const}$) otrzymamy w ten sposób inną izobarę. Wzajemne położenie izobar zależy od znaku zmiany molowości Δn w równaniu stechiometrycznym. W przypadku rów-

nomolowości ($\Delta n = 0$) mamy jedną izobarę dla różnych ciśnień. Przy $\Delta n \neq 0$ położenie to wynika z poprzednich rozważań nad wpływem ciśnienia na stopień konwersji.

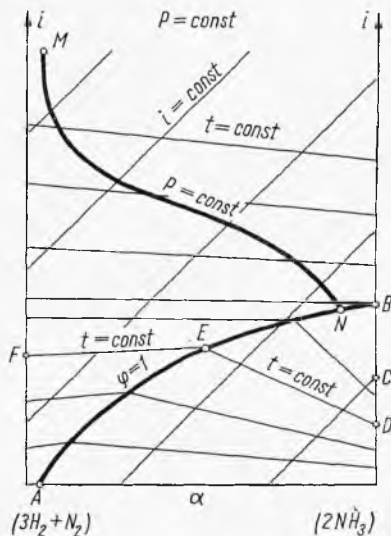
Może też się zdarzyć, że produkt reakcji ulega skropleniu w aktualnych niższych temperaturach (np. para NH_3 w mieszaninie z H_2 i N_2). Wów-



Rys. 7-5. Izotermy na wykresie entalpowym



Rys. 7-6. Izobary równowagi



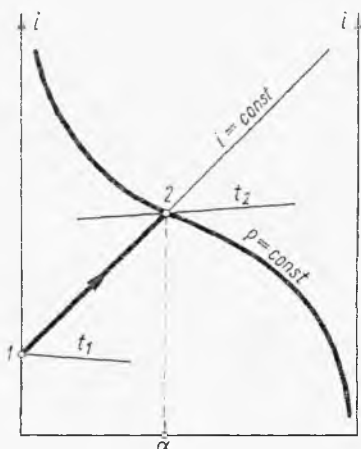
Rys. 7-7. Wykres z linią nasycenia produktem

czas należy uwzględnić tworzenie się mieszanin gazowych nieprzereagowanych substratów z parą nasyconą produktów. Z danych prężności pary (dla określonego ciśnienia) można skonstruować linię typu AB (rys. 7-7). Odpowiada ona krzywej nasycenia ($\varphi = 1$) na wykresie suszarniczym

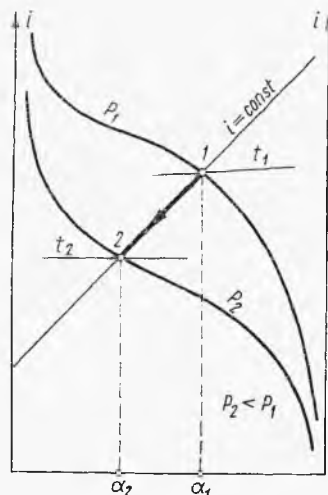
($i-X$) dla powietrza wilgotnego. Odcinek BC oznacza ciepło kondensacji produktu (np. NH_3), punkt D — entalpię ciekłego produktu, odcinek ED — izotermę mgły (mieszanki cieczy i gazów nasyconych) w tej samej temperaturze. Odcinek EF jest dalszym ciągiem tej izotermy w sferze mieszaniny gazowych nieprzereagowanych substratów i pary nienasyconej produktów. Krzywa MN przedstawia tu izobarę równowagi reakcyjnej.

7.2.5. Przemiany na wykresie entalpowym

Jeżeli podczas adiabaticznego przepływu gazu surowego w stanie 1 (rys. 7-8) zachodzi reakcja chemiczna, wówczas stosownie do równania bilansu energetycznego w takim procesie entalpia jest stała ($i_1 = i_2$). Stan końcowy 2 odpowiada osiągnięciu równowagi, a więc odpowiedni punkt



Rys. 7-8. Reakcja adiabaticzna



Rys. 7-9. Reakcja podczas dławienia

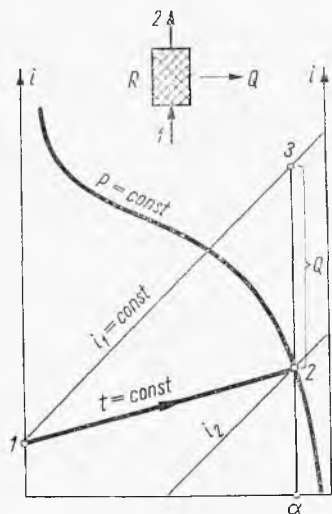
będzie leżeć na przecięciu izentalpy ($i = \text{const}$) oraz izobary równowagi. Stąd można odczytać temperaturę t_2 i stopień konwersji po osiągnięciu tej równowagi.

Analogicznie można rozważać, jak zmienia się stan, jeżeli mieszanina o stanie równowagi 1 (rys. 7-9) zostaje zdławiona od ciśnienia P_1 do P_2 (zawór dławiący, wypełnienie katalizatorem). Stan 1 przedstawia punkt na przecięciu izobary równowagi P_1 z izotermą t_1 . Proces dławienia jest izentalpowy ($i_1 = \text{const}$), stąd stan równowagi po dławieniu przedstawia punkt 2 na przecięciu izobary P_2 z izentalpią i_1 .

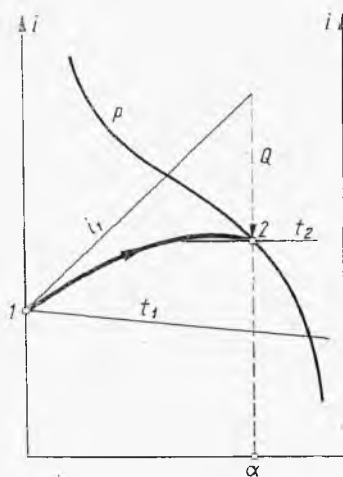
W przypadku reakcji izotermicznej, a więc z towarzyszącym efektem cieplnym, jej przebieg ilustruje linia 1, 2 na rys. 7-10. Położenie punktu 2 na przecięciu izobary równowagi oraz izotermy t_1 daje możliwość znalezienia

stopnia konwersji α , a także ciepła Q (w tym przypadku odprowadzonego). Ciepło to jest równe odcinkowi 2, 3 między izentalpią $i_1 = \text{const}$ i izotermą $t_1 = \text{const}$ dla znalezionej stopnia konwersji.

W przypadku pośrednim, tj. gdy temperatura się zmienia, ale proces nie jest adiabatyczny, nie da się określić kolejnych stanów strumienia reagentów. Znając tylko np. temperaturę końcową t_2 , można na izobarze znaleźć punkt 2 dla stanu końcowego, a więc i stopień konwersji. Droga przemiany (1, 2) może mieć skomplikowany charakter, uwarunkowany wzajemnym oddziaływaniem przemiany chemicznej i cieplnej (rys. 7-11). Skraj-



Rys. 7-10. Reakcja izotermiczna



Rys. 7-11. Reakcja z wymianą ciepła

nym przypadkiem tego typu może być reaktor wielostopniowy z dochładzaniem między stopniami. Jeżeli każdy stopień reaktora działa adiabatycznie, wówczas droga procesu jest znana. Przedstawia ją linia łamana 1, 2, 3, 4, 5, ... na rys. 7-12. Po każdym stopniu następuje dochładzanie do tej samej temperatury t_1 . W ten sposób można określić liczbę stopni potrzebną do osiągnięcia stopnia konwersji, a również ciepło oddane w chłodnicach po każdym stopniu. Osiągnięcie tej samej końcowej konwersji w procesie jednostopniowym wymagałoby, jak wskazuje wykres (linia 0, 6) zbyt niskiej początkowej temperatury t_0 (nieodgodnej ze względów kinetycznych).

W przypadku adiabatycznego mieszania się dwóch strumieni o stanach 1, 2 (rys. 7-13) z towarzyszącą reakcją chemiczną możemy ułożyć równanie bilansu materiałowego dla samego mieszania

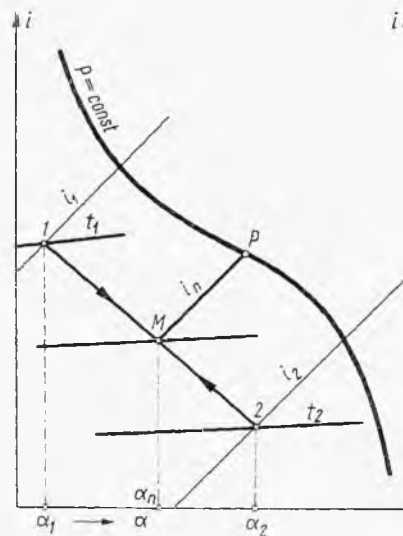
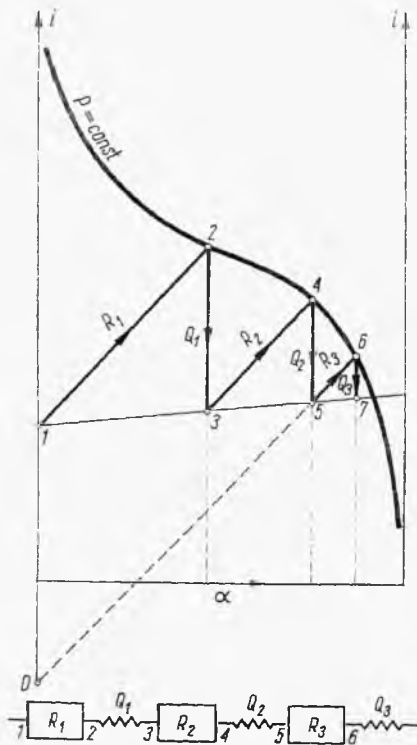
$$\alpha_1 X_1 + \alpha_2 (1 - X_1) = \alpha_M \quad [7-46]$$

gdzie α_1, α_2 — stopnie konwersji w każdym z tych strumieni, a X_1 — ułamek masowy pierwszego strumienia w mieszaninie.

Analogicznie, bilans entalpowy dla tego adiabatyycznego mieszania przedstawia równanie

$$i_1 X_1 + i_2 (1 - X_1) = i_M \quad [7-47]$$

Równania te wskazują na aktualność reguły linii prostej oraz reguły dźwigni, przez co można znaleźć punkt M przedstawiający stan mieszaniny (bez reakcji). Stan produktu P po osiągnięciu równowagi reakcji che-



Rys. 7-13. Mieszanie strumieni z reakcją

Rys. 7-12. Reakcja wielostopniowa

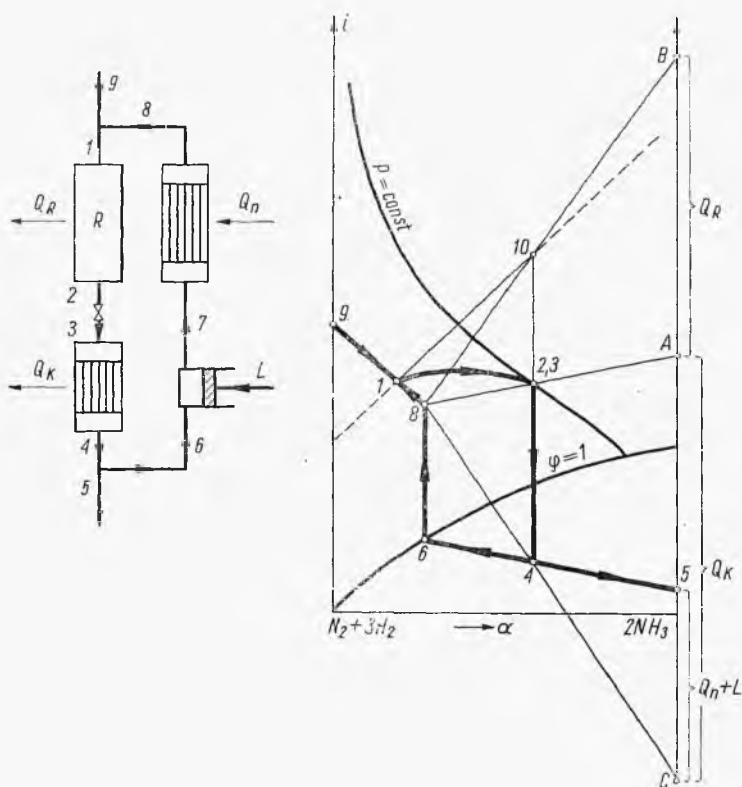
micznej przedstawia punkt przecięcia izentalpy i_M oraz izobary dla aktualnego ciśnienia.

Przykładem połączenia tych prostych procesów w jedną całość może być proces syntezy NH_3 z wykroplaniem produktów i zawracaniem pozostałych gazów (rys. 7-14).

Gaz surowy 1 przepływa przez reaktor osiągając po wyjściu stan 2 zbliżony do równowagi (dzięki zastosowaniu odpowiedniego katalizatora). Punkt 2 leży na izobarze odpowiadającej ciśnieniu procesu. Gazy po syntezie rozprężają się w zaworze dławiącym przy stałej entalpii i bez dalszej reakcji poza reaktorem. Stąd np. punkty 2 i 3 mają identyczne położenie.

Po oziębieniu w chłodnicy do stanu 4 otrzymuje się mieszaninę amoniaku 5 i fazy gazowej 6, która ulega rozdzielaniu. Gazy 6 zostają adiabatyycznie sprężone, potem izobarycznie ogrzane i po obu tych procesach osiągną stan 8 (bez zmiany stopnia konwersji, a tylko przy wzroście entalpii). Ten zawrócony gaz 8 łączy się z gazem surowym 9, dając mieszaninę 1 wprowadzoną do reaktora.

Ciepło doprowadzone do reaktora na jednostkę masy gazów poreakcyjnych przedstawia odcinek 2, 10. Ponieważ następuje dalej rozkład na gazy zawrócone 6 i amoniak 5, więc ciepło odprowadzane z reaktora na jednostkę



Rys. 7-14. Interpretacja syntezy gazowej

masy wyprodukowanego amoniaku stosownie do znanych reguł wykresu entalpowego przedstawia odcinek AB .

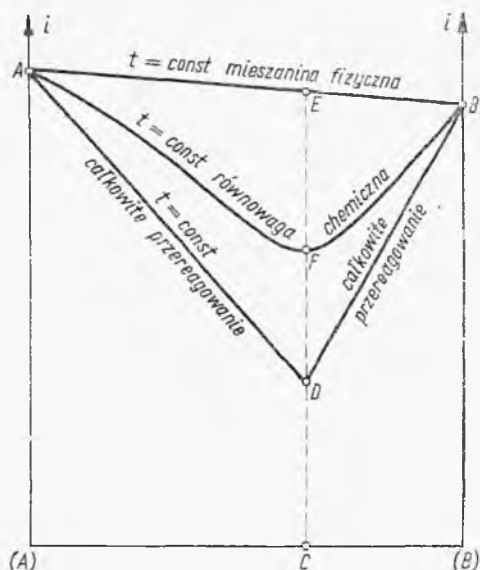
Ciepło oddane w chłodnicy na jednostkę masy gazów poreakcyjnych przedstawia odcinek 3, 4. Stąd według tych reguł wykresu entalpowego to samo ciepło na jednostkę otrzymanego amoniaku podaje odcinek AC .

Łącznie praca sprężenia i ciepło podgrzania zawróconego gazu na jednostkę masy tego gazu przedstawia odcinek 6, 8. Stąd odcinek 5, C przedstawia ten sam wkład energii na jednostkę otrzymanego amoniaku.

7.2.6. Wykresy entalpowe Bosnjakovića dla reakcji niestechiometrycznej

Tego typu wykresy są aktualne szczególnie dla reakcji typu $aA + bB = rR$ (np. dla syntezy amoniaku).

Dla stałego ciśnienia i określonej temperatury można przedstawić entalpie molowe składników punktami A i B (entalpie względem dowolnego stanu odniesienia) na wykresie (i, x) , gdzie x oznacza ułamek molowy składnika B . Linia prosta AB na rys. 7-15 oznaczać stąd będzie entalpie mieszanin fizycznych składników A i B o rozmaitych składach. Punkt C — na



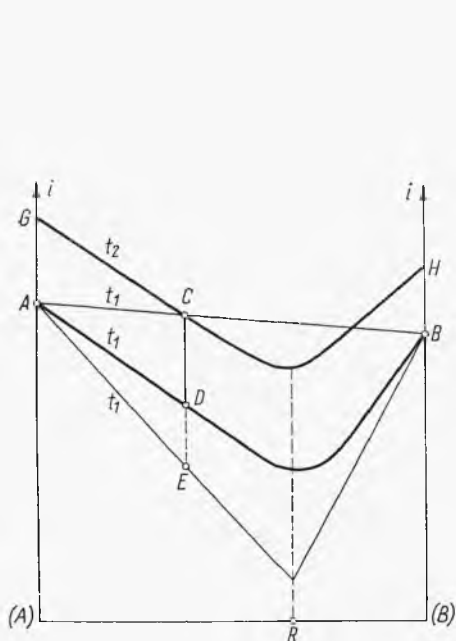
Rys. 7-15. Wykres dla mieszanin niestechiometrycznych

osi x — oznacza skład mieszaniny stechiometrycznej, punkt E — odpowiadającą jej entalpię. Entalpię produktu R (np. amoniaku) oznacza stąd punkt D . Tak więc odcinek ED będzie równy ciepłu reakcji w aktualnej temperaturze.

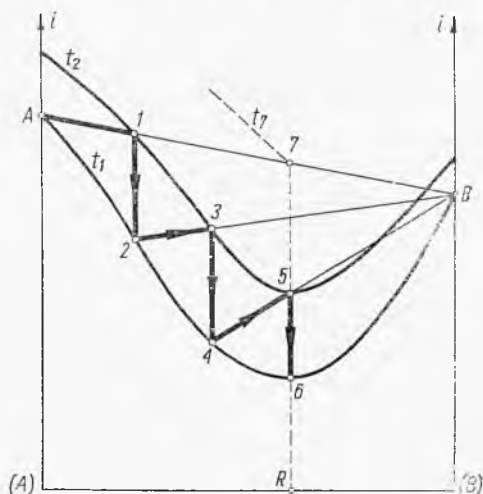
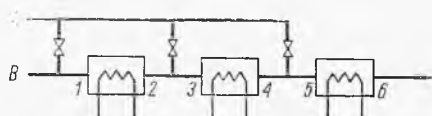
Odcinek AD oznaczać będzie entalpię mieszanin fizycznych produktu R i składnika A (np. $\text{NH}_3 + \text{N}_2$), analogicznie odcinek DB oznacza entalpię mieszanin produktu R i drugiego składnika B (np. $\text{NH}_3 + \text{H}_2$).

W rzeczywistości tylko część każdego składnika reaguje. Dla dowolnego ułamka x zawartości B , znając stałą równowagi, a stąd i stopień konwersji, można obliczyć ilość wytworzonego produktu R . Stąd wynika entalpia takiej mieszaniny w warunkach $T, P = \text{const}$. Przeprowadzając serię takich obliczeń, można otrzymać izotermę AFB odpowiadającą stanom równowagi dla mieszanin o różnych składach wyjściowych x . Odchylenie izotermy AFB od izotermy mieszanin fizycznych ADB daje pogląd na stopień konwersji.

Na wykresie takim można ilustrować różne przemiany (rys. 7-16). Przy adiabaticznym zmieszaniu bez reakcji składników A i B o temperaturze t_1 , stosowanie do reguły linii prostej i reguły dźwigni, stan mieszaniny reprezentuje punkt δ na prostej (izotermie fizycznej) AB . Gdyby teraz zaszła reakcja adiabaticzna (a więc bez zmiany entalpii i proporcji składników A i B) wówczas ten sam punkt C przedstawiałby tę mieszaninę poreakcyjną. Jednak obecnie temperaturę po reakcji odczytywalibyśmy



Rys. 7-16. Przemiany niestechiometryczne



Rys. 7-17. Synteza ze stopniowym dodawaniem składnika

z przechodzącej przez punkt C izotermi równowagowej GCH . W przypadku natomiast reakcji izotermicznej osiągnięty będzie stan D na izotermie równowagowej t_1 . Odcinek CD oznaczać będzie w tym przypadku ciepło reakcji w temperaturze t_1 na 1 mol mieszaniny poreakcyjnej. Gdyby cały składnik B przereagował, wówczas ciepło reakcji mierzyłoby się odcinkami CE .

Na wykresie takim można przedstawić proces syntezy wielostopniowej (rys. 7-17). W celu uniknięcia wysokiej temperatury (dezaktywacja katalizatora, niepożądane produkty uboczne) dodaje się składnika B stopniowo (np. H_2 przy syntezie NH_3 lub metanolu), aby nie przekroczyć dopuszczalnej temperatury t_1 . W pierwszym stopniu składniki A i B reagują w sposób adiabaticzny, dając mieszaninę 1 posiadającą po reakcji temperaturę t_2 (na izotermie równowagowej). Po ochłodzeniu do temperatury t_1 osią-

ga się stan 2 na izotermie równowagowej t_1 . Z kolei następuje zmieszanie fazy 2 z nową porcją surowca B , aby po adiabatycznej reakcji osiągnąć stan 3 (na izotermie t_2). Potem następuje chłodzenie do temperatury t_1 itd. W sposób widoczny z wykresu można określić liczbę stopni potrzebną do osiągnięcia stechiometrycznego zużycia surowców (stan 6).

Ciepło odprowadzone na każdym stopniu odpowiada odcinkom (1, 2), (3, 4), (5, 6) na 1 mol odpowiednich mieszanin (A , B). Można je przeliczyć na 1 mol każdego ze składników A lub B według znanych reguł wykresu entalpowego, a stąd na jednostkę otrzymanego produktu R .

7.3. Reaktory okresowe

7.3.1. Szybkość reakcji chemicznej

Szybkość procesu chemicznego jest uwarunkowana przebiegiem reakcji chemicznej oraz intensywnością ruchu masy (dyfuzją) między strumieniem i sferą reakcji. W przypadku przemian w masie jednorodnego płynu szybkość procesu jest równoznaczna z szybkością reakcji.

Szybkość reakcji r jest definiowana szybkością zmian stężenia molowego wybranego składnika z substratu (np. A w reakcji $aA + bB \dots$)

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{d\tau} \quad [7-48]$$

gdzie V — objętość układu, natomiast dN_A — ubytek liczby moli składnika A w czasie $d\tau$ w tej objętości. Liczba moli N_A może być przedstawiona jako iloczyn stężenia molowego C_A i objętości V .

W przypadku układu o stałej objętości ($V = \text{const}$) definicja szybkości reakcji sprowadza się stąd do postaci

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} \quad [7-49]$$

Szybkość reakcji jest funkcją stężeń reagentów określoną równaniem kinetycznym. W wyniku przekształceń można ją przedstawić jako funkcję stężenia tylko składnika A . Stąd ostatnie wyrażenie można scałkować, otrzymując czas, w którym stężenie początkowe składnika A równe C_{0A} spadnie do wartości C_A

$$\tau = \int_{C_A}^{C_{0A}} \frac{dC_A}{r_A} \quad [7-50]$$

Znając zależność funkcjonalną szybkości reakcji r_A od stężenia C_A , można przedstawić jej odwrotność i ostatnią całkę określić graficznie (rys. 7-18).

Zamiast stężeniami można też operować stopniem konwersji, gdyż w myśl jej definicji jest

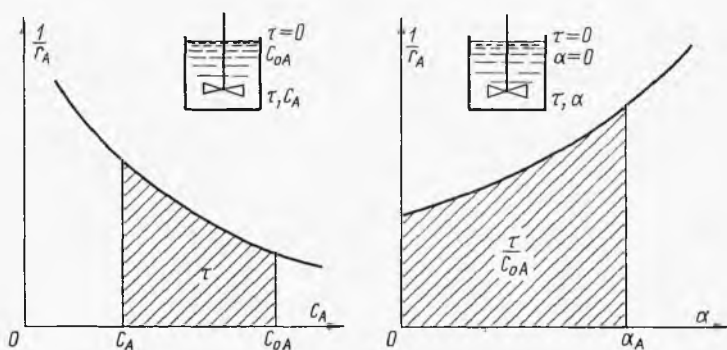
$$N_A = N_{0A} - \alpha_A N_{0A} \quad [7-51]$$

Stąd przy stałej objętości układu wynika, że

$$C_A = C_{0A}(1 - \alpha_A) \quad [7-52]$$

a następnie przez różniczkowanie znajdujemy

$$dC_A = -C_{0A} d\alpha_A \quad [7-53]$$



Rys. 7-18. Graficzne określenie czasu reakcji

Znając szybkość reakcji r_A jako funkcję stężenia C_A , można stąd przedstawić tę szybkość jako funkcję stopnia konwersji. Ostatecznie wynika

$$r_A = - \frac{dC_A}{d\tau} = C_{0A} \frac{d\alpha_A}{d\tau} \quad [7-54]$$

Stąd czas reakcji potrzebny do osiągnięcia stopnia konwersji α wynosi

$$\tau = C_{0A} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r_A} \quad [7-55]$$

Całce tej odpowiada pole na wykresie (rys. 7-18) położone przed krzywą w układzie współrzędnych $(\alpha, 1/r_A)$.

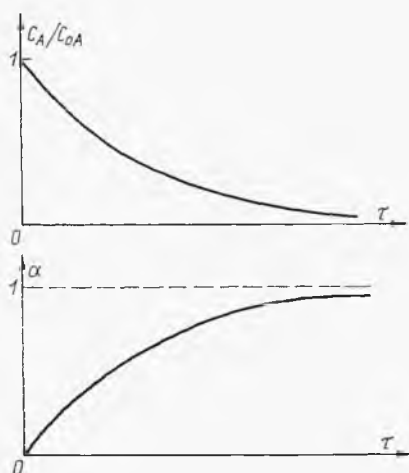
7.3.2. Czas elementarnej reakcji nieodwracalnej

W miarę postępu czasu konwersja rośnie, przy czym w wielu przypadkach można przyjąć, że dąży ona do jedności. Oznacza to, że w stanie równowagi stężenie substratów jest znikomo małe, czyli stała równowagi jest bardzo wysoka. Charakterystyki tego typu reakcji, zwanych „nieod-

wracalnymi”, przedstawiono na rys. 7-19. Szybkość reakcji jest tu funkcją tylko stężeń substratów typu potęgowego

$$r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c \quad [7-56]$$

gdzie w danej temperaturze współczynnik k jest stały (stałe szybkości), A, B, C — substraty reakcyjne, wykładniki zaś mogą być równe współczynnikom równania stechiometrycznego (reakcje elementarne) lub też być



Rys. 7-19. Charakterystyka reakcji nieodwracalnych

od niej różne (w przypadku występowania skomplikowanych reakcji pośrednich). Suma wykładników ($a + b + c + \dots$) oznacza rząd reakcji.

W przypadku reakcji jednoskładnikowej I-go rzędu typu $A \rightarrow \dots$ równanie kinetyczne ma postać

$$r_A = kC_A \quad [7-57]$$

Uwzględniając wyrażenia [7-52] i [7-55], otrzymamy stąd czas reakcji

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{0A}}{C_A} = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha) \quad [7-58]$$

Dla reakcji jednocząsteczkowej II-go rzędu, odpowiadającej formie stechiometrycznej: $2A \rightarrow \dots$, mamy równanie kinetyczne

$$N_A = kC_A^2 \quad [7-59]$$

Stąd na zasadzie wyrażen poprzednio podanych znajdziemy czas reakcji

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_{0A}} \right) = \frac{1}{kC_{0A}} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad [7-60]$$

Dla elementarnej reakcji odpowiadającej równaniu stechiometrycznemu: $A + B \rightarrow$ równanie kinetyczne ma postać

$$N_A = kC_A C_B \quad [7-61]$$

Związek między C_A i α podaje równanie [7-52], natomiast stężenie składnika B po osiągnięciu konwersji α wynosi

$$C_B = C_{0B} - C_{0A}\alpha = C_{0A} \left(\frac{C_{0B}}{C_{0A}} - \alpha \right) = C_{0A}(M - \alpha) \quad [7-62]$$

bowiem na 1 mol A reaguje 1 mol B . Przez M oznaczono początkowy skład mieszaniny substratów wyrażony stosunkiem C_{0B}/C_{0A} . Stąd przekształcamy równanie kinetyczne do postaci

$$N_A = kC_{0A}^2(1 - \alpha)(M - \alpha) \quad [7-63]$$

Wstawiając to wyrażenie do wzoru [7-55], znajdziemy po scałkowaniu czas reakcji niezbędny do osiągnięcia konwersji

$$\tau = \frac{1}{C_{0A}(M-1)k} \ln \frac{M-\alpha}{M(1-\alpha)} \quad [7-64]$$

Wyrażenie to jest aktualne dla przypadku $M \neq 1$, a przy $M = 1$ otrzymujemy reakcję typu $2A \rightarrow$, którą opisywało wyrażenie poprzednie [7-60].

Dla reakcji elementarnej typu $A + B + D \rightarrow$ równanie kinetyczne będzie miało analogiczną postać

$$N_A = kC_A C_B C_D = kC_{0A}^3(1 - \alpha)(M - \alpha)(N - \alpha) \quad [7-65]$$

gdzie N — stosunek C_{0D}/C_{0A} na początku reakcji. Stąd otrzymuje się rozwiązanie

$$\tau = \frac{1}{C_{0A}^3 k} \left[\frac{\ln \frac{1}{1-\alpha}}{(1-M)(1-N)} + \frac{\ln \frac{M}{M-\alpha}}{(M-N)(M-1)} + \frac{\ln \frac{N}{N-\alpha}}{(N-1)(N-M)} \right] \quad [7-66]$$

Zastrzega się, że $M \neq 1$, $N \neq 1$, gdyż jeżeli oba te warunki nie są spełnione, mamy reakcję typu: $3A \rightarrow$, zaś gdy jeden nie jest spełniony, mamy reakcję typu: $A + 2B \rightarrow$.

Dla takiej właśnie elementarnej reakcji typu $A + 2B \rightarrow$ równanie kinetyczne ma postać

$$N_A = kC_A C_B^2 = kC_{0A}^3(1 - \alpha)(M - 2\alpha)^2 \quad [7-67]$$

gdź wobec danej stechiometrii jest

$$C_B = C_{0B} - 2\alpha C_{0A} = C_{0A}(M - 2\alpha) \quad [7-68]$$

Po scałkowaniu otrzymamy stąd

$$\tau = \frac{1}{kC_{0A}^3(2-M)^2} \left[\frac{2\alpha(2-M)}{M(M-2\alpha)} + \ln \frac{M-2\alpha}{M(1-\alpha)} \right] \quad [7-69]$$

Równanie to zastrzega, że $M \neq 2$, czyli $C_{0B} \neq 2C_{0A}$. Bowiem przy $M = 2$ równanie kinetyczne reakcji miałyby postać

$$N_A = 4kC_{0A}^3(1 - \alpha)^3 \quad [7-70]$$

Stąd po scałkowaniu wynika czas reakcji

$$\tau = \frac{1}{8kC_{0A}^2} \left[\frac{1}{(1-x)^2} - 1 \right] \quad [7-71]$$

W niektórych procesach katalitycznych może mieć przebieg reakcja stopnia zerowego, dla którego szybkość jest stała ($r_A = k$), tj. nie zależy od stężenia. Wtedy po scałkowaniu otrzymamy

$$\tau = \frac{C_{0A}\alpha}{k} \quad [7-72]$$

A więc dla takiej reakcji czas jest proporcjonalny do stopnia konwersji.

7.3.3. Czas nieelementarnej reakcji nieodwracalnej

Dla reakcji nieelementarnych równanie kinetyczne nie jest zgodne z równaniem stechiometrycznym. Tak więc np. dla reakcji o równaniu stechiometrycznym $A + 2B \rightarrow$ wyrażającym ogólny bilans substratów kinetyką, mogą rządzić przemiany pośrednie wyrażające się stwierdzonym empirycznie równaniem II-go rzędu $N_A = kC_A C_B$. Równanie to na zasadzie równania stechiometrycznego można przekształcić do postaci następującej:

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{0A} \frac{d\alpha}{d\tau} = kC_{0A}^2(1-\alpha)(M-2\alpha) \quad (7-72a)$$

gdzie M oznacza jak w przypadkach poprzednich stosunek: C_{0B}/C_{0A} na początku procesu. Scałkowane w przypadku $M \neq 2$ daje czas reakcji

$$\tau = \frac{1}{C_{0A}(M-2)k} \ln \frac{M-2\alpha}{M(1-\alpha)} \quad [7-73]$$

podczas gdy przy $M = 2$ otrzymuje się

$$\tau = \frac{1}{2kC_{0A}} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad [7-74]$$

W przypadku analogicznym reakcji nieelementarnej typu $A+B \rightarrow$, o wyrażeniu kinetycznym określonym empirycznie: $kC_A C_B^2$ lub też inaczej

$$r_A = C_{0A} \frac{d\alpha}{d\tau} = kC_{0A}^3(1-\alpha)(M-\alpha)^2 \quad [7-75]$$

po scałkowaniu dla $M \neq 1$ otrzymuje się

$$\tau = \frac{1}{kC_{0A}^2(1-M)^2} \left[\frac{\alpha(1-M)}{M(M-\alpha)} + \ln \frac{M-\alpha}{M(1-\alpha)} \right] \quad [7-76]$$

W przypadku $M = 1$ równanie kinetyczne sprowadza się do postaci kC_A^3 , skąd wynika

$$\tau = \frac{1}{2kC_{0A}^2} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^2} - 1 \right] \quad [7-77]$$

Równanie to opisuje zatem reakcję elementarną o równaniu $3A \rightarrow$.

7.3.4. Reakcje autokatalityczne

W pewnych przypadkach produkt reakcji R może działać katalitycznie według schematu



Odpowiada temu równanie kinetyczne

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A C_R \quad [7-79]$$

Uwzględniając stałość sumy stężeń w każdej chwili

$$C_0 = C_A + C_R = C_{0A} + C_{0R} \quad [7-80]$$

równanie kinetyczne możemy przekształcić do postaci

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A(C_0 - C_A) \quad [7-81]$$

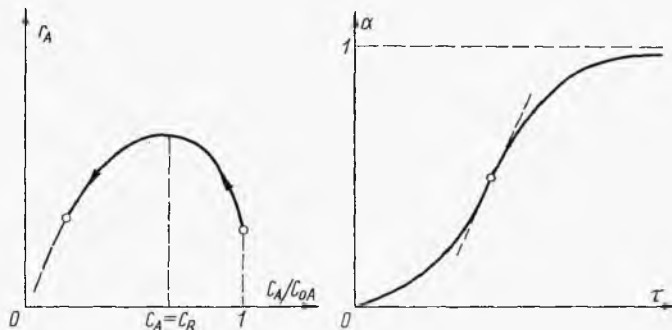
Równanie to można przekształcić do postaci

$$-\frac{1}{C_0} \left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A} \right) = k d\tau \quad [7-82]$$

Uwzględniając, że $(C_0 - C_{0A})$ jest równe C_{0R} i oznaczając przez M — stosunek (C_{0R}/C_{0A}) — na początku reakcji (pewne stężenie R jest niezbędne dla zainicjowania reakcji) otrzymamy po scałkowaniu

$$\ln \frac{M + \alpha}{M(1 - \alpha)} = C(1 + \alpha)k\tau \quad [7-83]$$

Wyrażenie to opisuje krzywa w układzie (α, τ) z punktem przegięcia odpowiadającym maksimum szybkości reakcji α jak wskazuje rys. 7-20. Krzy-



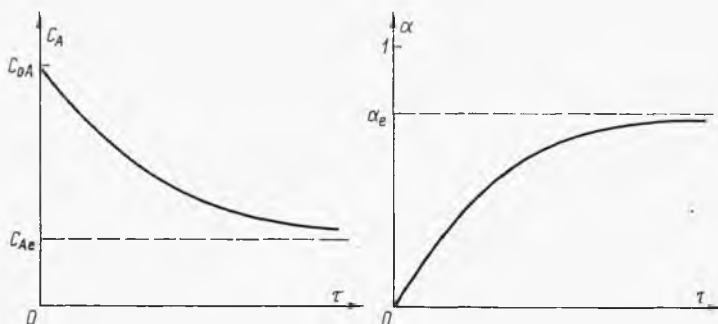
Rys. 7-20. Charakterystyka reakcji autokatalitycznych

wa szybkości ($r_A, C_A/C_{0A}$) posiada tu charakterystyczne maksimum. Przebieg jej jest nietypowy. W miarę spadku stężenia C_A szybkość rośnie (w przeciwieństwie do zwykłych reakcji) skutkiem wzrostu stężenia katalizatora R , a potem dopiero maleje, gdyż zaczyna przeważać wpływ spadku stężenia C_A . Charakterystyczne maksimum, jak wykazuje dyskusja równania kinetycznego występuje wtedy, gdy $C_A = C_R$.

7.3.5. Czas elementarnej reakcji odwracalnej

W przypadku reakcji odwracalnej w miarę postępu czasu stężenie składnika A nie dąży do zera, lecz do wartości równowagowej C_{eA} . Analogicznie stopień konwersji też nie dąży do jedności lecz do wartości równowagowej α_e (rys. 7-21).

W przypadku reakcji elementarnej można stosunkowo prosto obliczyć czas reakcji potrzebny do osiągnięcia żądanego stopnia konwersji. Tak więc, np. dla reakcji o równaniu stechiometrycznym $A+B \rightleftharpoons R+Q$, wobec za-



Rys. 7-21. Charakterystyka reakcji odwracalnych

łożonej elementarności, szybkość przemiany w „prawo” wyraża iloczyn $k_1 C_A C_B$, natomiast szybkość przemiany odwrotnej w „lewo” — iloczyn $k_2 C_R C_Q$. Ostatecznie szybkość zaniku A będzie różnicą tych wyrażeń

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_Q \quad [7-84]$$

Ale w stanie równowagi (gdy szybkość $r_A = 0$) wynika stąd

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{eR} C_{eQ}}{C_{eA} C_{eB}} = K_c \quad [7-85]$$

Iloraz stężeń równowagowych C_e jest stężeniową stałą równowagi K_c . Stąd wynika szybkość

$$r_A = k \left(C_A C_B - \frac{C_R C_Q}{K_c} \right) \quad [7-86]$$

W wielu przypadkach równanie tego typu może być scałkowane. I tak np. dla reakcji I-go rzędu typu $A \rightleftharpoons R$ otrzymuje się równanie kinetyczne

$$r_A = k \left(C_A - \frac{C_R}{K_c} \right) = k_1 \left[C_{0,A}(1-\alpha) - C_{0,A} \frac{(M+\alpha)}{K_c} \right] \quad [7-87]$$

gdzie $M = C_{0,R}/C_{0,A}$. Przy stopniu konwersji α zanika $C_{0,A}\alpha$ składnika A , a tyle samo powstaje R , więc będzie razem $C_{0,R} + C_{0,A}\alpha$ składnika R . Przy pomocy tych wyrazów odniesionych do stanu równowagi, a więc z indeksem e , można przedstawić stałą K_c

$$K_c = \frac{M + \alpha_e}{1 - \alpha_e} \quad [7-88]$$

gdzie α_e konwersja w stanie równowagi.

Ponieważ szybkość reakcji jest też wyrażona jako $C_{0,A} \frac{dx}{d\tau}$, więc z obu ostatnich równań otrzymamy:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) (\alpha_e - \alpha) \quad [7-89]$$

Po scałkowaniu wynika stąd czas reakcji:

$$\tau = \frac{-\ln \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_e} \right)}{1 + \frac{1}{K_c}} \quad [7-90]$$

Analogicznie można przeanalizować przebieg reakcji odwracalnej typu $2A \rightleftharpoons 2R$ (gdy $C_{0,R} = 0$), której równanie kinetyczne ma postać następującą:

$$r_A = C_{0,A} \frac{dx}{d\tau} = k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_R^2}{K_c} \right) = k_1 C_{0,A}^2 [(1-\alpha)^2 - \alpha^2] \quad [7-91]$$

a stała równowagi

$$K_c = \frac{C_{e,R}^2}{C_{0,A}^2} = \frac{C_{0,R}^2 \alpha_e^2}{C_{0,A}^2 (1 - \alpha_e)^2} \quad [7-92]$$

Stąd po scałkowaniu można otrzymać czas reakcji

$$\tau = \frac{\ln \frac{\alpha_e - (2\alpha_e - 1)\alpha}{\alpha_e - \alpha}}{2k_1 \left(\frac{1}{\alpha_e} - 1 \right) C_{0,A}} \quad [7-93]$$

Tym samym wyrażeniem można też opisać reakcję typu $2A \rightleftharpoons R + S$ (gdy $C_{0,R} = C_{0,S} = 0$), reakcję typu $A + B \rightleftharpoons 2R$ (przy $C_{0,A} = C_{0,B}$ i $C_{0,R} = 0$), jak też reakcję $A + R \rightleftharpoons R + S$ (przy $C_{0,A} = C_{0,B}$ i $C_{0,R} = C_{0,S} = 0$).

7.3.6. Reakcja okresowa przy zmiennej objętości

Niekiedy przy przebiegu reakcji okresowej ma miejsce zmiana objętości układu. Wtedy należy uwzględnić ogólne wyrażenie szybkości reakcji

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{d\tau} = -\frac{1}{V} \left[\frac{V dC_A}{d\tau} + C_A \frac{dV}{d\tau} \right] \quad [7-94]$$

Stąd wynika wyrażenie

$$-r_A = \frac{dC_A}{d\tau} + \frac{C_A}{V} \frac{dV}{d\tau} \quad [7-95]$$

Najczęściej ma miejsce liniowa zmienność objętości ze stopniem konwersji

$$V = V_0(1 + \varepsilon\alpha) \quad [7-96]$$

gdzie współczynnik ε może być określony ze stechiometrii reakcji, stężeń początkowych i własności fizycznych substratów.

Według definicji stopnia konwersji będzie

$$N_A = N_{0,A}(1 - \alpha) \quad [7-97]$$

gdzie liczba moli $N_{0,A}$ na początku reakcji jest związana ze stężeniem $C_{0,A}$ wyrażeniem $C_{0,A}V_0$. Stąd można uzyskać związek między stężeniem i stopniem konwersji

$$C_A = \frac{C_{0,A}(1 - \alpha)}{1 + \varepsilon\alpha} \quad [7-98]$$

Uwzględnienie tego wyrażenia w definicji szybkości reakcji [7-95] daje po przekształceniu

$$-r_A = \left(\frac{C_{0,A}}{1 + \varepsilon\alpha} \right) \frac{d\alpha}{d\tau} \quad [7-99]$$

Stąd wynika czas reakcji okresowej ze zmianą objętości

$$\tau = C_{0,A} \int \frac{d\alpha}{(1 + \varepsilon\alpha)N_A} \quad [7-100]$$

A zatem np. dla reakcji stopnia zerowego ($N_A = k$) otrzymany po scałkowaniu

$$\frac{C_{0,A}}{\varepsilon} \ln(1 + \varepsilon\alpha) = k\tau \quad [7-101]$$

Dla reakcji I-go rzędu o równaniu kinetycznym

$$r_A = kC_A = kC_{0,A} \frac{1 - \alpha}{1 + \varepsilon\alpha} \quad [7-102]$$

Po scałkowaniu według [7-100] otrzymamy

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau \quad [7-103]$$

Analogicznie dla reakcji rzędu II-go o równaniu kinetycznym

$$r_A = kC_A^2 = kC_{0,A}^2 \frac{(1-\alpha)^2}{(1+\varepsilon\alpha)^2} \quad [7-104]$$

po scałkowaniu mamy związek

$$\frac{1+\varepsilon\alpha}{1-\alpha} + \varepsilon \ln(1-\alpha) = kC_{0,A}^2 \tau \quad [7-105]$$

Równania te przy $\varepsilon = 0$ przekształcają się do postaci w poprzednio opisywanych dla reakcji izochorycznych.

7.3.7. Reaktor półokresowy

Do reaktora z mieszadłem bez odpływu, surowiec (ciekły) dodaje się sposobem ciekłym w celu łatwiejszego odprowadzenia ciepła reakcji (np. przy nitrowaniu).

Jeżeli natężenie objętościowe dopływu cieczy surowej do reaktora jest q , a początkowa objętość cieczy w reaktorze V_0 , wówczas po czasie τ objętość cieczy w nim wyniesie

$$V = V_0 + q\tau \quad [7-106]$$

Jeżeli stężenie składnika A w surowcu jest C_0 , to w ciągu jednostki czasu dopływa do reaktora masa tego składnika qC_0 . W reaktorze zaś w wyniku reakcji chemicznej na jednostkę czasu zanika ilość tego składnika Vr , gdzie r — szybkość reakcji chemicznej.

Stąd też ostateczna szybkość zmian zawartości składnika A , czyli $d(VC)/d\tau$ wyraża się różnicą

$$\frac{d(VC)}{d\tau} = qC_0 - Vr \quad [7-107]$$

Rozwinięcie pochodnej i wyeliminowanie V przy pomocy poprzedniego równania daje

$$r = \frac{(C_0 - C)q}{V_0 + q\tau} - \frac{dC}{d\tau} \quad [7-108]$$

W równaniu tym $dC/d\tau$ oznacza szybkość zmian stężenia składnika A , a nie szybkość reakcji.

Znając typ i rzędowość reakcji, można przedstawić szybkość reakcji r jako odpowiednią funkcję stężenia $f(C)$. Otrzymane w ten sposób równanie różniczkowe po scałkowaniu (np. graficznym) daje czas τ , po którym stężenie w reaktorze zgodne do C — odpowiednio do żądanej konwersji.

Znając czas τ , przy pomocy równania [7-107] znajdziemy objętość cieczy V na końcu procesu, a więc objętość reaktora.

7.4. Reaktory ciągłe

7.4.1. Reaktor rurowy z przepływem tłokowym

Jako pierwszy stopień przybliżenia zakłada się, że przepływ płynu przez reaktor rurowy odbywa się sposobem tłokowym, tj. bez gradientu prędkości w przekrojach poprzecznych. Uwalnia nas to od wprowadzania momentów hydrodynamicznych do problemu.

Reaktor tego typu wykazuje znaczne podobieństwo do reaktora okresowego. Wskutek założenia ruchu tłokowego strumień można podzielić na szereg odcinków i rozpatrywać każdy odcinek jako reaktor okresowy przesuwający się od wlotu do wylotu rury. W zasadzie aktualne będą zależności kinetyczne podane poprzednio dla reaktorów okresowych.

Różnica w sposobie traktowania polega jednak na tym, że nie interesuje nas rzeczywisty czas przebywania strumienia, lecz tzw. „czas przestrzenny” τ_p , definiowany jako stosunek

$$\tau_p = \frac{V_R}{q_0} \quad [7-109]$$

gdzie V_R — objętość reaktora, q_0 — natężenie objętościowe strumienia na wlocie. Przy zmianie objętości, która ma często miejsce podczas reakcji w fazie gazowej, czas τ_p będzie różny od czasu rzeczywistego.

Na wlocie do reaktora natężenie objętościowe gazu surowego wynosi q_0 , a stężenie molowe składnika A jest tam C_{0A} . Stąd wynika, że molowe natężenie składnika A na wlocie jest

$$W_{0A} = q_0 C_{0A} \quad [7-110]$$

W różniczkowej objętości reaktora dV_R ma miejsce konwersja $d\alpha$, więc ubytek składnika A w jednostce czasu wynosi $W_{0A} d\alpha$. W tej objętości szybkość reakcji wynosi r , a stąd ubytek A , co w jednostce czasu można też wyrazić iloczynem $r dV_R$. Otrzymamy równanie różniczkowe

$$r dV_R = W_{0A} d\alpha \quad [7-111]$$

Stąd wynika wyrażenie na objętość reaktora

$$V_R = W_{0A} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r} \quad [7-112]$$

Operując równoważnym pojęciem czasu przestrzennego τ_p , otrzymamy

$$\tau_p = C_{0A} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r} \quad [7-113]$$

Dla scałkowania tego równania szybkość reakcji r należy wyrazić jako funkcję stężenia lub stopnia konwersji. Należy jednak liczyć się ze zmianą objętości właściwej gazu, wywołanej zmianą molowości w reakcji (stosownie do równania stechiometrycznego).

Zmiana molowości w równaniu stechiometrycznym ($aA + bB = rR + qQ$), czyli Δn jest różnicą $(r + q) - (a + b)$. Zmianę tę przeliczoną na 1 mol składnika A , czyli $\Delta n/n$, oznaczamy jako δ . Weźmy pod uwagę 1 m³ gazu surowego (na wlocie). Zawarte jest w nim C_s moli składników, zawartość zaś składnika A wynosi C_{0A} .

Przy stopniu konwersji α w pewnym przekroju reaktora zanik A wynosi αC_{0A} , czemu odpowiada zmiana molowości $\delta C_{0A}\alpha$, licząc na 1 m³ gazu wlotowego. Odpowiada temu objętość V

$$V = \frac{C_s + \delta C_{0A}\alpha}{C_s} = 1 + \left(\frac{C_{0A}}{C_s} \delta\right) \alpha = 1 + \varepsilon \alpha \quad [7-114]$$

A więc daje to znaczenie ε w równaniu [7-100] dla reaktorów okresowych ze zmianą objętości

$$\varepsilon = \frac{\delta C_{0A}}{C_s} = \frac{\Delta n}{a} \frac{C_{0A}}{C_s} \quad [7-115]$$

Zależność między stopniem konwersji α i stężeniem C_A aktualna dla reaktora okresowego ze zmianą objętości jest też aktualna w przypadku reaktora rurowego. Stąd znając równanie kinetyczne, przy pomocy [7-113] można określić czas przestrzenny, a stąd dzięki zależności [7-109] i objętość reaktora rurowego.

Dla reakcji rzędu zerowego jest $r = k$, stąd wynika po scałkowaniu

$$\tau_p = \frac{C_{0A}\alpha}{k} \quad [7-116]$$

Dla reakcji I-go rzędu o równaniu kinetycznym

$$r = kC = k \frac{C_{0A}(1-\alpha)}{1+\varepsilon\alpha} \quad [7-117]$$

Po wstawieniu do wyrażenia całkowego [7-113] otrzymamy

$$k\tau_p = (1+\varepsilon) \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) - \varepsilon\alpha \quad [7-118]$$

Dla reakcji II-go rzędu typu $2A \rightarrow$ o równaniu kinetycznym

$$r = kC^2 = kC_{0A}^2 \left(\frac{1-\alpha}{1+\varepsilon\alpha}\right)^2 \quad [7-119]$$

po scałkowaniu według wyrażenia [7-113] mamy

$$C_{0A}k\tau_p = 2\varepsilon(1+\varepsilon) \ln(1-\alpha) + \varepsilon^2\alpha + \frac{(\varepsilon+1)^2\alpha}{1-\alpha} \quad [7-120]$$

Dla reakcji II-go rzędu typu $A + B \rightarrow$, ale bez zmiany objętości ($\varepsilon = 0$), równanie kinetyczne ma postać

$$r = kC_A C_B = kC_{0A}^2(1-\alpha)(M-\alpha) \quad [7-121]$$

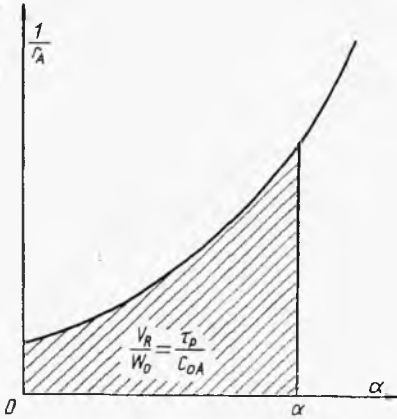
gdzie $M = C_{0B}/C_{0A}$. Po scałkowaniu otrzymamy:

$$\tau_p = \frac{1}{kC_{0A}(M-1)} \ln \frac{M-\alpha}{M(1-\alpha)} \quad [7-122]$$

Równanie to zakłada $M \neq 1$. W przypadku $M = 1$ otrzymujemy reakcję typu $2A \rightarrow$, dla której aktualne jest równanie [7-120] przy $\varepsilon = 0$.

Jeżeli szybkość r wyrażamy jako funkcję stopnia konwersji, wtedy całkowanie można przeprowadzić stosownie do wyrażenia [7-113] metodą graficzną (rys. 7-22).

Jeżeli w reaktorze znajduje się katalizator, wówczas wlicza się nie objętość reaktora, ale masę katalizatora. Gdy jego gęstość nasypowa jest ρ_u ,



Rys. 7-22. Określenie graficzne objętości reaktora rurowego z przepływem tłokowym

wówczas związek między masą katalizatora M_K i czynną objętością reaktora przedstawia się następująco:

$$M_K = V_R \rho_u \quad [7-123]$$

Stosownie do równania [7-113] masa katalizatora potrzebna do wywołania konwersji α wyraża się następująco:

$$M_K = W_{0A} \rho_u \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{r} \quad [7-124]$$

Szybkość reakcji r wyraża się tu odpowiednimi równaniami, aktualnymi dla danego katalizatora.

Gdy reakcja przebiega w obecności katalizatora, wówczas równanie kinetyczne (dla reakcji II-go rzędu $A+B \rightarrow \dots$) ma postać

$$r = \frac{kC_A C_B}{1 + k_A C_A + k_B C_B + k_{AB} C_A C_B} \quad [7-125]$$

gdzie k_A, k_B, k_{AB} — odpowiednie stałe wynikające z procesów chemisorpcyjnych zachodzących na powierzchni katalizatora.

W poprzednich rozważaniach przyjęte było stałe ciśnienie dla reakcji w reaktorze rurowym. W rzeczywistości ma miejsce pewien spadek ciśnienia. Dla różniczkowej długości reaktora dL spadek ciśnienia dP określa równanie Darcy-Weisbacha (rozdz. 1)

$$dP = -\lambda \frac{U^2}{2g} \frac{dL}{D} \gamma = -\lambda \frac{U^2}{2} \frac{dL}{D} \varrho \quad [7-126]$$

gdzie ϱ — gęstość gazu, U — prędkość liniowa strumienia, D — średnica rury.

Natężenie masowe przepływu gazu W jest związane z prędkością liniową następująco:

$$W = \frac{\pi D^2}{4} u \varrho \quad [7-127]$$

Przy pomocy tego wyrażenia można wyeliminować prędkość liniową w równaniu [7-126], otrzymując

$$dP = -\frac{8\lambda}{\pi^2} \frac{W^2}{D^5} \frac{dL}{\varrho} \quad [7-128]$$

Podstawowe równanie różniczkowe dla reaktora surowego [7-116] można przedstawić w postaci

$$rdV_R = q_0 C_0 d\alpha \quad [7-129]$$

gdzie różniczkowa objętość dV_R jest równa $(\pi D^2/4) dL$. Ale masowe natężenie przepływu W to iloczyn nałożenia objętościowego q_0 oraz gęstości strumienia na wlocie ϱ_0 (czyli iloczynu $C_s M_s$, gdzie C_s — stężenie molowe ogólne, a M_s — średnia masa molowa na wlocie)

$$W = q_0 C_s M_s \quad [7-130]$$

Stąd otrzymamy następujące wyrażenie dla różniczki długości reaktora

$$dL = \frac{4WC_0}{\pi D^2 C_s M_s} \frac{d\alpha}{r} \quad [7-131]$$

Jak poprzednio wyjaśniono, masa gazu surowego o objętości 1 m^3 na wlocie po osiągnięciu konwersji α będzie miała objętość wyrażoną równaniem [7-114]. Jeżeli uwzględnimy zmianę ciśnienia z P_0 na wlocie do P w rozpatrywanym miejscu, wówczas objętość ta wyniesie

$$V = (1 + \varepsilon\alpha) \frac{P_0}{P} \quad [7-132]$$

Masa odpowiadająca objętości 1 m^3 gazu, to gęstość na wlocie ϱ_0 , czyli $C_s M_s$. Stąd gęstość gazu w miejscu, gdzie konwersja jest α , wynosi

$$\varrho = \frac{C_s M_s P}{(1 + \varepsilon\alpha) P_0} \quad [7-133]$$

Uwzględniając wyrażenia [7-133] i [7-131] w równaniu [7-128], otrzymamy ostatecznie równanie różniczkowe

$$PdP = - \left[\frac{32\lambda W^3 C_0 P_0}{\pi^3 D^7 C_s^2 M_s^2} \right] (1 + \varepsilon\alpha) \frac{d\alpha}{r} \quad [7-134]$$

Oznaczmy przez B wyrażenie w nawiasie kwadratowym, traktując je w przybliżeniu jako stałe. Szybkość reakcji r równa jest funkcji stężenia C , które można przedstawić analogicznie do równania [7-98] z uwzględnieniem poprawki na ciśnienie

$$C = \frac{C_0(1 - \alpha)P}{(1 + \varepsilon\alpha)P_0} \quad [7-135]$$

Stąd dla reakcji I-go rzędu szybkość przedstawi równanie

$$r = kC = \frac{kC_0(1 - \alpha)P}{(1 + \varepsilon\alpha)P_0} \quad [7-136]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu [7-134], otrzymamy

$$P^2 dP = - \frac{B(1 + \varepsilon\alpha)^2 P_0}{kC_0(1 - \alpha)} d\alpha \quad [7-137]$$

Równanie to można scałkować

$$P^3 - P_0^3 = \frac{3BP_0}{kC_0} \int_{\alpha}^0 \frac{(1 + \varepsilon\alpha)^2 d\alpha}{1 - \alpha} \quad [7-138]$$

Po obliczeniu całki otrzymamy równanie przedstawiające zmianę ciśnienia P jako funkcję stopnia konwersji

$$P^3 - P_0^3 = \frac{3BP_0}{kC_0} [(1 + \varepsilon)^2 \ln(1 - \alpha) - 0,5\varepsilon^2(1 - \alpha)^2 + 2\varepsilon^2(1 - \alpha) - 2\varepsilon\alpha - 1,5\varepsilon^2] \quad [7-139]$$

7.4.2. Reaktor z mieszaniem doskonałym

W reaktorze ciągłym z mieszaniem doskonałym, stężenie w każdym miejscu reaktora jest takie samo jak w strumieniu wylotowym C_1 . Dzięki temu szybkość reakcji r_1 jest tu stała. Bilans tego typu reaktora prowadzi do równania

$$qC_0 = qC_1 + V_R r_1 \quad [7-140]$$

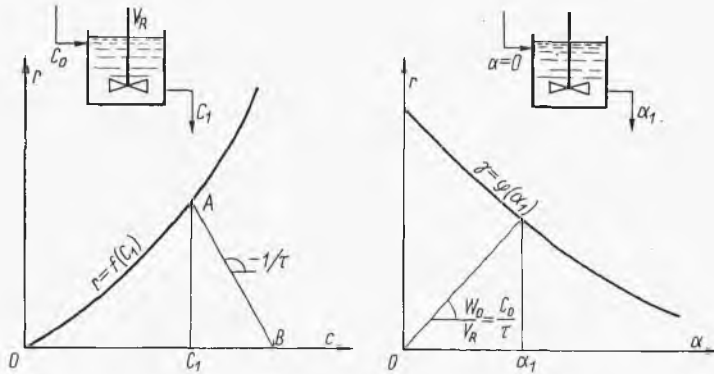
gdzie C_0 — stężenie w strumieniu wlotowym, q — natężenie objętościowe tego strumienia. Stąd wynika objętość reaktora

$$V_R = q \frac{C_0 - C_1}{r_1} \quad [7-141]$$

Ponieważ stosunek V_R/q to czas przestrzenny, otrzymujemy inną postać tego równania

$$\tau = \frac{V_R}{q} = \frac{C_0 - C_1}{r_1} \quad [7-142]$$

Równanie to można rozwiązać algebraicznie, jeżeli znamy równanie kinetyczne $r_1 + f(C_1)$, lub graficznie, jeżeli znamy krzywą odpowiadającą temu równaniu. Jak wskazano na rys. 7-23, nachylenie promienia BA skon-



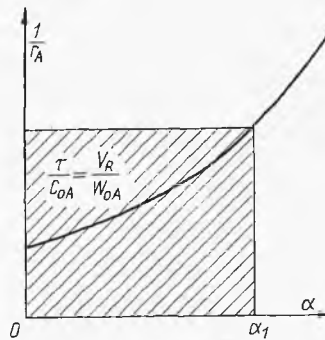
Rys. 7-23. Reakcja z mieszaniem doskonałym

struowanego przy pomocy tej krzywej kinetycznej i danych wartości C_0 i C_1 posiada wartość $-1/\tau$ lub $-q/V_R$.

Zakładając reakcję bez zmiany objętości możemy stosować zależność [7-52] między stopniem konwersji a stężeniem

$$C_1 = C_0(1 - \alpha_1) \quad [7-143]$$

Rys. 7-24. Określenie graficzne objętości reaktora z mieszaniem doskonałym



gdzie α_1 — konwersja odpowiadająca strumieniowi wylotowemu. Uwzględniając to w wyrażeniu [7-142], otrzymamy

$$\frac{\tau}{C_{0A}} = \frac{V_R}{W_{0A}} = \frac{\alpha_1}{r_1} \quad [7-144]$$

gdzie W_{0A} — natężenie molowe A w strumieniu wlotowym, czyli iloczyn qC_{0A} . Stąd znając szybkość jako funkcję α , możemy obliczyć objętość reaktora analitycznie lub też graficznie, jak to przedstawiono na rys. 7-24.

W przypadku znanych równań kinetycznych obliczenie algebraiczne da następujące wyniki. Dla reakcji I-go rzędu typu: $A \rightarrow \dots$ mamy szybkość równą kC_1 , skąd wynika

$$\tau = \frac{V_R}{q} = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} = \frac{\alpha}{k(1-\alpha)} \quad [7-145]$$

Dla reakcji rzędu II-go typu $2A \rightarrow$, a więc mającej szybkość kC_2^2 , otrzymamy

$$\tau = \frac{V_R}{q} = \frac{C_0 - C_1}{kC_1^2} = \frac{\alpha}{kC_0(1-\alpha)^2} \quad [7-146]$$

Dla reakcji II-go rzędu typu $A + B \rightarrow$, a więc o równaniu kinetycznym

$$r_A = kC_A C_B = kC_{0A}^2(1-\alpha)(M-\alpha) \quad [7-147]$$

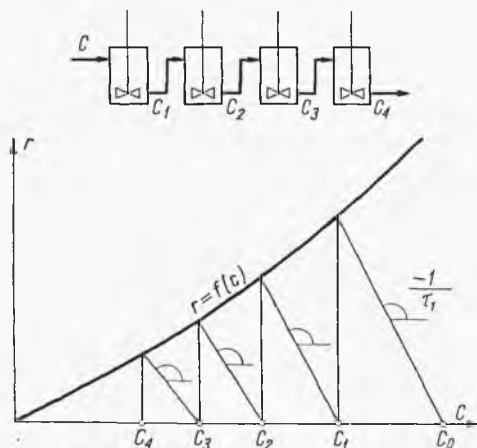
otrzymamy stąd

$$\tau = \frac{V_R}{q} = \frac{\alpha}{kC_{0A}^2(1-\alpha)(M-\alpha)} \quad [7-148]$$

gdzie M — skład strumienia wlotowego C_{0B}/C_{0A} .

7.4.3. Kaskada reaktora z mieszaniem doskonałym

Bateria składa się z N reaktorów jednakowej objętości z mieszaniem doskonałym, a stąd o równym czasie przebywania w każdym τ_1 (rys. 7-25). Proces przebiega w stałej temperaturze. W tym reaktorze stężenie na wy-



Rys. 7-25. Reakcja kaskadowa

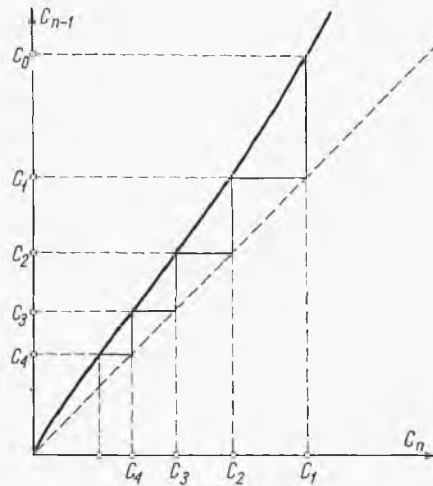
locie jest C_n , a na wlocie do niego C_{n-1} . Szybkość reakcji w nim r_n jest zatem równa

$$\tau_n = \frac{C_{n-1} - C_n}{r_n} \quad [7-149]$$

Szybkość r_n jest funkcją stężenia C_n , co można przedstawić na wykresie w postaci krzywej $r_n = f(C_n)$. Stąd wynika, że aktualna jest w tym

przypadku metoda graficzna stosowana poprzednio dla jednego reaktora. Z punktu C_0 (skład surowca) na osi C wykreśla się odcinek o nachyleniu $(-1/\tau_1)$, co daje skład C_1 . Procedurę dalej się powtarza, rysując odcinki ukośne równoległe, gdyż czas przebywania w każdym reaktorze jest jednakowy. W ten sposób znajdzie się liczbę stopni baterii N potrzebną do

Rys. 7-26. Obliczanie reakcji kaskadowej



osiągnięcia końcowego stężenia C_N odpowiadającego żądanej konwersji $(1 - C_N/C_0)$.

Metoda ta może być też zmodyfikowana, gdyż ostatnie równanie można przedstawić w postaci

$$C_{n-1} = C_n + \tau_1 r_n = \Phi(C_n) \quad [7-150]$$

Ponieważ szybkość r_n jest funkcją stężenia C_n , więc również i C_{n-1} będzie funkcją C_n . Wartość tej funkcji przedstawia odpowiednia krzywa $\Phi(C_n)$ na rys. 7-26. Łatwo stąd wywnioskować, że schodki wyrysowane między tą linią oraz dwusieczną układu odpowiadają kolejnym stopniom reaktora, a zatem można znaleźć liczbę stopni baterii dla żądanej konwersji $(1 - C_N/C_0)$.

Wpływ liczby stopni N w baterii na stopień konwersji przy tym samym czasie przebywania τ (w całej baterii) można przedstawić na przykładzie reakcji I-go rzędu. Czas przebywania w jednym stopniu wynosi w tym przypadku τ/N . Szybkość reakcji wyraża się jako kC_1 , stąd stosownie do równania [7-149] jest

$$kC_1 = \frac{C_0 - C_1}{\tau/N} \quad [7-151]$$

Tak więc stężenie po pierwszym stopniu

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k\tau/N} \quad [7-152]$$

Analogicznie wyrazi się stężenie po stopniu drugim

$$C_2 = \frac{C_1}{1+k\tau/N} = \frac{C_0}{(1+k\tau/N)^2} \quad [7-153]$$

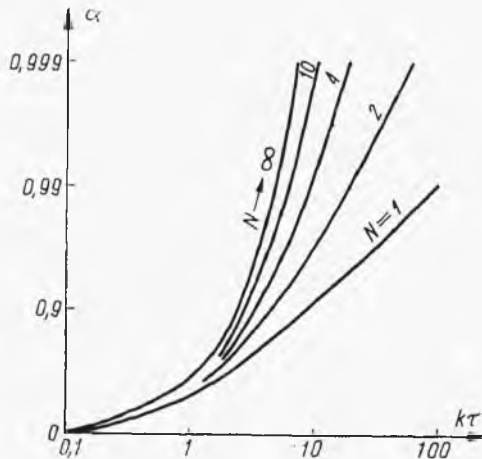
Na zasadzie indukcji wnioskujemy stężenie po stopniu N

$$C_N = \frac{C_0}{(1+k\tau/N)^N} \quad [7-154]$$

Stąd wynika stopień konwersji α_N w zależności od liczby stopni N i czasu przebywania w baterii

$$\alpha_N = 1 - \frac{C_N}{C_0} = 1 - \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{-N} \quad [7-155]$$

Odpowiada mu pęk krzywych na wykresie (rys. 7-27), każda dla innej wartości N . Widoczne jest, że przy danym czasie przebywania, lub stałej



Rys. 7-27. Stopień konwersji w kaskadzie

objętości czynnej baterii, im większa liczba stopni, tym większy stopień konwersji. Przy żądanym stopniu konwersji czas przebywania w baterii, a więc jej całkowita objętość czynna, maleje ze wzrostem liczby stopni.

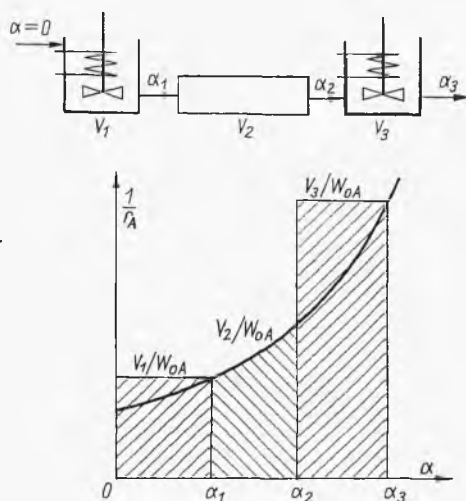
Granicznym przypadkiem będzie $N \rightarrow \infty$. Można określić, że dla tego przypadku

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{-N} \right] = 1 - e^{-k\tau} \quad [7-156]$$

Ten najbardziej korzystny przypadek odpowiada reaktorowi rurowemu z przepływem „tłokowym”, tzn. gdy ma miejsce mieszanie doskonałe, ale tylko w płaszczyznach prostopadłych do kierunku przepływu, a więc nie ma gradientu prędkości, czyli prędkość lokalna przepływu jest taka sama w każdym punkcie takiej płaszczyzny.

Równanie [7-156] jest równoznaczne z równaniem [7-118] dla reakcji I-go rzędu, przebiegającej w reaktorze rurowym z przepływem tłokowym bez zmiany objętości ($\epsilon = 0$).

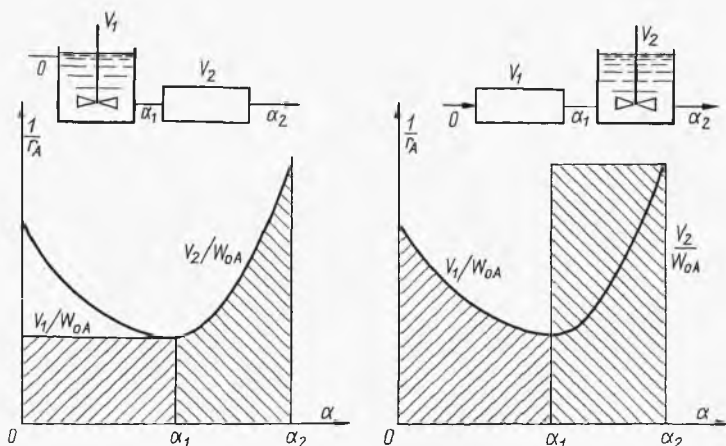
Możliwe są też baterie złożone z reaktorów różnych typów. Zestaw szeregowy kilku reaktorów można łatwo zinterpretować graficznie (rys. 7-28).



Rys. 7-28. Układ mieszany reaktorów

Z danych stopni konwersji w każdym z reaktorów wynika objętość każdego z nich.

Szczególnie interesujący jest taki układ w przypadku reakcji autokatalitycznej (rys. 7-29). Należy wtedy stosować baterię złożoną z reaktora mieszadłowego i szeregowego. Jak wskazano na rys. 7-29, kolejność ustawienia reaktorów nie jest tu obojętna. Mniejszą objętość ogólną otrzymamy w przypadku, gdy w pierwszym etapie reakcja przebiegnie w reaktorze



Rys. 7-29. Charakterystyka reaktora baterijnego dla reakcji autokatalitycznej

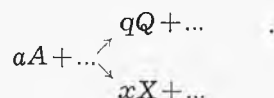
z mieszaniem doskonałym, a potem dopiero w reaktorze tłokowym. Jest to wynikiem występowania ekstremum na krzywej kinetycznej.

Szczególny przypadek zachodzi wówczas, gdy w zakresie stopni konwersji od 0 do wartości odpowiadającej temu ekstremum (maksimum prędkości), objętość reaktora z mieszaniem doskonałym będzie mniejsza niż reaktora tłokowego. Przy normalnej charakterystyce kinetycznej (bez ekstremum) reaktor tłokowy wymaga mniejszej objętości niż reaktor z mieszaniem doskonałym.

7.5. Reakcje złożone

7.5.1. Selektowność

Oprócz reakcji złożonej, dającej produkt Q , mogą też przebiegać reakcje uboczne (najczęściej niepożądane) dające niepożądany produkt uboczny X . Może to być reakcja równoległa typu



lub też szeregową reakcją wtórną: $aA + \dots \rightarrow qQ + \dots \rightarrow xX + \dots$

Miarą przebiegu żądanej reakcji dającej żądany produkt Q jest selektowność σ_Q definiowana jako stosunek ilości wytworzonego składnika Q do ilości zużytego składnika A (w równoważnikach molowych)

$$\sigma_Q = \frac{n_Q/q}{n_A/a} \quad [7-157]$$

Jeżeli występuje reakcja uboczna, wówczas $\sigma_Q < 1$. W przypadku gdy uboczna reakcja nie występuje, stosownie do poprzednich równań dla prostej reakcji liczba moli wytworzonego składnika Q jest równa $(q/a) n_A a$, co daje $\sigma_Q = 1$.

Analogicznie można też zdefiniować wydajność produktu Q jako stosunek ilości powstałego składnika Q do ogólnej ilości składnika A przed reakcją (w równoważnikach molowych)

$$\eta_Q = \frac{n_Q/q}{n_A/a} \quad [7-158]$$

Stąd wynika zależność między tymi wielkościami

$$\eta_Q = \sigma_Q \alpha \quad [7-159]$$

W przypadku procesu z reakcjami ubocznymi lub wtórnymi przydatne jest pojęcie selektowności różniczkowej $\psi(1)$. Jest to stosunek rów-

noważników molowych szybkości powstawania cennego produktu Q do składnika A

$$\psi = \frac{r_Q/q}{r_A/a} \quad [7-160]$$

Gdy nie ma reakcji ubocznych lub wtórnych, $\psi = 1$.

Równanie reaktora [7-111] można napisać dla składnika A w następującej postaci

$$r_A dV_R = -q_0 dC_A \quad [7-161]$$

Dla powstającego składnika Q jest natomiast

$$r_Q dV_R = q_0 dC_Q \quad [7-162]$$

Dzieląc te równania stronami, otrzymamy

$$\frac{dC_A}{dC_Q} = -\frac{r_A}{r_Q} \quad [7-163]$$

Uwzględniając ten wynik w wyrażeniu [7-160], otrzymamy

$$\psi = -\frac{dC_Q}{dC_A} \left(\frac{a}{q} \right) \quad [7-164]$$

Wydajność produktu Q była definiowana wyrażeniem [7-158], co można przedstawić następująco:

$$\eta_Q = \frac{C_0}{C_{0A}} \frac{a}{q} \quad [7-165]$$

Stąd po uwzględnieniu wyrażenia [7-164] wynika różniczka $d\eta_Q$

$$d\eta_Q = \frac{dC_Q}{C_{0A}} \left(\frac{a}{q} \right) = -\psi \frac{dC_A}{C_{0A}} = -\psi d\alpha \quad [7-166]$$

gdź (dC_A/C_{0A}) to różniczka konwersji. Ostatecznie mamy po scałkowaniu wydajność produktu Q

$$\eta_Q = \int_0^{\alpha_1} \psi d\alpha \quad [7-167]$$

A więc wydajność produktu żadanego η_Q jest równa polu pod krzywą zależności ψ od α .

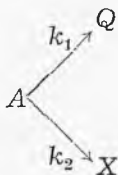
W przypadku reaktora z mieszaniem doskonałym selektywność ψ_1 odpowiada warunkom końcowej konwersji α_1 , czyli jest

$$\eta_Q = \psi \alpha_1 \quad [7-168]$$

Zagadnienie sprowadza się do określenia zależności selektywności ψ od stopnia konwersji α .

7.5.2. Kryteria wyboru reaktora dla reakcji równoległych

W przypadku reakcji typu równoległego



szybkość każdej z reakcji można przedstawić równaniami

$$r_Q = \frac{dC_Q}{d\tau} = k_1 C_A^n \quad [7-169]$$

$$r_X = \frac{dC_X}{d\tau} = k_2 C_A^{n'} \quad [7-170]$$

gdzie wykładniki n i n' miarą rzędowości tych reakcji. Stąd otrzymujemy dalej

$$\frac{r_Q}{r_X} = \frac{dC_X}{dC_Q} = C_A^{n-n'} \quad [7-171]$$

Suma stężeń $C_A + C_Q + C_X$ jest wielkością stałą, a zatem

$$dC_A + dC_Q + dC_X = 0 \quad [7-172]$$

Uwzględniając to w wyrażeniu selektywności [7-164], otrzymamy

$$\psi = - \frac{dC_Q}{dC_A} = \frac{dC_Q}{dC_Q + dC_X} = \frac{1}{1 + \frac{dC_X}{dC_Q}} \quad [7-173]$$

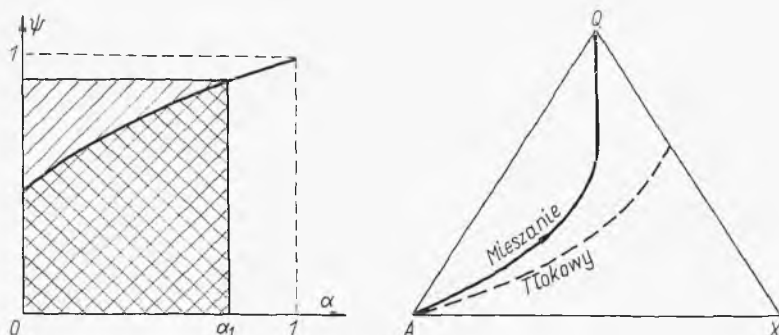
a po uwzględnieniu poprzednio określonego wyrażenia dla stosunku (dC_X/dC_Q) otrzymamy

$$\psi = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right) C_A^{n'-n}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} [C_{0A}(1-\alpha)]^{n'-n}} \quad [7-174]$$

Możliwe są tu trzy przypadki:

a) $n' > n$, tj. rzędowość reakcji ubocznej jest większa niż reakcji głównej. Wówczas, jak wynika z ostatniego wzoru ze wzrostem stopnia konwersji α rośnie selektywność ψ , co przedstawiono na rys. 7-30. W tym przypadku widoczne jest, że pole prostokąta zakreskowanego, czyli według [7-168] wydajność w reaktorze z mieszaniem doskonałym, jest większe od pola pod krzywą selektywności, a więc według [7-167] wydajności w reak-

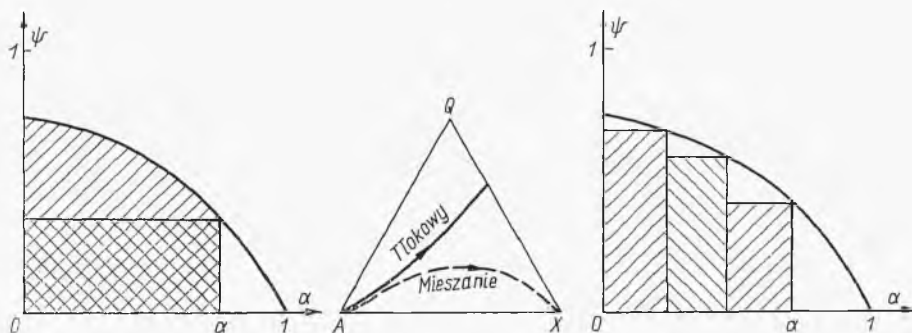
torze tłokowym. Nawet przy zupełnej konwersji w reaktorze tłokowym otrzymamy wydajność mniejszą od jedności. Bieg procesów w każdym z wymienionych reaktorów ilustrują krzywe na wykresie trójkątnym. Jest



Rys. 7-30. Kryteria wyboru reaktora przy wyższej rzędowości reakcji ubocznej

to więc szczególnie przypadek, gdy reaktor z mieszaniem doskonałym ma przewagę nad reaktorem tłokowym.

b) $n > n'$, tj. rzędność reakcji głównej jest wyższa niż ubocznej. Stosownie do wyrażenia [7-174] odpowiada temu spadek selektywności ze

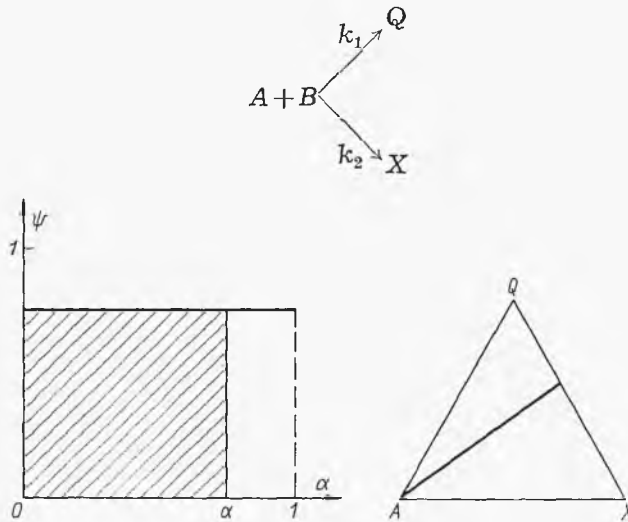


Rys. 7-31. Kryteria wyboru reaktora przy wyższej rzędowości reakcji głównej

wzrostem stopnia konwersji (rys. 7-31). Wydajność dla reaktora tłokowego, czyli stosownie do zależności [7-167] pole pod krzywą jest tu większe od pola prostokąta (podwójnie kreskowanego) wyrażającego stosownie do zależności [7-168] wydajność reaktora z mieszaniem doskonałym. Tak więc w tym przypadku przewagę ma reaktor tłokowy. Wyniki pracy obu tego typu reaktorów ilustruje wykres trójkątny na tym rysunku. Tam też podany jest wykres dla reaktora bateryjnego dającego wydajność pośrednią między dwoma rozpatrywanymi podstawowymi typami reaktorów.

c) $n' = n$. W przypadku równej rzędowości reakcji, jak wykazuje równanie [7-174], selektywność jest stała (rys. 7-32). Stąd wynika jednakowa wydajność pożądanego produktu w każdym z rozpatrywanych reaktorów. Z punktu widzenia selektywności są one zatem równoważnościowe.

W przypadku reakcji typu



Rys. 7-32. Kryteria wyboru reaktora przy równorzędowości reakcji głównej i ubocznej

równania kinetyczne mają postać

$$r_Q = \frac{dC_Q}{d\tau} = k_1 C_A^a C_B^b \quad [7-175]$$

$$r_X = \frac{dC_X}{d\tau} = k_2 C_A^{a'} C_B^{b'} \quad [7-176]$$

Stąd wynika dalej

$$\frac{r_X}{r_Q} = \frac{dC_X}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{(a'-a)} C_B^{(b'-b)} \quad [7-177]$$

oraz selektywność

$$\psi = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{(a'-a)} C_B^{(b'-b)}} \quad [7-178]$$

Warunki osiągnięcia wysokiej selektywności zależą od znaków wykładników $(a' - a)$ i $(b' - b)$:

a) **Wykładniki dodatnie** — wówczas stężenie C_A i C_B , jak wskazuje ostatnie równanie, powinny być niskie. Można to osiągnąć przez stopniowe powolne dodawanie składników A i B do reaktora okresowego.

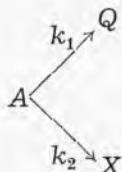
b) **Wykładniki ujemne** — stężenie C_A i C_B powinny być wysokie co osiąga się przez mieszanie od razu całych porcji A i B w reaktorze okresowym lub wprowadzenie obu składników jednocześnie do reaktora tłokowego lub bateryjnego.

c) **Wykładniki mają różne znaki** — jedno ze stężeń musi być wysokie (np. C_A), drugie (np. C_B) niskie, co można osiągnąć, wprowadzając stopniowo składnik B do całej masy drugiego składnika A lub też zasilając reaktor bateryjny równoległe składnikiem B jednocześnie na każdym stopniu. W przypadku reaktora tłokowego należy wprowadzić na wlocie całą masę A i zasilać w kilku miejscach na jego długości składnikiem B (prąd skrzyżowany).

7.5.3. Obliczanie przebiegu reakcji równoległych

W reaktorze okresowym lub tłokowym (który, jak wiemy można traktować jako okresowy przesuwany się w przestrzeni) opiera się na analizie równań kinetycznych.

Szybkość zaniku składnika A w reakcjach równoległych, ale pierwszorzędowych, a więc przebiegających według schematu:



przedstawia się następującym równaniem:

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \quad [7-179]$$

gdzie stałe k_1 i k_2 odnoszą się do każdej z reakcji równoległych. Szybkość powstawania żądanego produktu Q wyraża równanie

$$r_q = \frac{dC_Q}{d\tau} = k_1 C_A \quad [7-180]$$

Analogicznie wyrażamy szybkość powstawania niepożądanego produktu X

$$r_X = \frac{dC_X}{d\tau} = k_2 C_A \quad [7-181]$$

Suma stężeń wszystkich składników, jak wynika ze stechiometrii tych reakcji, jest stała i równa $C_{0,A}$

$$C_A + C_Q + C_X = C_{0,A} \quad [7-182]$$

bowiem na początku procesu składniki Q i X nie występują.

Całkowanie równania [7-179] daje zmienność stężeń C_A w czasie

$$\ln \frac{C_{0A}}{C_A} = (k_1 + k_2)\tau \quad [7-183]$$

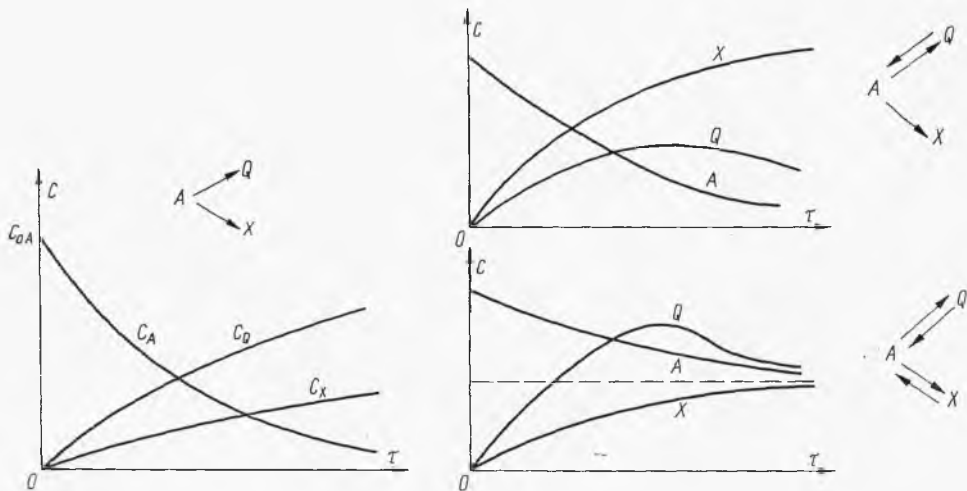
Dzieląc przez siebie wyrażenia na szybkości powstawania Q i S , otrzymamy

$$\frac{r_Q}{r_X} = \frac{dC_Q}{dC_X} = \frac{k_1}{k_2} \quad [7-184]$$

Ponieważ na początku nie występowały składniki Q i X (czyli $C_{0Q} = C_{X0} = 0$), otrzymujemy stąd przy uwzględnieniu stałości sumy stężeń

$$\frac{C_Q}{C_{0A} - C_Q - C_A} = \frac{k_1}{k_2} \quad [7-185]$$

Znając z wyrażenia [7-183] zależność C_A od czasu i uwzględniając ją w ostatnim wyrażeniu, znajdziemy stąd zależności stężenia C_Q od czasu.



Rys. 7-33. Przebieg czasowy reakcji równoległych

Stężenia C_X obliczamy zaś ze stałości sumy wszystkich stężeń [7-182]. Wyniki tego typu obliczeń przedstawiono na rys. 7-33.

Wobec równorzędowości reakcji wykres taki interpretuje też reakcję w reaktorze z mieszaniem doskonałym.

W literaturze (5) można znaleźć szereg rozwiązań tego typu, gdy jedna z reakcji równoległych lub obydwie są odwracalne, co jakościowo zilustrowano na rys. 7-33.

7.5.4. Obliczanie przebiegu reakcji szeregowych

W przypadku reakcji szeregowej typu $A \rightarrow Q \rightarrow X$, gdzie Q jest pożądanym produktem, układ równań kinetycznych dla reakcji pierwszorzędnych przedstawia się następująco:

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A \quad [7-186]$$

$$r_Q = \frac{dC_Q}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_Q \quad [7-187]$$

$$r_X = \frac{dC_X}{d\tau} = k_2 C_Q \quad [7-188]$$

Wyraz dla r_Q — jest różnicą ilości Q powstającego z A i zanikającego w X . Również i w tym przypadku ze stechiometrii wynika stałość sumy stężeń [7-182], a więc zakładamy, że na początku procesu składniki Q i X nie występują ($C_{0Q} = C_{0X} = 0$).

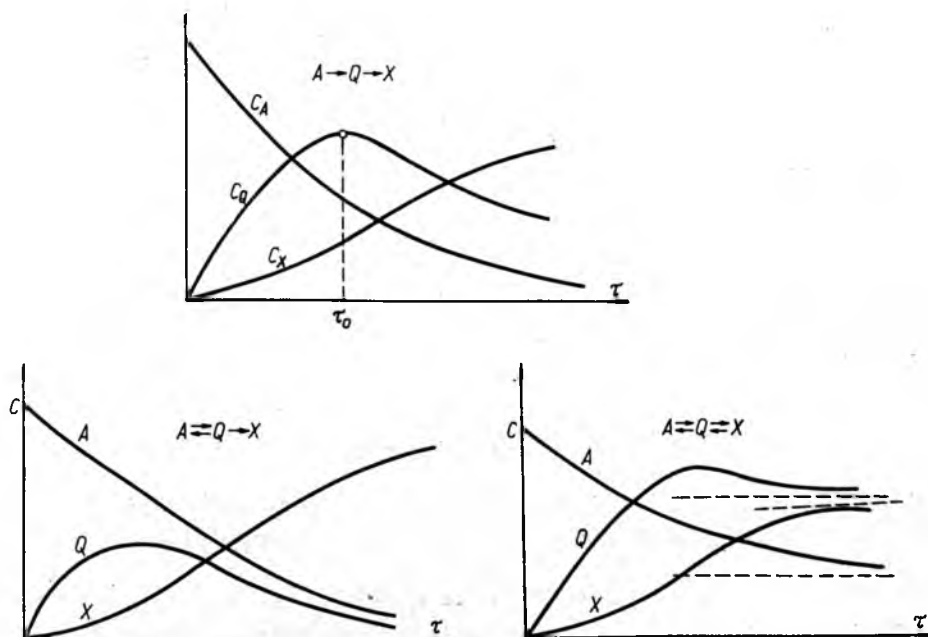
Całkowanie pierwszego równania kinetycznego daje wynik

$$C_A = C_{0A} e^{-k_1 \tau} \quad [7-189]$$

Wstawiając ten wyraz do równania kinetycznego na r_Q , po rozwiązaniu otrzymujemy

$$C_Q = C_{0A} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 \tau}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \tau}}{k_1 - k_2} \right) \quad [7-190]$$

Stężenie składnika C_X wynika już ze stałości sumy stężeń [7-182]. Zmienność tych stężeń w czasie ilustruje rys. 7-34. Szczególnie interesują-



Rys. 7-34. Przebieg czasowy reakcji szeregowych

ce jest tu maksimum na krzywej stężeń C_Q — odpowiadające optymalnemu czasowi, a oznaczające maksymalną wydajność pożądanego składnika. Przez różniczkowanie wyrażenia C_Q i przyrównanie pochodnej do zera można znaleźć czas optymalny równy

$$\tau_0 = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad [7-191]$$

W literaturze (5) można znaleźć analogiczne rozwiązanie dla przypadków, gdy jedna z szeregowych reakcji lub obydwie są odwracalne, co też zilustrowano na rys. 7-34.

Powyzsze rozważania są aktualne dla reaktora okresowego i tłokowego.

7.5.5. Reakcje szeregowe w reaktorze z mieszaniem doskonałym

Reakcje szeregowe w reaktorze z mieszaniem doskonałym przebiegają inaczej (nawet przy jednakowej rzędowości obu reakcji) niż w reaktorze okresowym lub tłokowym. Bilans składnika A w reaktorze przedstawia równanie (dla reakcji I-go rzędu)

$$qC_{0A} = qC_A + k_1 C_A V_R \quad [7-192]$$

Czas przebywania $\bar{\tau}$ jest stosunkiem objętości reaktora do natężenia objętościowego przepływu q

$$\bar{\tau} = V_R/q \quad [7-193]$$

Stąd wynika zależność stężenia składnika C_A w strumieniu wylotowym od czasu przebywania $\bar{\tau}$

$$\frac{C_A}{C_{0A}} = \frac{1}{1 + k_1 \bar{\tau}} \quad [7-194]$$

Analogiczny bilans składnika Q przedstawia równanie aktualne też dla reakcji I-go rzędu:

$$qC_Q - (k_1 C_A - k_2 C_Q) V_R = 0 \quad [7-195]$$

gdzie wyraz w nawiasie oznacza szybkość reakcji dla składnika Q , równą różnicy szybkości jego powstawania z A i zaniku w X . Uwzględniając definicję $\bar{\tau}$ i poprzednie równanie na zmienną czasową C_X otrzymamy

$$\frac{C_Q}{C_{0A}} = \frac{k_2 \bar{\tau}}{(1 + k_1 \bar{\tau})(1 + k_2 \bar{\tau})} \quad [7-196]$$

Stężenie składnika C_X będzie dopełnieniem do stałej sumy stężeń wszystkich składników C_{0A} (zakładamy brak X i Q na początku procesu):

$$C_X = C_{0A} - C_A - C_Q \quad [7-197]$$

Wykres zmian C_A , C_Q i C_X w czasie ma charakter podobny do przedstawionego na rys. 7-34. Maksimum na krzywej C_Q może być obliczone

przez znalezienie pochodnej. Wynika stąd optymalny czas przebywania w reaktorze gwarantujący najwyższe stężenie składnika Q w strumieniu wylotowym

$$\bar{\tau}_0 = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad [7-198]$$

Wartość tego maksymalnego stężenia Q wynosi

$$C_{Qm} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} + 1 \right]^2} \quad [7-199]$$

7.5.6. Przeliczanie danych z reaktora okresowego (lub tłokowego) na reaktor z mieszaniem doskonałym

Szybkość reakcji po czasie τ_1 w reaktorze okresowym (lub tłokowym) wyrażają dla składników A i Q równania

$$-\left(\frac{dC_A}{d\tau} \right)_1 = r_{1A} \quad [7-200]$$

$$\left(\frac{dC_Q}{d\tau} \right)_1 = r_{1Q} \quad [7-201]$$

Stąd otrzymuje się stosunek

$$\left(\frac{dC_A}{dC_Q} \right)_{\tau_1} = - \left(\frac{r_A}{r_Q} \right)_1 \quad [7-202]$$

W reaktorze z mieszaniem doskonałym można otrzymać ten sam produkt, charakteryzujący się tym samym stosunkiem r_A/r_Q , jeżeli wyjdzie się z surowca zawierającego określone stężenie C_{0A} i C_{0Q} składnika A i Q . Równania bilansowe dla tego reaktora mają bowiem postać

$$-q(C_{1A} - C_{0A}) = r_{1A} V_R \quad [7-203]$$

$$q(C_{1Q} - C_{0Q}) = r_{1Q} V_R \quad [7-204]$$

Dzieląc stronami ten układ równań, otrzymamy

$$\frac{C_{1A} - C_{0A}}{C_{1Q} - C_{0Q}} = - \left(\frac{r_A}{r_Q} \right)_1 \quad [7-205]$$

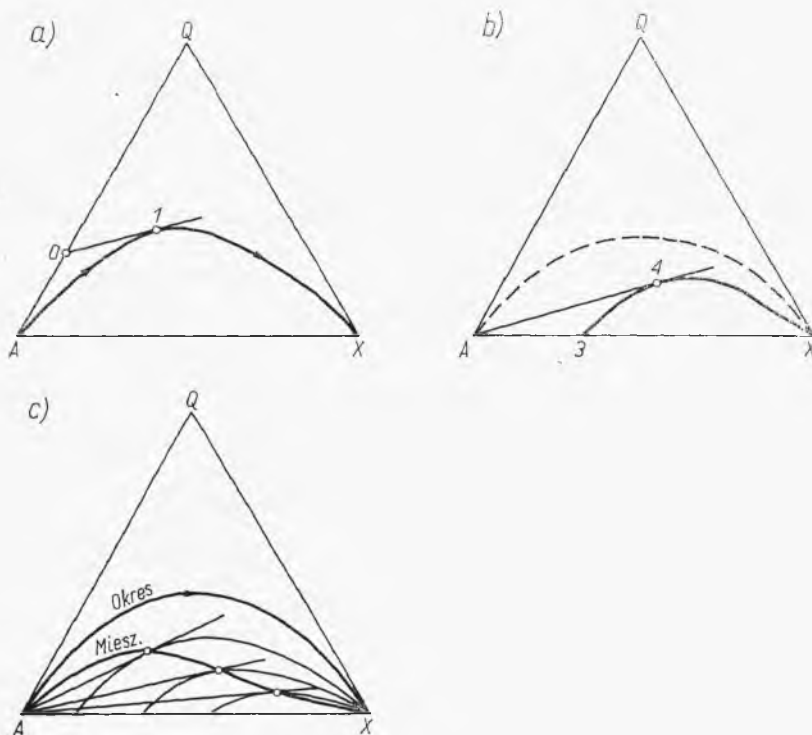
Przyjmując ten wynik i poprzedni [7-202] dla reaktora okresowego, otrzymamy

$$\left(\frac{C_{1A} - C_{0A}}{C_{1Q} - C_{0Q}} \right)_{miesz} = \left(\frac{dC_A}{dC_Q} \right)_{okres} \quad [7-206]$$

Równanie to daje stan ($C_{0A}C_{0Q}$) substratów, które dadzą po reakcji w reaktorze z mieszaniem doskonałym ten sam stan (C_{1A}, C_{1Q}), jaki uzyska się w reaktorze okresowym wychodząc z czystego składnika A (rys. 7-35a).

Znając linię krzywą przemiany w reaktorze okresowym i wybrany stan końcowy 1 (C_{1A} , C_{1Q}) prowadzimy styczną w punkcie 1, a przecięcie tej stycznej stosownie do ostatniego równania daje stan 0 (C_{0A} , C_{0Q}) surowców dla reaktora z mieszaniem doskonałym.

Analogicznie, gdyby wyjść w reaktorze okresowym nie z czystego składnika A, lecz z mieszaniny 3, można by określić drogę przemiany: 3, 4, X. Prowadząc styczną do tej krzywej z punktu A znajdziemy stan 4



Rys. 7-35. Przeliczenie danych reaktora okresowego na reaktor z mieszaniem

(punkt styczności), który osiągnąć można w reaktorze z mieszaniem, wychodząc tam z czystego składnika A (wspólny stan dla obu reaktorów) (rys. 7-35b).

Stąd wynika konstrukcja tej metody (5). Znając szereg krzywych (obliczonych lub otrzymanych doświadczalnie) dla reaktora okresowego lub tłokowego, pracującego przy różnych układach surowca złożonego ze składników A i X, należy poprowadzić z punktu A pęk stycznych do tych krzywych. Prowadząc linię ciągłą przez punkty styczności, otrzymamy linię dla reaktora z mieszaniem doskonałym, tj. kolejne stany możliwe do osiągnięcia w tym reaktorze przy różnych czasach przebywania i stosowaniu surowca w postaci czystego składnika A (rys. 7-35c).

7.6. Reakcje nieizotermiczne

7.6.1. Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Temperatura wyraźnie wpływa na szybkość reakcji. „Stała” szybkości z równań kinetycznych k zależy od temperatury. Charakter tej zależności przedstawia znane równanie Arrheniusa

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E}{RT^2} \quad [7-207]$$

gdzie E — tzw. energia aktywacji. Jej wartości rzędu $10-60 \cdot 10^3$ kcal/mol dają $1,2-2,5$ -krotny wzrost k , a więc szybkość reakcji przy podwyższeniu temperatury o 10°C .

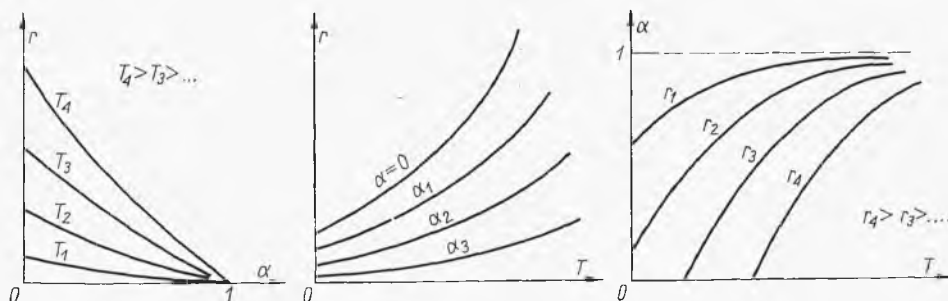
W przypadku reakcji „odwracalnej” analogiczne równanie dotyczy też reakcji wstecznej (którą cechuje inna energia aktywacji E' oraz inna stała k').

Odejmując tego typu równania, otrzymamy

$$\frac{d \ln(k/k')}{dT} = \left(\frac{E' - E}{RT^2} \right) \quad [7-208]$$

Ponieważ stosunek k/k' to stała równowagi K_c , więc z porównania tego wyrażenia z równaniem izobary wynika, że różnica energii aktywacji jest równa ciepłu reakcji.

Charakter wpływu temperatury na szybkość reakcji nieodwracalnej zilustrowano na rys. 7-36 w układach współrzędnych (r, α, T) . Widoczny

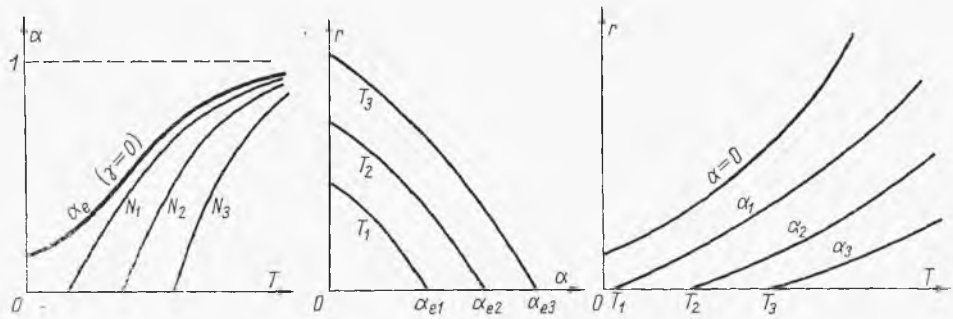


Rys. 7-36. Wpływ temperatury na szybkość reakcji nieodwracalnej

jest największy wpływ temperatury na wzrost szybkości przy zerowej konwersji.

W przypadku reakcji odwracalnych konwersja nie dąży do jedności, lecz do wartości równowagowej α_e , która z kolei zależy od temperatury w sposób różny dla reakcji egzo- i endotermicznej.

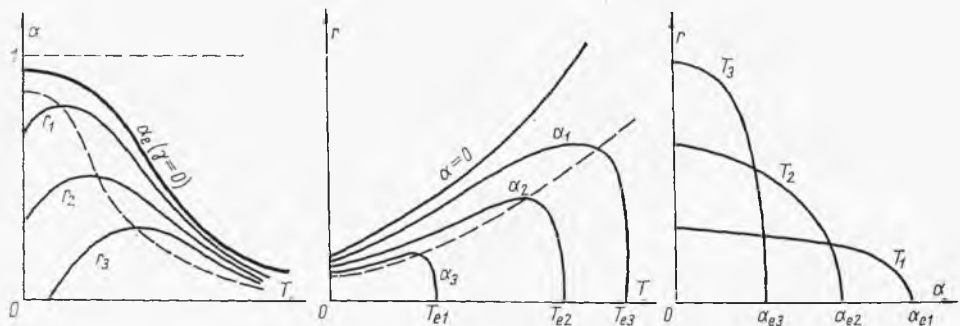
Charakterystyki temperaturowe dla reakcji endotermicznej przedstawiono na rys. 7-37. Graniczna konwersja α_e rośnie ze wzrostem temperatury, skąd wynika odpowiedni przebieg krzywych w rozpatrywanych układach współrzędnych. Krzywa granicznej konwersji odpowiada też zerowej szybkości reakcji. Izotermi w układzie (γ, α) przecinają oś α w punktach odpowiadających konwersji równowagowej. Analogicznie linie $\alpha = \text{const}$



Rys. 7-37. Charakterystyki temperaturowe reakcji odwracalnej endotermicznej

w układzie (r, T) przecinają oś w punktach odpowiadających temperaturom, w których dana konwersja jest równowagowa (szybkość zerowa).

Dla reakcji egzotermicznej konwersja równowagowa maleje ze wzrostem temperatury. Ponieważ linie $r = \text{const}$ dążą do tej krzywej, występują charakterystyczne maksima w układzie (α, T) jak to wskazano na



Rys. 7-38. Charakterystyki temperaturowe reakcji odwracalnej egzotermicznej

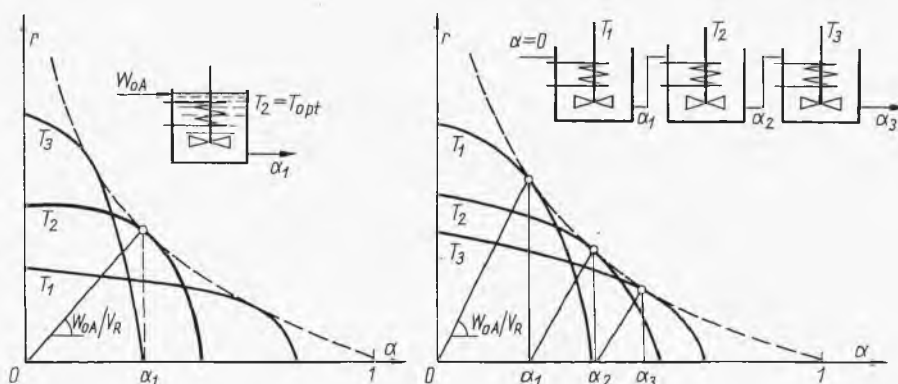
rys. 7-38. Analogiczne maksima występują w układzie (r, T) , a w układzie (r, α) mają miejsce charakterystyczne przecięcia się izoterm. Występowanie maksimów szybkości cechuje reakcje egzotermiczne jako przeciwdziałanie wpływu temperatury na kinetykę (wzrost szybkości) i na równowagę (spadek konwersji równowagowej). Wynika stąd problem optymalizacji temperaturowej procesów egzotermicznych dla uzyskania największej szybkości procesu (linie przerywane na układach α, T i r, T).

7.6.2. Optymalizacja reakcji egzotermicznej

Wybór właściwej temperatury procesu egzotermicznego w reaktorze z mieszaniem doskonałym sprowadza się do graficznej interpretacji równania tego reaktora

$$\frac{V_R}{W_{0A}} = \frac{\alpha_1}{r_1} \quad [7-209]$$

Stosownie do tego równania danemu reaktorowi o objętości V_R i natężeniu dopływu surowca W_{0A} odpowiada promień o nachyleniu W_R/W_{0A} w układzie współrzędnych (r, α) , jak to wskazano na rys. 7-39. Przecięcie tego promienia z dowolną izotermą wyznacza osiągalną konwersję α_1 w tej



Rys. 7-39. Optymalizacja reaktorów z mieszaniem

temperaturze. Największą konwersję osiągnie się w stanie odpowiadającym przecięciu się tego promienia z krzywą styczną do wszystkich izoterm. Odczytując izotermę przechodzącą przez ten punkt, znajdziemy optymalną temperaturę procesu gwarantującą największą konwersję.

Analogiczną metodę można stosować do reaktora baterijnego. Dla każdego z elementów baterii aktualne jest analogiczne równanie

$$\frac{V_R}{W_{0A}} = \frac{\alpha_n - \alpha_{n-1}}{r_n} \quad [7-210]$$

Przy jednakowej wielkości reaktorów szereg równoległych wychodzących z osi α , daje w punktach przecięcia ze styczną do izoterm zarówno optymalne temperatury, jak i konwersje po każdym stopniu, co gwarantuje maksymalną konwersję w całej baterii. Wiadomo jest, że każdy reaktor musi mieć inną temperaturę i tym niższą, im większy jest stopień konwersji.

W przypadku reakcji elementarnej w reaktorze z mieszaniem doskonałym można też określić optymalną temperaturę procesu metodą rachun-

kową. Szybkość reakcji typu $aA + bB \dots \rightleftharpoons pP + qQ \dots$ przedstawi równanie

$$r = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_P^p C_Q^q = k_1 C_A^a C_B^b - \frac{1}{K_c} C_P^p C_Q^q \quad [7-211]$$

Stężeniowa stała równowagi K_c dla reakcji egzotermicznej maleje ze wzrostem temperatury, natomiast stała kinetyczna k_1 rośnie ze wzrostem temperatury. Stąd wynika maksimum szybkości reakcji w optymalnej temperaturze i przy określonym stopniu konwersji — (rys. 7-38).

Maksimum szybkości reakcji przy określonym stopniu konwersji a więc określonym składzie mieszaniny (w reaktorze z mieszaniem — odpowiadającym produktom), określa warunek

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_\alpha = C_A^a C_B^b \frac{dk_1}{dT} - C_P^p C_Q^q \frac{dk_2}{dT} = 0 \quad [7-212]$$

Zależność stałych szybkości k_1 i k_2 określało równanie [7-207], które można przedstawić w postaci

$$k = k_\infty e^{-E/RT} \quad [7-213]$$

Po zróżniczkowaniu mamy stąd

$$\frac{dk}{dT} = \frac{kE}{RT^2} \quad [7-214]$$

Uwzględniając ten wynik w równaniu [7-212], otrzymamy

$$-\frac{C_P^p C_Q^q}{C_A^a C_B^b} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_0} \frac{E_1}{E_2} \quad [7-215]$$

gdzie T_0 — optymalna temperatura (odpowiadająca maksimum szybkości).

Ale rozpatrywana mieszanina o stopniu konwersji α osiągnęłaby równowagę w temperaturze T_e , w której stała równowagi wynosiłaby

$$K_{c,e} = \frac{C_P^p C_Q^q}{C_A^a C_B^b} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_e} \quad [7-216]$$

Stąd mamy zależność między stosunkiem współczynników szybkości w temperaturach T_0 i T_e

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_e} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{T_0} \frac{E_1}{E_2} \quad [7-217]$$

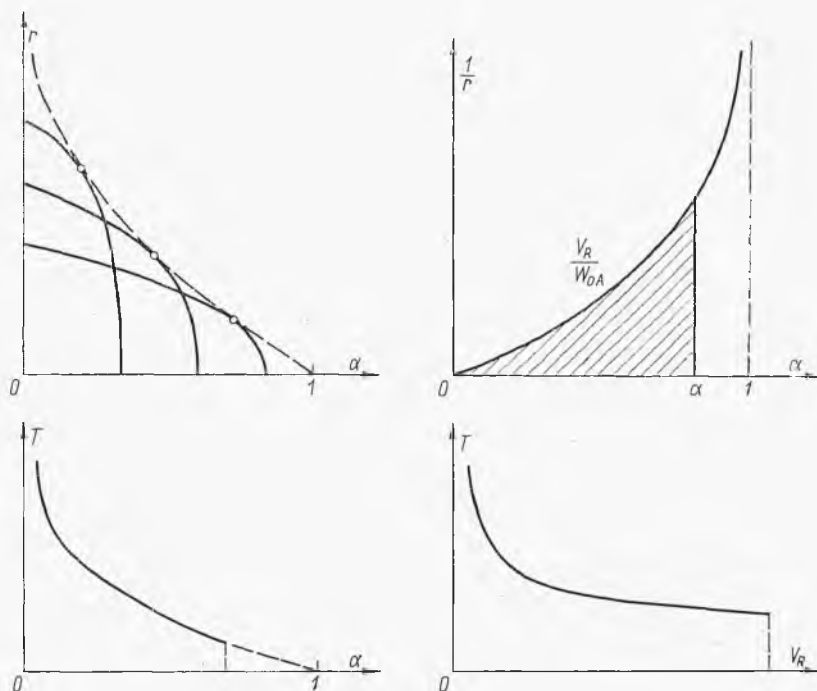
Uwzględniając zmienność k z temperaturą wyrażoną równaniem [7-213], po przekształceniu otrzymamy temperaturę optymalną

$$T_0 = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad [7-218]$$

Znając stopień konwersji produktów reaktora z mieszaniem, a stąd skład produktów, można określić temperaturę T_e , w której produkty te byłyby w stanie równowagi. Znając energię aktywacji E_1 i E_2 obu reakcji

($aA + bB \rightarrow$) oraz ($pP + qQ \rightarrow$), znajdziemy stąd temperaturę optymalną T_0 , odpowiadającą maksimum szybkości reakcji, a więc minimum objętości projektowanego reaktora lub też maksimum obciążenia reaktora danego.

Optymalizacja reaktora z przepływem tłokowym polega na odczytaniu na wykresie (r, α) współrzędnych (T, α) szeregu punktów na linii stycznej do izoterm. Stąd można przedstawić linię optymalnego profilu temperatu-



Rys. 7-40. Zasady optymalizacji reaktora tłokowego

rowego w zależności od stopnia konwersji (rys. 7-40). Z wykresu (r, α) można też przenieść odpowiednie współrzędne stycznej na wykres ($1/r, \alpha$). Stosownie do znanej już zależności dla reaktora tłokowego

$$V_R = W_{0A} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r} \quad [7-219]$$

pole pod odpowiednim odcinkiem krzywej daje zależność objętości odcinka reaktora od stopnia konwersji uzyskanej na tym odcinku. W połączeniu z poprzednim wykresem daje się stąd skonstruować wykres (T, V_R) przedstawiający optymalny profil temperaturowy wzdłuż reaktora. Ścisłe otrzymanie tego profilu wymaga odpowiedniego systemu wymiany ciepła. Konieczne jest też odchylenie na wlocie od tego profilu, gdyż z rozważań teoretycznych wynika tam nieskończenie wysoka temperatura.

7.6.3. Reaktory z mieszaniem doskonałym z regulacją ciepłą

W wielu przypadkach, np. w celu optymalizacji, doprowadza się (przy reakcji endotermicznej) lub odprowadza (przy egzotermicznej) ciepło z reaktora. Zależnie od natężenia tego strumienia ustala się temperatura procesu i stopień konwersji. Ilość ciepła doprowadzonego (lub odprowadzonego) w reaktorze przedstawiało równanie [7-16]

$$Q = \frac{n_A \alpha}{a} \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_{ps} dT \quad [7-220]$$

gdzie ΔH_2 — efekt cieplny reakcji w temperaturze odlotowej T_2 , C_{ps} — ciepło właściwe substratów.

Ciepło przeniesione przez ściankę reaktora Q można przedstawić równaniem konwekcji

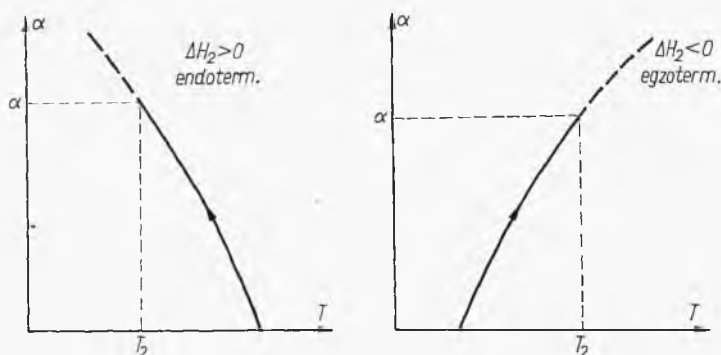
$$Q = k \left(\frac{T_2 - T_h}{W} \right) F \quad [7-221]$$

gdzie F — powierzchnie grzejne, k — współczynnik przenikania ciepła, W — natężenie masowe przepływu strumienia reagentów, T_h — temperatura czynnika chłodzącego (lub grzejącego).

Zamiast całki w równaniu [7-220] można dać iloczyn średniego ciepła właściwego C_{ps} oraz zmiany temperatury ($T_2 - T_1$). Otrzymamy stąd równanie

$$\alpha = \frac{C_{ps}(T_2 - T_1)}{-\Delta H_2} \left(\frac{a}{n_A} \right) + \frac{k(T_2 - T_h)}{-\Delta H_2 W} \left(\frac{a}{n_A} \right) \quad [7-222]$$

Odpowiadają temu charakterystyczne krzywe „termiczne” na wykresie (rys. 7-41) w układzie współrzędnych (α, T) . Zależnie od znaku: ΔH_2 , a więc



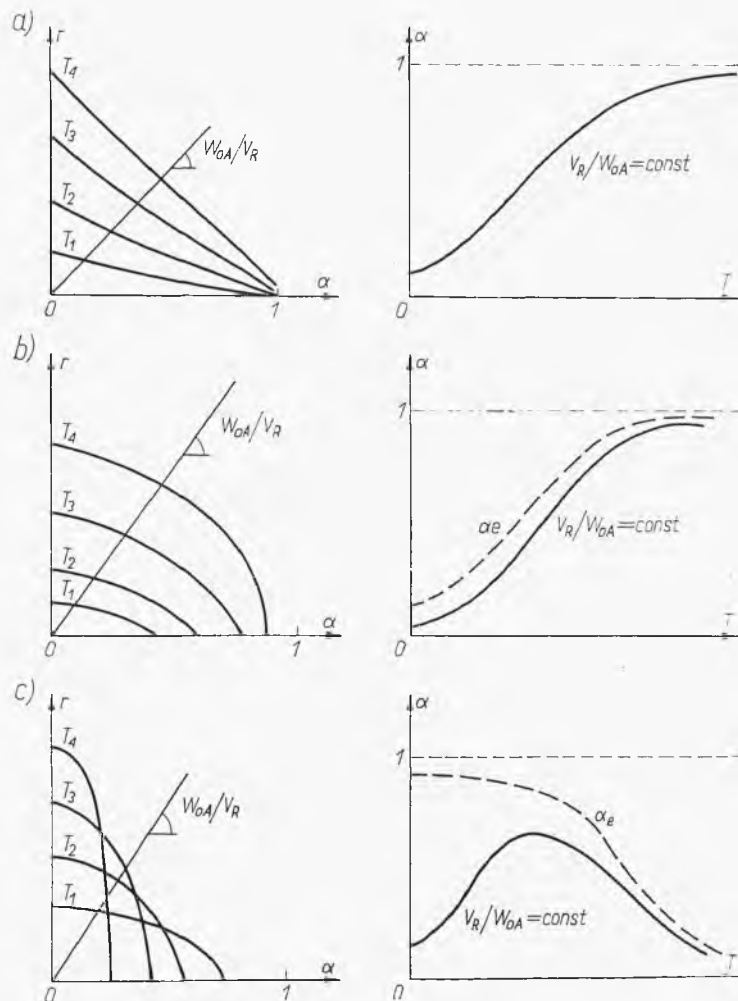
Rys. 7-41. Charakterystyka „termiczna” reaktora z regulacją ciepłą

egzo- czy endotermiczności inny będzie przebieg tych linii. Krzywe „termiczne” oznaczają spełnienie warunku bilansowego. Drugim warunkiem lub związkiem między: α i T_2 , będą konsekwencje natury kinetycznej. Dla

reaktora z mieszaniem doskonałym obowiązuje równanie:

$$\frac{V_R}{W_{0A}} = \frac{\alpha_1}{r_1} \quad [7-223]$$

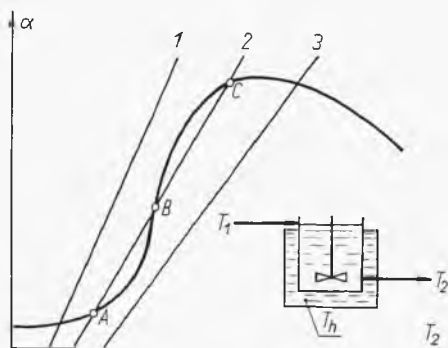
Stąd przecięcie promienia z pękiem izoterm w układzie (r, α) da nam zależność stopnia konwersji α od temperatury reakcji T_2 , którą można przedstawić w postaci tzw. krzywych „kinetycznych”. Sposób konstruowania



Rys. 7-42. Charakterystyka „kinetyczna” dla reakcji: a) nieodwracalnej, b) odwracalnej endotermicznej, c) odwracalnej egzotermicznej

tych krzywych i ich typy dla określonego reaktora (o znanym stosunku V_R/W_{0A}) dla reakcji nieodwracalnej dla odwracalnej endotermicznej i odwracalnej egzotermicznej przedstawiono na rys. 7-42. W przypadku reakcji odwracalnych przedstawione są też (linią przerywaną) konwersje równowagowe. Rozwiązanie zagadnienia, tj. konwersja i temperatura reakcji, od-

powiada przecięciu się obu tych krzywych — „termicznej” i „kinetycznej”, jak to przedstawiono na rys. 7-43 na przykładzie reakcji egzotermicznej. Przedstawione są tam trzy linie „termiczne” przy różnej intensywności chłodzenia. Przy najsilniejszym chłodzeniu (linia 1) konwersja i temperatura reakcji są bardzo niskie i reakcja właściwa jest wygaszona. Przy słabym chłodzeniu (linia 3) reakcja biegnie w wyższej temperaturze



Rys. 7-43. Obliczenie reaktora z mieszanym doskonałym i chłodzeniem

i przy dobrej konwersji. Przy chłodzeniu pośrednim (linia 2) — mamy trzy punkty przecięcia. Stan B jest nietrwały (tzw. punkt „zapłonu”), który może przejść w stan C właściwego biegu, lub stan A — jej wygaszania. Aby tego wygaszania uniknąć, należy rozpoczynać proces przy słabszym chłodzeniu lub nawet dogrzewaniu, a dopiero potem stopniowo zwiększać chłodzenie (zblizono się do punktu C — od strony „prawej”).

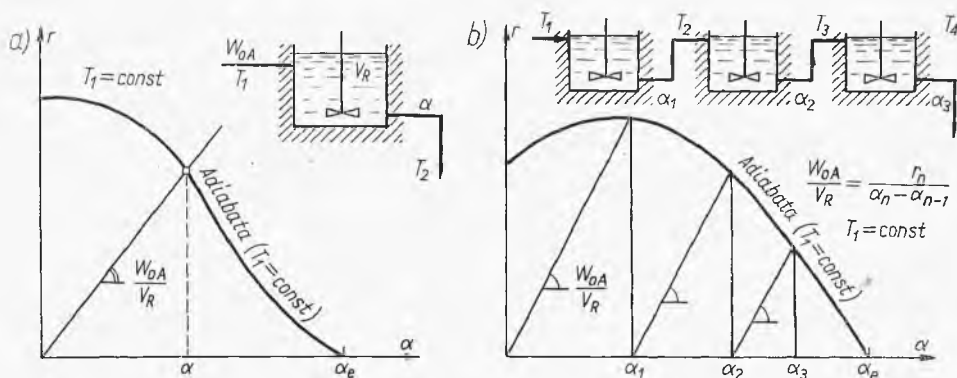
Powyższe rozważania są też aktualne dla procesu adiabatycznego. Zmienia się wtedy tylko położenie i przebieg linii termicznej, gdyż w odpowiadającym jej wyrażeniu [7-222] nie występuje wtedy człon konwekcyjny (lub też można przyjąć: $T_2 = T_h$)

$$\alpha = \frac{C_{ps}(T_2 - T_1)}{-\Delta H_2} \left(\frac{a}{n_A} \right) \quad [7-224]$$

Linia termiczna (adiabata) opisana tym równaniem przecina oś temperatur przy wartości T_1 . Parametry wylotowe (T_2, α) znajdują się w tym przypadku tak, jak to przedstawiono na rys. 7-43.

Możliwa jest też nieco odmienna procedura, a mianowicie można najpierw skojarzyć wykres szybkości reakcji (rys. 7-42) lub dane z równań kinetycznych z równaniem adiabaty. Uzyska się stąd wykres szybkości reakcji adiabatycznej jako funkcję stopnia konwersji, jak to przedstawiono na rys. 7-44 dla reakcji odwracalnych: endotermicznej (a) oraz egzotermicznej (b) i dla ustalonej temperatury początkowej T_1 . Wartości α_e oznaczają konwersje równowagowe zależne od temperatury początkowej, których istnienie dobrze objaśnia wykres entalpowy (rys. 7-8).

Dysponując takim wykresem szybkości dla adiabaty, można teraz wykorzystać równanie reaktora z mieszaniem doskonałym [7-223] dla graficznego znalezienia konwersji w reaktorze o objętości V_R (rys. 6-44). Znając



Rys. 7-44. Reakcja adiabatyczna z mieszaniem doskonałym

konwersję końcową z równania adiabaty [7-224], znajdziemy temperaturę wylotową T_2 .

Analogiczne rozumowanie dla każdego z reaktorów baterii adiabatycznej łatwo wykazuje słuszność konstrukcji przedstawionej na rys. 7-44b. Równanie dla n -tego reaktora ma wtedy postać

$$\frac{W_{0A}}{V_R} = -\frac{r_n}{\alpha_n - \alpha_{n-1}} \quad [7-225]$$

odpowiada temu n -ty ukośny odcinek na wykresie, którego przecięcie z adiabatą daje konwersję α_n .

7.6.4. Reaktory tłokowe z regulacją cieplną

W przypadku reaktora tłokowego adiabatycznego jest w pełni aktualne równanie adiabaty [7-224], które można napisać w następującej postaci:

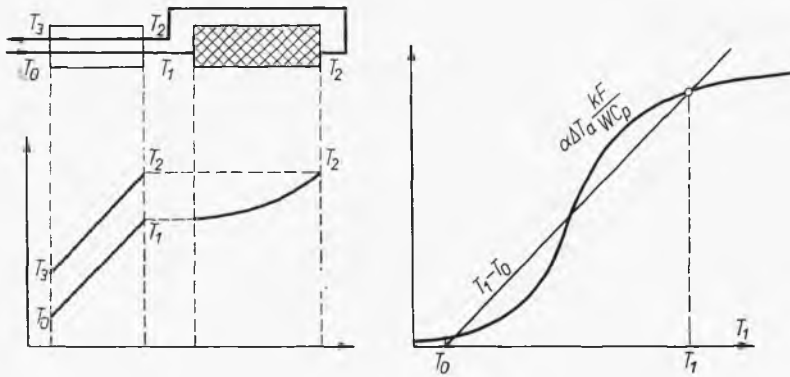
$$T - T_1 = \left(\frac{-\Delta H}{C_{ps}} \frac{n_A}{a} \right) \alpha = \Delta T \alpha \quad [7-226]$$

W równaniu tym, dającym związek między konwersją α i temperaturą w dowolnym przekroju reaktora i aktualnym dla początkowej temperatury T_1 i wlotowej zerowej konwersji, przez ΔT oznaczono wyraz w nawiasie, podający zmianę temperatury, jaka by nastąpiła, gdyby miała miejsce zupełna konwersja ($\alpha = 1$).

Analogicznie, jak to opisano w punkcie 7.6.3., można wykorzystać zespół wartości (α , T) związanych zależnością [7-226] z wykresami szybkości lub też z równaniem kinetyki danej reakcji. Wynika stąd aktualność tych samych adiabat, które przedstawiono na rys. 7-44 w układzie (α , T), przy

$T_1 = \text{const}$. Wykres ten można następnie przekształcić na układ współrzędnych $(\alpha, 1/r)$, uzyskując wynik typu przedstawionego na rys. 7-22 (tam dla reakcji izotermicznej) z zastrzeżeniem, że wykres jest aktualny dla ustalonej temperatury wlotowej T_1 do reaktora. Ponieważ zależność [7-112] ma ogólne znaczenie, stąd pole pod tą krzywą w zakresie $(0, \alpha)$ jest w prostej proporcji do objętości reaktora (V_R/W_{0A}) .

W przypadku reaktora adiabatyicznego sprzężonego z wymiennikiem ciepła (rys. 7-45) wobec jednakowego natężenia przepływu obu strumieni w wymienniku i zbliżonych ciepł właściwych można przyjąć (6) jedna-



Rys. 7-45. Reaktor adiabatyiczny z wymiennikiem ciepła

kowe zmiany temperaturowe strumieni w wymienniku dla tych strumieni, a stąd stałą różnicę temperatur $(T_2 - T_1)$ lub $(T_3 - T_0)$ w tym wymienniku.

Dla wymiennika aktualne jest równanie

$$WC_p(T_1 - T_0) = kF(T_2 - T_1) \quad [7-227]$$

gdzie C_p — ciepło właściwe strumieni surowców o natężeniu masowym przepływu W , F — powierzchnia grzejna wymiennika, k — współczynnik przenikania ciepła.

Różnicę temperatur w reaktorze $(T_2 - T_1)$ stosownie do równania [7-222] można zastąpić iloczynem $\Delta T \alpha$, stąd wynika ostateczne równanie

$$T_1 - T_0 = \alpha \Delta T \frac{kF}{WC_p} \quad [7-228]$$

Rozwiązanie tego równania w celu znalezienia temperatury wlotowej do reaktora T_1 przeprowadza się graficznie. Konstruując szereg wykresów adiabat $(\alpha, 1/r)$ dla różnych temperatur wlotowych T_1 , dla danej objętości reaktora $V_r = \text{const}$ uzyskuje się różne konwersje końcowe. Stąd można przedstawić zależność konwersji α od temperatury wlotowej T_1 przy stałej objętości V_R . Na tej zasadzie możliwe jest przedstawienie na wykresie prawej strony ostatniego równania w zależności od T_1 , jak to podano na rys.

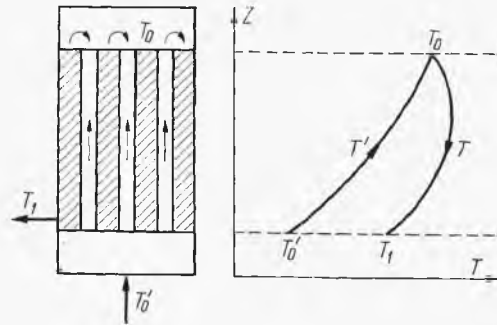
7-45. Przecięcie takiej krzywej z linią prostą odpowiadającą lewej stronie tego równania daje szukaną wartość temperatury wlotowej do reaktora.

Innym przypadkiem reaktora autotermicznego może być układ, w którym wymiana ciepła następuje w czasie reakcji chemicznej, jak to przedstawiono na rys. 7-46.

Równanie ciepła pobranego przez strumień surowca a oddanego przez strumień reagujący i przenikającego przez powierzchnię grzejną będzie miało postać następującą:

$$WC'_p dT' = WC_p dT + W \left(\frac{\Delta H n_a}{a} \right) d\alpha = kF(T-T') \frac{dz}{L} \quad [7-229]$$

gdzie W — natężenie przepływu strumieni, C'_p, C_p — ich ciepła właściwe, T', T — ich temperatury, F — powierzchnie grzejne, k — współczynnik



Rys. 7-46. Reaktor z wewnętrzną wymianą ciepła

przenikania ciepła, L — długość całego reaktora, dz — długość różniczkowa reaktora.

Przyjmując równość ciepł właściwych obu strumieni, mamy stąd równanie

$$C_p d(T-T') = - \left(\Delta H \frac{n_A}{a} \right) d\alpha \quad [7-230]$$

Całkując to równanie, otrzymamy stąd

$$T-T' = \left(\frac{\Delta H n_A}{C_p a} \right) \alpha = -\Delta T \alpha \quad [7-231]$$

gdzie wyraz w nawiasie ΔT oznacza wzrost temperatury w procesie adiabatycznym przy zupełnej konwersji ($\alpha = 1$). Uwzględniając ostatni wynik w równaniu [7-229], mamy stąd

$$\frac{WC_p}{kF} dT' = \frac{\Delta T}{L} \alpha dz \quad [7-232]$$

Całkowanie tego równania daje ostatecznie

$$T_0 - T'_0 = \bar{\alpha} \Delta T \frac{kF}{WC_p} \quad [7-233]$$

gdzie $\bar{\alpha}$ oznacza średnią całkową konwersji

$$\bar{\alpha} = \int_0^L \alpha \, dL \quad [7-234]$$

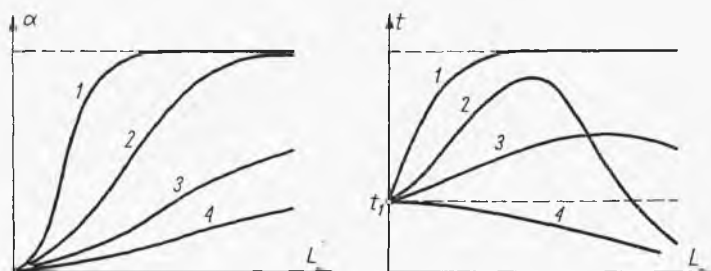
Rozwiązanie równania [7-233] przeprowadza się metodą graficzną analogiczną do przedstawionej na rys. 7-45. Wartości lewej i prawej strony równania jako funkcje T_0 odpowiadają liniom na wykresie. Ich przecięcie daje temperaturę T_0 na początku reakcji.

W najbardziej ogólnym przypadku reaktora nieizotermicznego można stosować równanie analogiczne do wyrażenia [7-222], jednakże w postaci różniczkowej

$$\frac{n_A}{a} \Delta H_t \, d\alpha + C_{p, \alpha, t} \, dt = k \frac{(t_h - t)}{W} B \, dL \quad [7-235]$$

gdzie ΔH_t — efekt cieplny reakcji w temperaturze panującej w rozpatrywanym miejscu reaktora, $C_{p, \alpha, t}$ — ciepło właściwe reagentów w tej temperaturze i dla stopnia konwersji α aktualnego dla danego miejsca, a B — obwód rury reaktora.

Aktualne jest tu również ogólne równanie różniczkowe dla reaktora rurowego [7-111]. Objętość różniczkowa reaktora dV_R to iloczyn FdL , gdzie F — przekrój rury. Molowe zaś natężenie przepływu składnika A na wlo-



Rys. 7-47. Warunki w nieizotermicznym reaktorze tłokowym

cie do reaktora, a więc w stanie do którego odnosimy zmianę stopnia konwersji $d\alpha$, (lub dC/C_0), równe będzie $WC_{0,A}/\rho_0$, gdzie ρ_0 — gęstość gazu surowego na wlocie, a $C_{0,A}$ — stężenie molowe składnika A na wlocie. Stąd równanie to uzyska następującą postać:

$$rF \, dL = \frac{WC_{0,A}}{\rho_0} \, d\alpha \quad [7-236]$$

Rozwiązanie ostatnich obu równań odbywa się metodą numeryczną, gdyż zarówno efekt cieplny ΔH_t zależny od temperatury t , jak i ciepło wła-

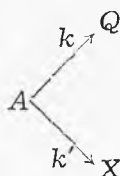
ściwe $C_{p,\alpha,t}$, które ponadto zależy od stopnia konwersji. W tym układzie mamy 3 zmienne (t, α, L). W wyniku rozwiązania (np. na maszynach matematycznych) otrzymamy stąd temperaturę jako funkcję długości reaktora $t = f(L)$, lub też stopień konwersji jako funkcję tej długości $\alpha = \varphi(L)$.

Tego rodzaju obliczenia dla procesu egzotermicznego dają wyniki o charakterze przedstawionym na rys. 7-47. Krzywa 1 odnosi się do procesu adiabatycznego, krzywa 2 — przypadek słabego chłodzenia, 3 — umiarkowanego, a 4 — silnego chłodzenia. Występują tu charakterystyczne maksima temperaturowe, natomiast w przypadku procesu egzotermicznego występują minima temperaturowe.

7.6.5. Dobór temperatur w reakcjach złożonych

W przypadku reakcji złożonych właściwy dobór temperatury umożliwia uzyskanie dobrej selektywności pożądaney reakcji.

W przypadku reakcji typu



szybkość reakcji opisują równania kinetyczne

$$r_Q = k f(C) = k_0 e^{-E/RT} f(C) = \frac{dC_Q}{dt} \quad [7-237]$$

$$r_X = k' f'(C) = k'_0 e^{-E'/RT} f'(C) = \frac{dC_X}{dt} \quad [7-238]$$

Stąd wynika stosunek

$$\frac{dC_X}{dC_Q} = \Phi(C) e^{-(E'-E)/RT}$$

Uwzględniając wyrażenie selektywności [7-274], mamy stąd

$$\psi = \frac{1}{1 + \Phi(C) e^{(E-E')/RT}} \quad [7-239]$$

Wynika stąd, że gdy energia aktywacji głównej reakcji E jest większa niż ubocznej E' , czyli $E > E'$, wówczas dyskusja ostatecznego wyrażenia wskazuje, że aby otrzymać wysoką selektywność, należy stosować wysokie temperatury T . W przypadku przeciwnym $E < E'$ wynika zalecenie stosowania niskich temperatur procesu.

W przypadku reakcji szeregowych $A \rightarrow Q \rightarrow X$ maksimum wydajności Q w reaktorze z mieszaniem doskonałym było określone równaniem [7-199]

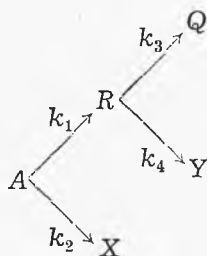
$$C_{Qm} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} + 1\right]^2} \quad [7-240]$$

A więc duża wartość C_{Qm} będzie miała miejsce przy wysokim stosunku k_1/k_2

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0}{k'_0} e^{(E'-E)/RT} \quad [7-241]$$

Stąd wynika, że przy $E < E'$ należy stosować niskie temperatury procesu, a przy $E > E'$ — temperatury wysokie.

W przypadku reakcji mieszanej typu



gdzie składnikiem pożądanym jest Q , mamy analogicznie kilka możliwości przedstawionych poniżej wraz z zaleceniem temperaturowym:

- 1) $E_1 > E_2, E_3 > E_4$ — zalecana wysoka temperatura T
- 2) $E_1 < E_2, E_3 < E_4$ — zalecana niska temperatura T
- 3) $E_1 > E_2, E_3 < E_4$ — zalecana wysoka temperatura T_1 dla rozkładu A i niska temperatura T_2 dla rozkładu R
- 4) $E_1 < E_2, E_3 > E_4$ — zalecana niska temperatura T_1 dla rozkładu A i wysoka T_2 dla rozkładu R .

Tak więc w przypadku możliwości przedstawionych w punktach 3, 4 reakcje należy prowadzić w baterii reaktorów. W pierwszym o temperaturze T_1 nastąpi główny rozkład A , w drugim zaś o temperaturze T_2 — główny rozkład R . Rozkład taki jest jednak możliwy, gdy $(k_1 + k_2) \gg (k_3 + k_4)$, gdyż wtedy A przereaguje całkowicie zanim R zacznie się rozkładać. W przypadku gdy odpowiednie sumy stałych reakcji są współmierne, nie udaje się rozdzielać tej reakcji na dwa odrębne etapy przebiegające kolejno w dwóch reaktorach.

7.7. Różne problemy reaktorów

7.7.1. Konwersja z uwzględnieniem funkcji rozdziału czasu (segregacja)

W rozważaniach nad dynamiką mieszania (pkt. 1.4) omawiany był sposób określenia funkcji rozdziału czasu E w strumieniu wylotowym z aparatu (np. metodą eksperymentalną znaczników lub rachunkową w prost-

szych układach). Funkcja ta wskazuje, że część strumienia wylotowego $Ed\theta$ przebywała w zbiorniku (w reaktorze) w czasie między θ i $\theta+d\theta$. Przez θ oznacza się tu czas względny $\tau/\bar{\tau}$, gdzie $\bar{\tau}$ — średni czas przebywania równy V_R/q , czyli stosunkowi objętości reaktora do prędkości objętościowej przepływu). Dla reakcji chemicznej uwzględnienie rozdziału czasu przebywania ma podstawowe znaczenie, bo krótko przebywająca część strumienia ulegnie małej konwersji, a dłużej przebywająca przereaguje w większym stopniu. W tym sposobie ujęcia pracy reaktorów, odmiennymi niż uprzednio, gdzie zakładało się jednakowy czas przebywania dla wszystkich części strumienia, chodzi zatem o określenie średniej konwersji w strumieniu wylotowym.

Według definicji funkcji rozdziału część strumienia wylotowego $Ed\theta$ przebywała w reaktorze w czasie od θ do $\theta+d\theta$. W tym czasie θ uległa ona określonej konwersji, której wynikiem jest stężenie C_A reagenta A. Średnie stężenie \bar{C}_A dla całego strumienia wylotowego będzie równe stąd

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E d\theta \quad [7-242]$$

Weźmy pod uwagę najprostszy przykład reakcji I-go rzędu w reaktorze z mieszaniem doskonałym. W czasie τ — jak to wyprowadzono dla reakcji okresowej — stężenie C_A w równoważonej porcji osiągnie wartość [7-58]

$$C_A = C_{0A} e^{-k\tau} \quad [7-243]$$

Natomiast jak to omawiano w problemach mieszania (pkt 5), funkcja rozdziału dla mieszania doskonałego ma postać

$$E = e^{-\theta} = e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad [7-244]$$

Wstawiając do równania [7-243], otrzymamy stąd

$$\frac{C_A}{C_{0A}} = \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\infty} e^{-k\tau} e^{-\tau/\bar{\tau}} d\tau = \frac{1}{1+k\bar{\tau}} \quad [7-245]$$

Łatwo stwierdzić, że dla reaktora z mieszaniem doskonałym przy założeniu jednakowego czasu przebywania wyprowadzone poprzednio równanie [7-145] dla reakcji I-go rzędu daje ten sam wynik.

W przypadku reakcji II-go rzędu typu $2A \rightarrow \dots$ konwersję w porcji przebywającej w reaktorze w czasie τ określa równanie kinetyczne dla tego typu reakcji [7-60], które można przekształcić do postaci

$$\frac{C_A}{C_{0A}} = \frac{1}{1+kC_{0A}\tau} \quad [7-246]$$

Wstawiając tę wartość do równania na konwersję średnią [7-242], otrzymamy

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{0A}} = \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{1+kC_{0A}\tau} d\tau = \varphi e^{\vartheta} \int_0^{\infty} \frac{e^{-(\varphi+\theta)}}{\varphi+\theta} d(\varphi+\theta) = \varphi e^{\vartheta} \text{ei}(\varphi) \quad [7-247]$$

gdzie φ — odwrotność iloczynu: $kC_{0A}\bar{\tau}$, $\theta = \tau/\bar{\tau}$, a $\text{ei}(\varphi)$ — całka wykładnicza, której wartości znajduje się w tablicach matematycznych.

W przypadku nieuwzględnienia funkcji rozdziału dla reaktora z mieszaniem doskonałym dla czasu średniego $\bar{\tau}$ otrzymuje się wyrażenie [7-146], które można przekształcić do postaci

$$\frac{C_A}{C_{0A}} = \frac{1}{1+C_A k \bar{\tau}} \quad [7-248]$$

A więc przy reakcji II-go rzędu wynik jest już inny w przypadku uwzględnienia i nieuwzględnienia funkcji rozdziału czasu.

W przypadku bardziej złożonej dynamiki procesowej, np. dla mieszania doskonałego w obecności przestrzeni martwej z bocznikowaniem (pkt 1.5.9), funkcje rozdziału czasu podawało równanie

$$E = \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 \frac{V}{V_m} \exp\left(\frac{q_1}{q} \frac{V}{V_m} \theta\right) \quad [7-249]$$

gdzie q — ogólne natężenie przepływu, q_1 — natężenie przepływu przez mieszadło (bez bocznikowania), V — ogólna objętość, V_m — objętość mieszadła (bez przestrzeni martwej). Wyrażenie to można przekształcić do postaci

$$E = \frac{q_1}{q} \frac{\bar{\tau}}{\tau_m} \exp(-\tau/\tau_m) \quad [7-250]$$

gdzie $\bar{\tau} = V/q$ — średni czas przebywania, a $\tau_m = V_m/q_1$ — czas średni dla mieszadła. Wstawiając to do równania średniej konwersji [7-242], otrzymamy

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{0A}} = \frac{q_1}{q} \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\infty} \frac{C_A}{C_{0A}} e^{-\tau/\tau_m} d\tau \quad [7-251]$$

Dla reakcji okresowej I-go rzędu jest aktualne równanie [7-58], stąd po przekształceniu i scałkowaniu otrzymamy

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{0A}} = \frac{q_1}{q} \left(\frac{1}{1+k\bar{\tau}_m} \right) + \frac{q_2}{q} \quad [7-252]$$

gdzie q_2 — część strumienia bocznikowania równa $q-q_1$. Nie uwzględniając dynamiki mieszania, można ułożyć bilans części bocznikowej strumienia i części przechodzącej przez reaktor

$$q_1 C_A + q_2 C_{0A} = (q_1 + q_2) \bar{C}_A \quad [7-253]$$

Uwzględniamy zależność [7-142] dla reaktora z mieszaniem doskonałym

$$\bar{\tau}_m = \frac{V_m}{q_1} = \frac{C_{0A} - C_A}{r_A} \quad [7-254]$$

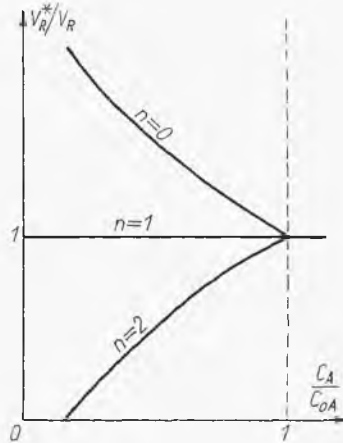
Dla reakcji I-go rzędu wartość r_A jest równa kC_A . Po uwzględnieniu tych zależności dojdziemy do rozwiązania

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{0A}} = \frac{q_1}{q} \left(\frac{1}{1 + k\bar{\tau}_m} \right) + \frac{q_2}{q} \quad [7-255]$$

Porównując ostatni wynik z równaniem [7-252] widzimy, że w przypadku reakcji I-go rzędu uwzględnienie funkcji rozdziału czasu nie jest konieczne.

Dla reakcji rzędu innego niż pierwszy otrzymuje się inne wyniki (a więc inne objętości reaktorów z mieszaniem) w przypadku uwzględnienia i nieuwzględnienia funkcji rozdziału czasu. Przedstawiono to na rys. (7-48), podając poglądowo stosunki V_R^*/V_R — jako funkcje C_A/C_{0A} (a więc i stopnia konwersji) dla reakcji różnych rzędów n , gdzie V_R^* — objętość

Rys. 7-48. Wpływ uwzględnienia funkcji rozdziału czasu w reaktorze



wynikająca z uwzględnienia funkcji rozdziału czasu, a V_R — objętość oparta na średnim czasie τ przebywania.

Powstaje jeszcze pytanie, czy zawsze należy uwzględnić funkcję rozdziału czasu w reakcjach rzędu różnego od jednośc. Okazuje się, że decydującą rolę ma tu zjawisko segregacji. Mieszanie może mieć charakter molekularny (mikro-mieszanie) lub też mogą tworzyć się zespoły segregowane (odrębne porcje) zachowujące swą odrębność (makro-mieszanie). To zjawisko segregacji typowe dla układów niejednorodnych, np. emulsji, gdzie każda kropla fazy rozproszonej tworzy taki zespół, może też w pewnym stopniu występować w cieczy jednorodnej. Każdy taki zespół stanowi jak gdyby odrębny reaktor okresowy. Zjawisko segregacji w przypadku reaktora okresowego nie gra roli, gdyż cały reaktor pracuje w ten sam sposób jak i każdy zespół segregacji. Nie gra ono również roli przy przepływie

łokowym, który można traktować jako przesuwający się w przestrzeni reaktor okresowy. Odgrywać natomiast będzie rolę w reaktorach z mieszaniem. Tam też w przypadku segregacji należy uwzględnić funkcję rozdziału czasu. Natomiast w przypadku mieszania molekularnego cząsteczki tracą swą identyczność, stąd funkcja rozdziału czasu nie odgrywa roli.

Niestety, o ile w układach niejednorodnych (trwale emulsje, zawiesiny) segregacja jest wyrównana, o tyle w cieczach jednorodnych jej stopień może być różny zależnie od własności cieczy (np. lepkości). Stąd wyniki konwersji średniej mogą być pośrednie między otrzymanymi z obliczeń uwzględniających lub nie uwzględniających funkcji rozdziału czasu.

Jak wspomniano, przy przepływie łokowym segregacja nie odgrywa roli. Natomiast jeżeli przepływ ma charakter laminarny, wówczas każda warstewka nie mieszająca się z innymi stanowi osobny zespół i układ taki należy traktować jako segregowany. Stosujemy wtedy zależności dla funkcji rozdziału czasu E przy przepływie laminarnym w rurze.

7.7.2. Dyspersja w reaktorze łokowym

W reaktorze łokowym nie potrzeba w zasadzie uwzględniać funkcji rozdziału czasu dla przepływu segregowanego, ale skutek reakcji chemicznej może powstawać różnica stężeń reagenta wzdłuż osi reaktora. Różnica ta może powodować wsteczną dyfuzję części produktu w kierunku przeciwnym do przepływu, co oznacza częściowe mieszanie z cieczą i częściowe niszczenie struktury ruchu łokowego. Wypływa stąd zmiana charakterystyki dynamicznej i potrzeba określenia funkcji rozdziału czasu, jeżeli w tym typie układu przebiega reakcja chemiczna.

Ogólne równanie dyfuzji z przepływem

$$D\nabla^2 C = \nabla u C + \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad [7-256]$$

gdzie D — współczynnik dyfuzji, C — stężenie układu dyfundyzacji dla jednokierunkowego przepływu w kierunku osi x i przy stałej prędkości $u = \text{const}$, sprowadza się do postaci

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad [7-257]$$

Równanie to można scałkować przy aktualnych w tym procesie warunkach granicznych

$$\begin{aligned} (\tau = 0, \quad C = 0 \text{ dla } x > 0) \quad (\tau = 0, \quad C = C_0 \text{ dla } x < 0) \\ (\tau > 0, \quad C = 0 \text{ dla } x \rightarrow \infty) \quad (\tau > 0, \quad C = C_0 \text{ dla } x \rightarrow -\infty) \end{aligned}$$

W wyniku przekształceń otrzymuje się

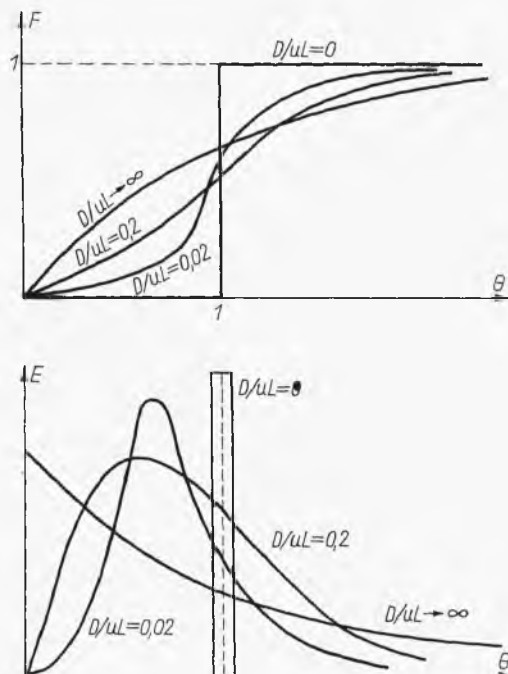
$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{x} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x - u\tau}{\sqrt{4D\tau}} \right) \right] \quad [7-258]$$

gdzie erf oznacza całkę błędu (tablice).

Uwzględniając, że dla końca reaktora ($x = L$) jest $C/C_0 = F$, oraz że $L/u = \bar{\tau}$, oraz $\tau/\bar{\tau} = \Theta$, otrzymuje się funkcję dynamiczną F w postaci

$$F = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{uL}{D}} \cdot \frac{1-\Theta}{\sqrt{\Theta}} \right) \right] \quad [7-259]$$

A więc wartość funkcji F zależy od wyrazu D/uL , jak to wskazano na rys. 7-49. Przy D/uL równym zero (brak dyfuzji) otrzymuje się czysty ruch



Rys. 7-49. Charakterystyka przepływu tłokowego z dyspersją wzdłużną

tłokowy, a przy $D/uL \rightarrow \infty$ otrzymuje się charakterystykę mieszania doskonałego.

Przez różniczkowanie funkcji dynamicznej F (pkt 1.4) otrzymuje się funkcję rozdziału czasu w strumieniu opuszczającym rurę

$$E = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp \left[\frac{-(1-\Theta)^2}{4(D/uL)} \right] \quad [7-260]$$

Wartości tego typu charakterystyk dla różnych wartości wyrazu (D/uL) przedstawiono na rys. 7-49. I tu otrzymujemy zgodności z charakterystykami ruchu tłokowego przy $D/uL = 0$ oraz mieszania doskonałego przy $D/uL \rightarrow \infty$.

Dyspersja wzdłużna wpływa również na zmianę charakteru reakcji chemicznej i to nawet I-go rzędu i bez segregacji. Jest to spowodowane omówioną poprzednio zmianą mieszania. Reaktor rurowy z dyspersją wzdłużną jest bowiem układem pośrednim między przepływem tłokowym a mieszanym doskonałym.

Ogólne równanie przepływu z dyfuzją [7-256] należy zmodyfikować, gdyż zamiast zmiany stężenia w czasie ($\partial C/\partial \tau$) następuje tu zanik przez reakcję chemiczną, a więc dla reakcji I-go rzędu należy wyraz ten zastąpić przez człon kinetyczny kC . Stąd dla jednokierunkowego i ustalonego przepływu mamy

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} - kC = 0 \quad [7-261]$$

Warunki graniczne dla tego równania są następujące: ($x = 0$, $C = C_0$ — warunek wlotowy) oraz ($x = L$, $dC/dx = 0$ — bo u wylotu już nie ma dyfuzji). Po scałkowaniu uzyskuje się równanie przedstawiające stężenie $C = f(x)$ jako funkcję odległości od wlotu.

Oznaczając przez a wyraz

$$a \equiv \sqrt{1 + \frac{4kD}{u^2}} \quad [7-262]$$

Uzyskuje się rozwiązanie w postaci

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp\left(\frac{ux}{2D}\right) \left\{ (1+a)^2 \exp\left[\frac{ua(L-x)}{2D}\right] - (a-1)^2 \exp\left[\frac{-ua(L-x)}{2D}\right] \right\}}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{uLa}{2D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{uLa}{2D}\right)} \quad [7-263]$$

Stąd znajdujemy stężenie lub konwersję u wylotu z reaktora ($x = L$)

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 - \alpha = \frac{4a \exp(uL/2D)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{auL}{2D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{auL}{2D}\right)} \quad [7-264]$$

Na podstawie tego równania można też określić stosunek długości reaktora z dyspersją do długości reaktora z przepływem czysto tłokowym dla tej samej konwersji

$$\frac{L_d}{L_t} = \frac{V_d}{V_t} = 1 + \frac{kD}{u^2} \quad [7-265]$$

Analogicznie stosunek stężeń końcowych w reaktorze z dyspersją i w reaktorze z przepływem tłokowym wyraża się następująco:

$$\frac{C_{Ad}}{C_{At}} = 1 + \frac{k^2 LD}{u^3} \quad [7-266]$$

W rozważaniach tych można też operować czasem średnim przebywania w reaktorze $\bar{\tau}$, który jest równy stosunkowi: L/u .

7.7.3. Kinetyka reakcji płynu z fazą stałą

Rozpatrzmy przypadek, gdy ziarno ciała stałego w czasie reakcji nie zmienia objętości, lecz tworzy się pogłębiająca się stale otoczka z produktu („popiół”) na zmniejszającym się stale jądrze z surowca (rys. 7-50).

W tym przypadku najlepiej operować zmodyfikowaną definicją szybkości reakcji r' , odniesioną do jednostki powierzchni reagenta F

$$r'_i = \frac{1}{F} \frac{dN_i}{d\tau} \quad [7-267]$$

gdzie dN_i — ilość powstającego produktu i w czasie $d\tau$.

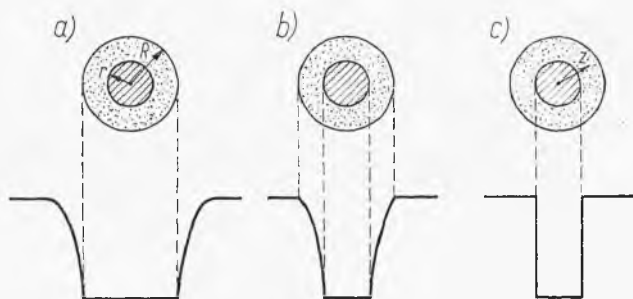
Jeżeli objętość reagenta jest V , wówczas łatwo związać tę szybkość z szybkością r stosowaną w poprzednich rozważaniach

$$r' = r \frac{V}{F} \quad [7-268]$$

W czasie reakcji typu ($A_{\text{płyn}} + bB_{\text{stałe}} \rightarrow \text{produkt}$) występują opory: ruchu masy po stronie płynu, wewnątrz popiołu i opory samej reakcji na powierzchni jądra surowca.

Jeżeli tworzy się też produkt gazowy, to dojdzie dodatkowy opór jego dyfuzji przez popiół i przez płyn otaczający ziarno.

a) Weźmy pod uwagę reakcję I-go rzędu i szczególny przypadek, gdy



Rys. 7-50. Schematy potencjałów reakcji: ciało stałe — płyn

główny opór występuje po stronie płynu. Schemat potencjałów przedstawiono na rys. 7-50. Układ taki opisuje równanie stechiometryczne

$$dN_B = b dN_A \quad [7-269]$$

oraz równanie kinetyczne dla reakcji I-go rzędu

$$r' = \frac{1}{F} \frac{dN_A}{d\tau} = k_g C_A \quad [7-270]$$

gdzie F — powierzchnia zewnętrzna ziarna ($4\pi R^2$), C_A — stężenie reagenta A w płynie otaczającym ziarno, a k_g — współczynnik wnikania masy w tym płynie. Ilość substratu stałego B jest związana z jego objętością w danej chwili

$$N_B = \rho_B V = \rho_B \frac{4}{3} \pi r^3 \quad [7-271]$$

gdzie r — promień jądra stałego substratu. Uwzględniając te zależności, otrzymamy równanie

$$-\frac{\rho_B}{R^2} r^2 dr = bk_g C_A d\tau \quad [7-272]$$

Całkując z warunkiem granicznym ($\tau = 0, r = R$), otrzymamy czas potrzebny do osiągnięcia promienia r — jądra

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_A} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad [7-273]$$

Stąd czas zupełnej reakcji (zanik jądra $r = 0$)

$$\tau_z = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_A} \quad [7-274]$$

Oznaczając przez α_B stopień konwersji fazy stałej, można wyrazić część nieprzereagowaną tej fazy ($1 - \alpha_B$) jako równą stosunkowi objętości jądra do objętości całego ziarna lub też

$$1 - \alpha_B = (r/R)^3 \quad [7-275]$$

Stąd dla tej reakcji można ostatecznie przedstawić związek

$$\frac{\tau}{\tau_z} = \alpha_B \quad [7-276]$$

b) W przypadku gdy główny opór występuje w popiele (rys. 7-50b), dla danego miejsca odległego o z od środka ziarna można napisać równanie szybkości dyfuzji

$$-\frac{dN_A}{d\tau} = (4\pi z^2) D \frac{dC_A}{dz} \quad [7-277]$$

gdzie $(4\pi z^2)$ to powierzchnia odpowiadająca rozpatrywanej odległości z , przez którą to powierzchnię odbywa się dyfuzja. Całkując to z warunkami ($C_A = 0, z = r$) i (C_A, R) otrzymamy

$$-\frac{dN_A}{d\tau} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi DC_A \quad [7-278]$$

Uwzględniając zależność stechiometryczną

$$dN_A = \frac{dN}{b} B = \frac{\rho_B}{b} (4\pi r^2 dr) \quad [7-279]$$

otrzymamy równanie różniczkowe

$$-\rho_B \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) r^2 dr = bDC_A d\tau \quad [7-280]$$

które po scałkowaniu z warunkiem granicznym ($\tau = 0, r = R$) daje

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_A} \left[1 - 3 \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad [7-281]$$

Czas zupełnego przereagowania ($r = 0$) wynosi stąd

$$\tau_z = \frac{\varrho_B R^2}{6bDC_A} \quad [7-282]$$

Wprowadzając poprzednią zależność [7-275] dla stopnia konwersji α_B , otrzymamy

$$\frac{\tau}{\tau_z} = 1 - 3(1 - \alpha_B)^{1/3} + 2(1 - \alpha_B) \quad [7-283]$$

c) Główny opór powoduje powolna reakcja chemiczna (rys. 7-50c). Równanie kinetyczne będzie miało postać (dla reakcji I-go rzędu)

$$\frac{-dN_A}{F d\tau} = \frac{dN_B}{Fb d\tau} = kC_A \quad [7-284]$$

gdzie k — zmodyfikowana stała szybkości reakcji. Uwzględniając powierzchnię F równą $4\pi r^2$, oraz dN_B jako iloczyn gęstości ϱ_B i objętości różniczkowej $4\pi r^2 dr$, otrzymamy stąd

$$-\varrho_B dr = bkC_A d\tau \quad [7-285]$$

Całkowanie ($\tau = 0, r = R$) prowadzi do wyniku

$$\tau = \frac{\varrho_B}{bkC_A} (R - r) \quad [7-286]$$

Czas zupełnej reakcji wynosi stąd

$$\tau_z = \frac{\varrho_B R}{bkC_A} \quad [7-287]$$

Uwzględniając stopień konwersji i zależność [7-275], otrzymujemy

$$\frac{\tau}{\tau_z} = 1 - (1 - \alpha_B)^{1/3} \quad [7-288]$$

Zależnie od zakresu temperatur może dominować jeden z tych trzech oporów (najwolniejszy), co daje charakterystykę temperaturową reakcji



Rys. 7-51. Charakterystyki temperaturowe reakcji ciało stałe-płyn

niejednorodnej przedstawioną na rys. 7-51. W zakresie temperatur pośrednich należałoby uwzględnić wszystkie opory łącznie, co jest jednak zagadnieniem dość złożonym. W niższych temperaturach decyduje kinetyka re-

akcji chemicznej (zakres „kinetyczny”), w wyższych dyfuzja w płynie i w popiele (zakres „dyfuzyjny”). Zmienności krzywych wynikają z wpływu temperatury na współczynniki kinetyczne i dyfuzyjne.

7.7.4. Wpływ rozdziału czasu na reakcję niejednorodną

Układ z rozdrobnioną fazą stałą jest typowym układem segregowanym. Dlatego, ogólnie biorąc, należy uwzględniać funkcję rozdziału czasu przy określeniu konwersji średniej w reaktorze z mieszaniem.

Średni stopień konwersji wynika z zależności analogicznej do wyrażenia [7-242]

$$1 - \bar{\alpha}_B = \int_0^{\tau_z} (1 - \alpha_B) E d\Theta \quad [7-289]$$

gdzie zamiast stopnia konwersji dogodniej stosować stopień „nieprzereagowania” ($1 - \alpha_B$). Ponieważ zupełna konwersja $\alpha_B = 1$ zachodzi w czasie skończonym τ_z , więc wystarczy całkować tylko w granicach tego czasu.

Weźmy pod uwagę przypadek mieszania doskonałego, dla którego, jak wiemy z równań punktu 1.5, funkcja rozdziału czasu ma prostą postać

$$E = e^{-\Theta} \quad [7-290]$$

Przechodząc na pojęcie czasu bezwzględnego τ , otrzymamy dla średniej konwersji $\bar{\alpha}_B$

$$1 - \bar{\alpha} = \int_0^{\tau_z} (1 - \alpha_B) \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad [7-291]$$

gdzie $\bar{\tau}$ — średni czas przebywania strumienia w reaktorze.

Na tej zasadzie można rozwiązać poprzednio rozpatrywane 3 szczególne przypadki:

a) Główny opór po stronie płynu otaczającego ziarna fazy stałej. Uwzględniając wyprowadzone poprzednio wyrażenie [7-276], po scałkowaniu [7-289] otrzymamy konwersję średnią

$$\bar{\alpha}_B = \frac{\bar{\tau}}{\tau_z} (1 - e^{-\tau_z/\bar{\tau}}) \quad [7-292]$$

b) Główny opór stwarza dyfuzja reagenta A w warstwie popiołu. Uwzględniając wyrażenie [7-283] dla tego przypadku, po scałkowaniu według wyrażenia [7-289] można dojść (5) do rozwiązania w postaci szeregu zbieżnego

$$\bar{\alpha}_B = 1 - \frac{1}{5} \left(\frac{\tau_z}{\bar{\tau}} \right) + \frac{19}{420} \left(\frac{\tau_z}{\bar{\tau}} \right)^2 - \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau_z}{\bar{\tau}} \right)^3 + 0,00149 \left(\frac{\tau_z}{\bar{\tau}} \right)^4 \dots \quad [7-293]$$

c) W przypadku gdy decydowała reakcja chemiczna, aktualne było równanie [7-288]. Po określeniu stąd α_B , wstawieniu do wyrażenia [7-289] i scałkowaniu otrzymamy

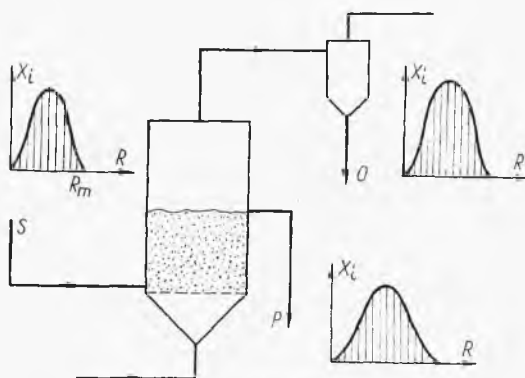
$$\bar{\alpha}_B = \frac{3}{2} \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_z} \right) - 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_z} \right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_z} \right) (1 - e^{-\tau_z/\bar{\tau}}) \quad [7-294]$$

Równania powyższe były aktualne dla reakcji z fazą stałą o jednakowej wielkości ziarn ($R = \text{const}$). Jeżeli jednak faza stała ma ziarna o wielkościach od 0 do R_m określonych analizą sitową w postaci ułamka masowego $X_i = f(R_i)$, wówczas dla każdej frakcji według powyższych równań oblicza się konwersję średnią (wynikającą z dynamiki mieszania i segregacji), czyli wartość $\bar{\alpha}_{Bi}$. Znając wynik analizy sitowej surowca, określimy stąd przez sumowanie średnią konwersję $\bar{\alpha}_B$ dla całej niejednorodnej fazy stałej

$$1 - \bar{\alpha}_B = \sum_0^{R_m} (1 - \bar{\alpha}_{Bi}) X_i \quad [7-295]$$

W obliczeniach tego typu należy pamiętać, że dla każdej wielkości ziarna R_i obowiązuje inny czas pełnej reakcji τ_{zi} a średni czas przebywania $\bar{\tau}$, w pewnych warunkach też może być różny.

Na tej zasadzie można rozpatrzeć zarys rozwiązania reaktora fluidyzacyjnego (5) zasilanego surowką S i dającego produkt P odbierany z dołu



Rys. 7-52. Reaktor fluidyzacyjny

i O — odbierany u góry z cyklonu (rys. 7-52). Znane są wyniki analiz sitowych dla wszystkich tych frakcji. Równanie bilansowe ogólne ma postać

$$S = O + P \quad [7-296]$$

Równanie bilansu dla frakcji o wielkości ziarn R_i

$$SX_{iS} = OX_{iO} + PX_{iP} \quad [7-297]$$

Zawartość ładunku w aparacie wynosi W . Ułamek frakcji X_i jest taki sam jak w strumieniu P . Stąd wynika średni czas przebywania tej frakcji

$$\tau_i = \frac{WX_{iP}}{SX_{iS}} = \frac{Wi_{iP}}{PX_{iP} + OX_{iO}} = \frac{1}{\frac{P}{W} + \frac{O}{W} \frac{X_{iO}}{X_{iP}}} \quad [7-298]$$

Należy dysponować dodatkowymi danymi z mechaniki fluidyzacji, podającymi rozdział surowca S na strumień P i O (czyli natężenie wywiewania materiału z aparatu).

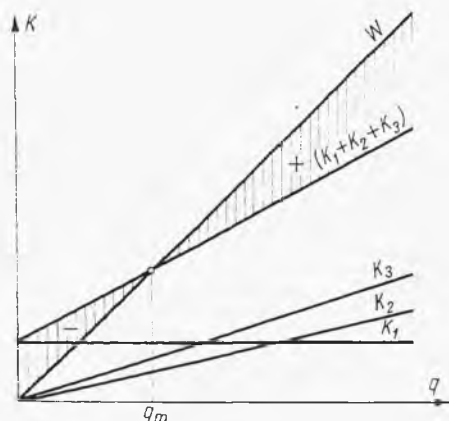
Dla każdej frakcji R_i znajdujemy stąd czas przebywania $\bar{\tau}_i$, a z równań poprzednio podanych — czas zupełnej reakcji τ_{zi} . Następnie z równania [7-289] znajdujemy średnią konwersji dla danego promienia R_i , uwzględniając funkcję E rozdziału czasu. Przyjmując w przybliżeniu doskonałe mieszanie ciała stałego w reaktorze fluidyzacyjnym ($E = e^{-\theta}$), otrzymamy stąd

$$1 - \bar{\alpha}_{Bi} = \int_0^{\tau_{zi}} (1 - \tau_{Bi}) \frac{e^{-\tau/\tau_i}}{\tau_i} d\tau \quad [7-299]$$

Dalej zaś, mając wyniki analizy sitowej surowca $X_{iS} = f(R_i)$ stosujemy równanie [7-295]. Znajdziemy stąd konwersję średnią $\bar{\alpha}_B$ dla niejednorodnego materiału stałego.

7.7.5. Ekonomia reaktorów

Ogólne koszty pracy reaktora, a stąd i kumulacja, zależą od obciążenia reaktora surowcem q (natężenie masowe). Można określić roczne koszty stałe K_1 niezależnie od obciążenia reaktora, obejmujące koszty inwe-



Rys. 7-53. Ekonomia pracy reaktora

stycyjne oraz obsługi niezależnej od produkcji (linia K_1 na wykresie rys. 7-53).

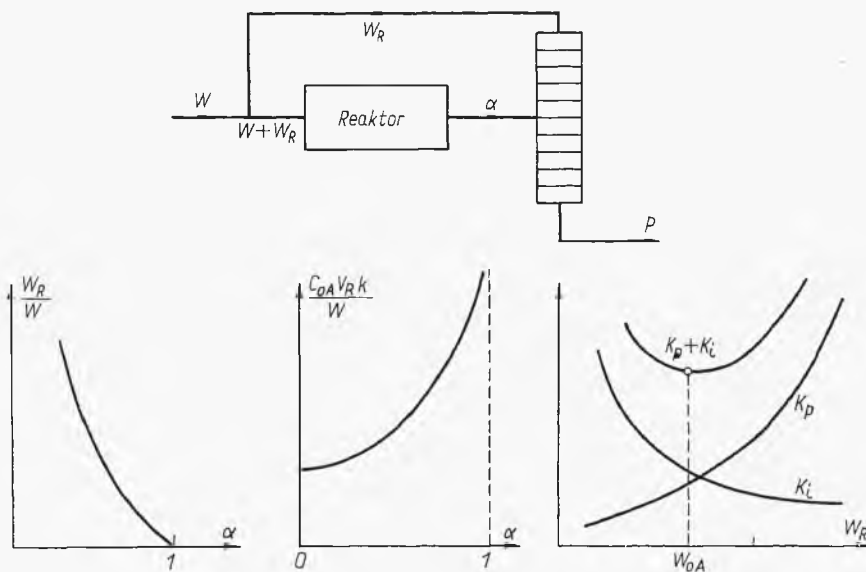
Drugi rodzaj to koszty zmienne K_2 proporcjonalne do wielkości produkcji, a więc i obciążenia reaktora, obejmują one robociznę, transport,

energię, remonty, magazynowanie itp. Trzeci rodzaj kosztów K_3 — to koszty surowca, które będą też proporcjonalne do obciążenia reaktora.

Suma tych kosztów ($K_1 + K_2 + K_3$) daje linie kosztów całkowitych. Znając wydajność cennego produktu z reaktora, w zależności od jego obciążenia, oraz wartość (cenę) jednostki tego produktu, można przedstawić linię wartości W produktu w zależności od obciążenia reaktora. Różnica współrzędnych tych linii oraz linii kosztów całkowitych daje zysk (kumulacja) roczny z reaktora (kreski pionowe na rys. 7-53).

Widoczne jest, że występuje pewne minimalne obciążenie reaktora (q_m), poniżej którego reaktor pracuje ze stratą. Powyżej tego obciążenia reaktor pracuje z zyskiem (kumulacja), który wzrasta z dalszym podwyższeniem obciążenia.

Problem optymalnego czasu reaktora okresowego rozwiązuje się analogicznie jak dla filtracji (pkt 1.3). Znając czas przestoju τ_c i konwersję jako funkcję czasu, można skonstruować analogicznie jak dla filtracji krzy-



Rys. 7-54. Optymalizacja reaktora z recyrkulacją

wą $\alpha = f(\tau)$ i znaleźć graficznie największą średnią konwersję jako nachylenie stycznej z punktu $(-\tau_c)$ na osi czasu do wymienionej krzywej. Punkt styczności wyznacza optymalny czas reakcji, nachylenie zaś tej stycznej — maksymalną średnią konwersję.

Optymalizacja reaktora mieszkadłowego przy stałej wydajności produktu polega na doborze optymalnej konwersji. Ze wzrostem stopnia konwersji rośnie czas przebywania, a więc i objętość reaktora, a zatem i koszt inwestycyjny. Natomiast maleją koszty produkcyjne, bo przy stałej wydajności produktu i rosnącej konwersji maleje zużycie surowca i związa-

na z tym ilość energii. Jedne koszty rosną, drugie maleją, suma ma stąd minimum odpowiadające konwersji optymalnej.

Problem ten może być zmodyfikowany, jeżeli dochodzi jeszcze proces oczyszczania produktu, tj. oddzielania nie przereagowanych składników surowcowych i zwracanie ich do reaktora. Koszt produkcyjny oczyszczenia będzie malał ze zwiększaniem stopnia konwersji. Przykład tego typu problemu przedstawiono na rys. 7-54 na przypadku odwracalnej reakcji typu $A \rightleftharpoons P$. Po reakcji mieszanina produktu P i nie przereagowanego surowca A jest rozdestylowana i surowiec A zwracany. Natężenie tego zwracanego strumienia W_R jest związane z natężeniem strumienia surowca W i ze stopniem konwersji, gdyż równanie bilansu materiałowego daje

$$W_R = (W + W_R)(1 - \alpha) \quad [7-300]$$

Stąd wynika zależność

$$\frac{W_R}{W} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad [7-301]$$

Odpowiada temu malejąca krzywa w układzie (W_R, α) , jak to podano na rys. 7-54. A więc ze wzrostem recyrkulacji W_R maleje stopień konwersji. Oznacza to wzrost kosztów oczyszczania stanowiących koszt produkcyjny zmienny K_p w tym procesie. (Wobec całkowitego przerobu A w P zużycie surowca jest stałe).

Objętość reaktora (łótkowego) wyraża znane równanie [7-112], które można tu przedstawić następująco:

$$V_R = (W + W_R) \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{r} \quad [7-302]$$

Szybkość reakcji odwracalnej rozpatrywanego typu można przedstawić równaniem kinetycznym

$$r = k \left(C_A - \frac{C_P}{K} \right) \quad [7-303]$$

gdzie k — stała równowagi tej reakcji. Zastępując tu stężenie odpowiednie wyrażenia stopnia konwersji [7-52], po podstawieniu do poprzedniego równania i po scałkowaniu otrzymuje się

$$\frac{C_{0A} V_R k}{W} = \frac{-K}{(K+1)\alpha} \ln \left[1 - \left(\frac{K+1}{K} \right) \alpha \right] \quad [7-304]$$

Wyrażeniu temu odpowiada rosnąca krzywa w zależności od α (rys. 7-54), czyli wzrost objętości reaktora przy zwiększeniu stopnia konwersji. Ale przy wzroście α , jak wykazało równanie bilansowe [7-301], maleje recyrkulacja W_R . Stąd ze wzrostem recyrkulacji W_R maleje α i maleje objętość reaktora, a więc i koszt inwestycyjny K_i . Suma kosztów K_i oraz K_p (rys. 7-59) posiada minimum odpowiadające optymalnej recyrkulacji W_{R0} .

Można też optymalizować nadmiar jednego składnika B w reakcji typu $A+B \rightarrow P$. Oznaczając nadmiar składnika B przez e , mamy jego stężenie przed reakcją

$$C_{0B} = C_{0A}(1+e) \quad [7-305]$$

Stąd szybkość reakcji wyrazimy następująco:

$$r = kC_A C_B = kC_{0A}^2(1-\alpha)(1+e-\alpha) \quad [7-306]$$

W przypadku reaktora z mieszaniem doskonałym otrzymuje się wtedy objętość reaktora

$$V_R = qC_{0A} \frac{\alpha}{r_A} = \frac{q\alpha}{kC_{0A}(1-\alpha)(1+e-\alpha)} \quad [7-307]$$

Jest to funkcja malejąca względem e , a więc i koszt inwestycyjny K_i rośnie ze zwiększeniem nadmiaru składnika B . Koszt produkcyjny K_p oznacza zwiększenie zużycia surowców przy podwyższeniu nadmiaru składnika B . Suma tych kosztów będzie posiadała minimum odpowiadające optymalnemu nadmiarowi składnika B .

LITERATURA DO ROZDZ. 7

1. *Denbigh K. G.*: Teoria chemicznych reaktorów (tłum. z ang.) Moskwa 1968.
2. *Dyduzyński J.*: Podstawy projektowania reaktorów kontaktowych. WNT Warszawa 1967.
3. *Rodiguin N. M.*: Consecutive chemical reactions. Van Nostrand. New York 1963.
4. *Schäfer H.*: Chemical Transport Reactions. Acad. Press. New York 1964.
5. *Levenspiel O.*: Chemical Reaction Engineering. J. Wiley. New York 1962.
6. *Kramers H., Westerterp K. R.*: Elements of Chemical Reactor Design and Operation. Univ. Press. Amsterdam 1963.
7. *Petersen E. E.*: Chemical Reaction Analysis. Prentice Hall. New Jersey 1965.
8. *Aris R.*: Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. Prentice Hall 1965.
9. *Michail R.; Kyrloganu K.*: Reaktory w chemicznej przemyśle. Chimija Leningrad. 1968.
10. *Brötz W.*: Podstawy inżynierii reakcji chemicznej (tłum. z niem.). WNT. Warszawa 1964.

SKOROWIDZ RZECZOWY

Absorpcja

- amoniaku w wodzie 324
- ciągła 493
- wieloskładnikowa 522
- obliczanie analityczne 510
- dla większych stężeń 513
- graficzne 507
- stopniowana 413
- , linia operacyjna 418
- układy szczególne 516
- wieloskładnikowa bez gazu obojęt-
nego 465
- wielostopniowa 462
- wpływ ciśnienia 522
- temperatury 519
- współprądowa 496
- z reakcją chemiczną, kinetyka 505
- — —, schemat 505
- — —, szybkość 506
- z recyrkulacją 493

Adiabata

- nawilżania powietrza 545
- równowagi absorpcyjnej 416

Aktywność cząstkowa 618

Analiza

- destylacji układu z ograniczoną roz-
puszczalnością 384
- pracy dolnej części kolumny 342
- górnej części kolumny rektyfika-
cyjnej 341
- kolumny rektyfikacyjnej 340
- półki zasilanej 342
- wyparki wielodziałowej 258
- procesu Lindego 381
- sitowa zarodków 277
- układu kocioł-skraplacz 174

Aparat

- absorpcyjny 494
- Lindego 380

Aparaturoznawstwo procesowe 9

Atomizacja 504

- cieczy w gazie 79
- metody 79
- stosowanie dyszy ciśnieniowej 79
- wykorzystanie dyszy Venturiego 80

Azeotrop

- dodatni 403
- pomocniczy 406
- potrójny 407
- ujemny 404

Barbotaż 501, 504

- gazu w cieczy 69
- łańcuchowy 70
- straty ciśnienia gazu 74
- swobodny 70

Barbotowanie 69

Bateria

- absorpcyjna 494
- współprądowa 252
- z recyrkulacją 495
- z zasilaniem równoległym 495

Biegun operacyjny dla ekstrakcji prze- ciwprądowej 438

Bilans

- absorpcji 417, 493
- w chłodzience 327
- cieplny 179
- destylacji prostej 310
- kolumny 334
- — rektyfikacyjnej 333
- mieszania adiabatyicznego 244
- n-tego działu wyparki 263
- półki 341, 343

Bilans (cd.)

- reakcji 612
- wyparki mechanicznej 251
- części środkowej kolumny 363
- destylacji amoniaku 325
- azeotropowej homogenicznej 407
- — z rozwarstwieniem 408
- równowagowej 300
- w chłodziarce absorpcyjnej 325
- dolnej części kolumny przy zmiennej molowości 357
- ekstrakcji na wykresie trójkątnym 431
- prostej, graficzny 430
- przeciwprądowej 437
- z powrotem ekstraktu 444
- entalpowy 205, 209
- wymiennika ciepła 223
- górnej części kolumny przy zmiennej molowości 356
- jednego stopnia ekstrakcyjnego 430
- kolumny destylacyjnej do oczyszczania ekstraktu 443
- materiałowy kolumny 334
- mieszania 243
- ogólny 362
- reakcji prostej 611
- wyparki n-działowej z odprowadzaniem ekstrapy 261
- mieszalnika 219
- ogólny kolumny 390
- kondensacji 304
- materiałowy 290
- odcinka górnej części kolumny 341
- półki zasilanej 343
- procesu ługowania 449
- z wymianą ciepła 337
- z wymiennikami 338
- składnika absorbowanego 417
- rozpuszczonego 243
- suszenia adiabatycznego 572
- z zagrzewaniem wewnętrznym 574
- środkowej części kolumny 399
- wilgoci 569
- wymiennika w chłodziarce 327
- z chłodnicą 229
- wyparki jednodziałowej 246
- mechanicznej 250
- wielodziałowej, graficzny 255

Bilansowanie procesów chemicznych 611

Błąd termometryczny 152

Bocznikowanie

- wykrywanie i określanie 121
- zwrotne 123

Bryły utworzone w wyniku przenikania 141

Charakterystyka (i)

- cyklonu 53
 - dynamiczne, obliczanie 114
 - dla mieszania doskonałego z bocznikowaniem 122
 - dla przepływu tłokowego z bocznikowaniem 122
 - — — z bocznikowaniem zwrotnym 123
 - dla układu szeregowego przepływu tłokowego i mieszania doskonałego 125
 - dla wypływu gazu pod ciśnieniem 157
 - dla zbiornika przepływowego z martwą przestrzenią 120
 - — z mieszaniami doskonałymi i przestrzenią martwą 120
 - dynamiczna dla baterii mieszadeł 116
 - dla przepływu laminarnego 127
 - z impulsu „delta” 114
 - — — skokowego 123
 - pompy 32
 - półki kapslowej 79
 - sitowej 79
 - przepływu tłokowego 115
 - z idealnym mieszaniami 116
 - reakcji autokatalitycznych 625
 - nieodwracalnych 632
 - odwracalnych 636
 - reologiczne cieczy 104
 - układu dwóch przepływów tłokowych 125
 - — równoległych zbiorników 124
 - szeregowego 126
 - zespołu dwóch pomp 33
 - zbiornika z bocznikowaniem 121
- Chłodziarka absorpcyjna 324
- ## Chłodzenie
- brył 136
 - cieczy przez samoodparowanie 205
 - gorącej wody 559
 - powietrza nieodwracalne 551
 - odwracalne 550
 - przeponowe 572
 - wilgotnego przeponowe 550

- Ciecz
 charakterystyki reologiczne 104
 ciężka 50
 plastyczna, równanie własności 21
- Ciepło
 absorpcji, sposoby wyrażania 415
 — z wykresu destylacyjnego 416
 konwekcji 151
 mieszania cieczy 298
 nieskończonego rozcieńczenia roz-
 tworzu 241
 oddane przez ciało stałe 197
 procesu przepływowego 152
 promieniowania 151
 przemiany 246
 — odwracalnej 155
 reakcji 661
 — izotermicznej 614
 — przepływowej 614
 rozcieńczania 242
 tworzenia 614
 wilgotne 544
 — powietrza 550
 wrzenia izobarycznego 167
 — izochorycznego 168
- Ciężar właściwy 15
 zawiesiny pozorny 62
- Ciśnienie
 całkowite gazu obojętnego 169
 dynamiczne płynu 37
 krytyczne 157, 160
 procesu filtracji w wirówce 102
 statyczne ładunku 58
 w osadzie 90
- Cykl
 Claude'a 229
 dwufazowy 218
 dwustopniowy 219
 filtracyjny, wydajność 97
 Heylandta 230
 Le Rouge'a 231
 Lindego 223
 — dwustopniowy 227
 — z dochładzaniem 228
- Cyklony 52
- Czas
 elementarnej reakcji nieodwracalnej
 631
 — — odwracalnej 636
 filtracji optymalny 98
 krytyczny 46
 obciekania 69
 opadania 48
- Czas (cd.)
 — powierzchni cieczy 89
 — pyłinki na ściankę 53
 opróżniania zbiornika 28
 nieelementarnej reakcji nieodwra-
 calnej 634
 przestrzenny 640, 644
 reakcji 631
 — okresowej przy zmiennej obję-
 tości 638
 rozruchu kolumny 377
 względny 112
- Czynnik (i)
 absorpcji 419, 424, 463
 desorpcji 422, 425, 467
 chłodzące, charakterystyka 219
 emisyjny 145
 — grzałki 202
 geometryczny dla prostokątów pros-
 topadłych 143
 — figur równoległych 142
 kształtu ziarn 55
 odparowania 263
 refrakcyjny 144
 samoodparowania 263
 zmodyfikowany kształtu 66
- Deflegmacja 304
 różniczkowa 310
- Deflegmator 333
 całkowicie skraplający 333, 354
 częściowo skraplający 334, 354
 przeciwprądowy 310
 — częściowo skraplający 347
 współprądowy częściowo skraplają-
 cy 347
- Desorpcja stopniowana 421
- Destylacja 294
 amoniaku z jego wodnego roztw. 324
 azeotropowa 403
 — dwuciśnieniowa, schemat 405
 — dwuskładnikowa 406
 — homogeniczna 407
 — okresowa 411
 — z rozwarstwieniem 408
 dwustopniowa 379
 —, układ równoległy 381
 —, — szeregowy 380
 —, — — zmodyfikowany 380
 ekspansyjna 306
 ekstrakcyjna 395
 —, interpretacja 401

- Destylacja (cd.)
- , schemat 397
 - heteroazeotropowa 409
 - okresowa roztworu dwuskładnikowego z azotropem 411
 - — trójskładnikowego z azotropem 412
 - — z potrójnym azotropem 413
 - wieloskładnikowa, chwilowe składu destylatu 468
 - prosta półciągła 314
 - różniczkowa 308
 - równowagowa dwuskładnikowa 299
 - , schemat 300
 - wieloskładnikowa 303
 - różniczkowa wieloskładnikowa 311
 - stopniowana z parą wodną 392
 - układów z ograniczoną rozpuszczalnością 382
 - w kolumnach wypełnionych 523, 525
 - wielostopniowa z parą wodną 395
 - z dogrzewaniem 317
 - zeotropowa 402
 - z krystalizacją 323
 - z parą wodną 315
 - — —, niepełne nasycenie 318
 - — — składnika roztworu 320
 - — — wieloskładnikowa równowagowa 321
 - — —, wpływ ciśnienia 319
- Długości zastępcze 19
- Doprowadzenie
- boczne drugiej surówki 367
 - dwóch surówek przy stałej molowości 367
 - — przy zmiennej molowości 369
- Dwutlenek węgla, emisyjność 149
- Dynamika
- mieszania w baterii zbiorników 118
 - w różnych układach 127
 - procesowa 9
- Dyskusja metody obliczania półek 346
- Dyspersja
- w reaktorze tłokowym 678
 - wzdłużna 679
- Działanie
- mieszanin mrozących 279
 - siły ciężkości na bryłę 39
- Efekt(y)
- cieplne absorpcyjne 415
 - cieplny reakcji 613, 614, 622
 - Joule'a — Thomsona 207, 209
 - włotowe 29
- Efektywność
- mieszania 107
 - zużycia ciepła 576
- Egzergia 583
- Ekspansja adiabatyczna powietrza wilgotnego 582
- Ekstrakcja 427
- ciągła, kinetyka 530
 - , obliczanie 533, 534
 - w kolumnach 529
 - graniczna ilość rozpuszczalnika 440
 - jednostopniowa 432
 - prosta 430
 - przeciwprądowa 435
 - , dyskusja 438
 - , konstrukcja bieguny operacyjnego 438
 - , stany graniczne 440
 - selektywna 446
 - stopniowana 427
 - wielostopniowa przeciwprądowa, schemat 436
 - w prądzie skrzyżowanym 432
 - z częściowym zawracaniem rafinatu 442
 - z rozcieńczonej surówki 536
 - z zastosowaniem powrotu ekstraktu 442, 443
- Ekstrakt 427
- Ekstraktory 442
- Ekstrapara 259
- Ekstrapolacja cięciw równowagi ekstrakcyjnej 429
- Energia
- aktywacji 661, 673
 - kinetyczna 153
 - objętościowa 153
 - potencjalna 153
 - wewnętrzna 153
- Entalpia 154
- definicja dla procesu izobarycznego 213
 - gazu doskonałego 159
 - swobodna 617
- Entropia absolutna, wartości 617
- Emisyjność
- dwutlenku węgla 149
 - pary wodnej 150
- Filtr obrotowy 99
- Filtracja 87
- ciągła 99
 - czas optymalny 98
 - dwustopniowa 94

- Filtracja (cd.)
- , wykorzystanie charakterystyki pompy 95
 - gazowa 100
 - okresowa 89
 - pod stałym ciśnieniem 92, 93
 - przy stałej grubości warstwy 89
 - środki pomocnicze 98
 - w wirówce 101
 - ze stałą szybkością 94
- Fluidyzacja trójfazowa 60
- Formuła
- Bąkowskiego 481
 - Gillilanda 480
 - Soudersa 75
- Frakcjonowanie rzutowe 451
- Funkcja
- empiryczna Sherwooda 67
 - rozdziłu czasu, modelowanie 113
 - wewnętrzna rozdziłu czasu 112
 - zewnętrzna rozdziłu czasu 112
- Gaz barbotażowy 73
- Gradient hydrauliczny 74, 76, 77
- Grubość graniczna skrzepu 201
- Hold up 66
- HTU 508
- Hydraulika półek barbotażowych 74
- Ilość oparów 246
- Impuls „delta” 114
- Indeks mieszania 107, 108
- Interpretacja
- deflegmacji współprądowej 304
 - destylacji równowagowej 301
 - kondensacji równowagowej 304
 - syntezy gazowej 627
- Intensyfikacja przenikania ciepła 175
- Intensywność wrzenia 165
- Inżynieria
- procesowa 9
 - systemów 9
- Izobara(y)
- cieczy 295
 - pary 295
 - i cieczy 299
 - roztworów soli 240
 - równowagi destylacji, obliczanie 297
 - dla określonego ciśnienia 295
 - w bliskości stanu krytycznego 298
- Izolacja
- cieplna 194
 - od promieniowania 196
- Izoterma(y)
- destylacyjne 294
 - dla kryształów uwodnionych 588
 - dla materiałów higroskopijnych i niehigroskopijnych 586
 - dla roztworu i pary 243
 - — nasyconego 587
 - — soli 240
 - dla różnych ciśnień 581
 - na wykresie entalpowym 242
 - roztworu dwóch soli 292
 - równowagi suszarniczej 585
- Jednostki przenikania masy, graficzne
- określanie liczby 517
- Kaskada reaktora z mieszaniem doskonałym 646
- Kawitacja 30
- Kinetyka
- absorpcji 496
 - w różnych układach 503
 - z reakcją chemiczną 505
 - ekstrakcji ciągłej 530
 - krystalizacji 274
 - procesowa 9
 - reakcji płynu z fazą stałą 680
- Klasyfikacja hydrauliczna 49
- Klimatyzacja powietrza 543, 554
- Kondensacja 550
- i dławienie w chłodziarce 326
 - mieszanin par wieloskładnikowych 173
 - pary 171
 - kropelkowa 171
 - warstewkowa 171
 - połączona z krystalizacją 323
 - równowagowa 304
 - różniczkowa 310
 - wieloskładnikowa 312
 - wsteczna 298
- Konstrukcja izobary destylacyjnej 295
- Kształotowanie faz 54
- Konwekcja 151
- ciepła w płynach 162
 - naturalna 191
- Konwersja
- średnia 684
 - z uwzględnieniem funkcji rozdziłu czasu 674
- Kolumna
- ciągła 334
 - okresowa 334

- Kolumna(y) (cd.)
 przeciwwrządowa, obliczanie 557
 rektyfikacyjna 333
 uproszczona 360
 z dochładzaniem wewnętrznym 359
 ze stratami ciepła 360
- Kompresja wielostopniowa 216
- Koszt
 inwestycyjny 24, 185, 195
 produkcyjny 24, 184, 195, 354
- Krystalizacja 271
 przez chłodzenie 280
 przez odparowanie 281
 przez samoodparowanie 285
 przez wrzenie roztworu lotnej soli 324
 przez zateżanie roztworu nienasyconego 292
 układów z ograniczoną rozpuszczalnością w fazie stałej 287
 układu z anormalną rozpuszczalnością 288
 — z niepełną rozpuszczalnością w fazie stałej 287
 wielostopniowa 288
 — przez samoodparowanie 289
 —, schemat 289
 w warniku 283
 z rozkładu dwóch soli 290
- Kryształy
 mieszane 286
 uwodnione, izotermy 588
 zbrylanie 588
- Kryteria
 porywania cieczy 76
 prędkości gazu na półce 75
 procesu dławienia 208
 zalewania wypełnienia, wykres 68
- Krzepnięcie 200
- Krzywa
 kosztów całkowitych procesu 25
 prężności pary 174, 175
 — — nasyconej cieczy destylowanej 316
 „przesycenia” 274
- Kumulacja 687
- Lepkość 103, 104
 cieczy inwertowanych 104
 — niutonowskich 103
 — plastycznej 104
 — pseudoplastycznej 104
 fizyczna 16
- Lepkość
 kinematyczna 16
 roztworu olejowego 99
 zawiesiny 45
- Liczba
 bezwymiarowa Webera 70
 Fouriera 138
 Frouda 59, 319
 Grashoffa 193
 kapilarna 65
 kondensacji 172
 kryształów 277, 278
 mocy 106
 Nusselta 163, 166, 172, 190, 192, 193
 Pecleta 485
 Prandtla 163, 193
 Reynoldsa 16, 20, 23, 25, 37, 54, 59, 83, 104, 163, 164, 186, 190
 — dla ruchu laminarnego 72
 — zmodyfikowana 81, 105
 Schmidta 501
 Sherwooda 501
 Stanton 186
 Webera 82
- Linia
 jednokrotnego odparowania 302
 operacyjna 346
 — przy zmiennej molowości 358
 —, współrzędne 357
 procesu przeciwwrządowego suszenia ciała stałego 604
 — — — gazu 604
 pseudorównowagi 478
 równowagi adsorpcyjnej 418
- Lotność
 względna 296, 396
 składników 311
- Ługowanie
 ciał stałych 448
 przeciwwrządowe 449
 stopniowane 449
- Makro-mieszanie 677
- Maksimum stopnia recyrkulacji 494
- Metoda(y)
 analityczna Fenskego 352
 — obliczania wyparki wielodziałowej 263
 — Underwooda 350
 Bakera dla destylacji w kolumnach wypełnionych 526
 — określania liczby jednostek przenikania masy 517

Metoda(y) (cd.)

- Claude 229
 - dwupłynowa atomizacji 79
 - dyszy ciśnieniowej 79
 - Venturiego 80
 - działania szybkowirującego talerza 79
 - Ednistera 466
 - entalpowa dla zmiennych warunków suszenia 601
 - graficzna obliczania wyparki 259
 - — — wielodziałowej 254
 - iteracji 22
 - obliczania pólek, dyskusja 346
 - wyparki okresowej 249
 - prób i błędów 22
 - przyrostów skończonych 558
 - rozdzielania mieszanin 10
 - rozpylania cieczy 80
 - Smokera, interpretacja 348
 - , obliczanie liczby pólek 348
 - White dla destylacji w kolumnach wypełnionych 527
 - określania liczby jednostek przenikania masy 518
- ## Miara
- przeźrzeni martwej 120
 - sprawności chłodniczej 326
 - stopnia mieszania 107
 - szorstkości 18
- ## Mieszadło łapowe 105
- ## Mieszanie
- cieczy 103
 - doskonałe z bocznikowaniem, charakterystyka 122
 - efektywność 107
 - podczas przepływu w rurze 108
 - powietrza z wodą lub parą wodną 569
 - strumieni powietrza wilgotnego 567
 - zużycie mocy 105
- ## Mieszanki mrożące 278
- ## Mikro-mieszanie 677
- ## Minimum
- liczby pólki 352
 - — teoretycznych 351
 - powrotu 349
 - przy rektyfikacji wieloskładnikowej 453
 - przy zmiennej molowości 358

Moc

- mieszania burzliwego 106
 - laminarnego 106
 - prądu 203
 - silnika 31
- ## Model fazowy dla układu z dwiema solami 291
- ## Modelowanie funkcji rozdziału czasu 113
- ## Moduł
- cieplny 502, 549
 - masowy 502, 549
- ## Molowość zmienna 355
- ## Multicyklony 52
-
- ## Napełnianie butli skroplonym gazem 231
- ## Naprężenie styczne przy ruchu laminarnym 83
- ## Nasycanie niepełne przy destylacji z parą wodną 318
- ## Natężenie
- ciepła oddanego do czynnika chłodzącego 201
 - ciepła pełne 152
 - przez promieniowanie 151
 - krytyczne ciepła przy wrzeniu 167
 - gazu 72
 - masowe przepływu 84
 - — gazu 33
 - objętościowe filtracji 103
 - przepływu 84
 - — gazu 70
 - — mieszaniny 109
 - — przesączu przez osad 103
 - wypływu 28
 - przenikania masy 500
 - przepływu 36, 136
 - ciepła 175, 177, 178, 179, 183, 188
 - — na jednostkę powierzchni 166
 - strumienia ciepłego 162, 165
 - pary 165
 - wnikania ciepła przez konwekcję 162
 - wypływu ze zbiornika 36
- ## Nawilżanie powietrza
- przeciwprądowe 555
 - współprądowe 561
 - z recyrkulacją 553
- ## Nieodwracalność
- cyklu Lindego 225
 - procesu suszenia 583
 - zaworu redukcyjnego 226
- ## Nośnik 448

- Objętość
 - „krytyczna” 157
 - porcji mieszanej 110
 - przesączu właściwego w cyklu 99
 - reaktora 640, 642
 - z mieszaniami doskonałymi 645
 - wilgotna 546, 547
 - ziarna 54
- Obliczanie
 - absorpcji dla większych stężeń 513
 - metodą analityczną 510
 - — graficzną 507
 - wieloskładnikowej 462, 523
 - charakterystyk dynamicznych 114
 - desorpcji wieloskładnikowej 464
 - destylacji ekstrakcyjnej na wykresie trójkątnym 398
 - ekstrakcji ciągłej 533
 - przeciwprądowej 436, 441
 - selektywnej 448
 - z powrotem ekstraktu 444
 - kolumny odpadowej do destylacji z parą wodną 392
 - przeciwprądowej 557
 - wzmacniającej do destylacji z parą wodną 394
 - liczby pólek metodą analityczną 348
 - — przy absorpcji 418
 - — przy rektyfikacji, sposób ścisły 456
 - stopni w ekstrakcji przeciwprądowej 439
 - ługowania przeciwprądowego 450
 - pólki, sposób uproszczony 455
 - w kolumnie 345
 - prostej destylacji 309
 - reakcji kaskadowej 647
 - rektyfikacji okresowej przy stałym składzie destylatu 373
 - trójskładnikowej 391
 - stopnia konwersji 618
 - wyparki okresowej 249
 - wielodziałowej 254
 - —, metoda analityczna 263
 - z odbiorem ekstrakcji 261
 - wysokości kolumny 524, 526, 532
- Odbiór pary boczny 260
- Odchylenie
 - dla procesu rzeczywistego destylacji równowagowej 302
 - standardowe 107
- Oddychanie zbiorników 203
- Odciąganie boczne 363
 - do dodatkowej kolumny 367
 - ekstrakcji 259
- Odparowanie
 - frakcyjne 451
 - w wyparce jednostopniowej 257
 - — wielodziałowej 258
- Odpylanie gazów 51
 - bezwładnościowe 51
 - grawitacyjne 51
 - w cyklonach 52
- Odstojnik do ciągłej sedimentacji 47
- Odwadnianie spirytusu etylowego 409
- Ogrzewanie
 - bezprzeponowe 370
 - roztworu pary 270
 - bezpośrednie roztworu za pomocą pary przegrzanej 270
 - brył 136
 - elektryczne oporowe 202
 - i chłodzenie cieczy w skrubkach 187
 - — — w zbiornikach z mieszaniami 187
 - — — zbiornika z cieczą bez mieszaniami 191
 - promiennikowe 145
 - przeponowe 371
- Okresy suszenia 590
- Określanie
 - bocznikowania 121
 - ciepła 154
 - graficzne czasu reakcji 631
 - liczby pólki metodą graficzną 345
 - powierzchni grzejnych 179
 - przepływu dla żadanego podgrzania 186
 - stanów powietrza 559
 - strat ciepła 192
 - temperatur wylotowych w wymiennikach 183
 - wilgotności krytycznej 599
- Opadanie
 - burzliwe 41, 60
 - grawitacyjne nieustalone 42
 - ustalone 39
 - zakłócone 44
- Operator 419
- Opory
 - ośrodka, wykres zmodyfikowany 40
 - przepływu dwufazowego 86, 87
 - gazu przez zwilżone wypełnienie 67

- Opory (cd.)
 — płynu przez blachę dziurkow. 26
- Opór
 całkowity osadu ściśliwego 91
 cieplny 134
 — dla układu półnieskończonego 134
 — ogólny 135
 elektryczny przewodnika 203
 filtracyjny 87, 88, 91
 — układu całkowity 88
 osadu ściśliwego 91
 ośrodka 37
 przenikania masy 509
 właściwy 88
 — osadu ściśliwego 91
- Optima pracy wymienników 184
- Ośrodek półnieskończony 140
- Osad
 przemywanie 96
 ściśliwy, opór 91
 —, — właściwy 91
 własności 90
- Oznaczanie przestrzeni martwej 119
- Para wodna, emisyjność 150
- Parcie 37
- Pierwsza zasada termodynamiki dla procesów odwracalnych 212
- Podnośnik hydrauliczny 29
- Podwyższenie szybkości suszenia 590
- Połączenie pomp
 równoległe 32
 szeregowo 33
- Pomoc filtracyjna 98
- Pompa, charakterystyka 32
- Pompowanie cieczy 30
- Poprawki na emisyjność mieszania 150
- Porowatość 44, 54
 aktualna dla fazy gazowej 66
 pozorna 45
- Porównanie pracy sprężania adiabatycznego i izotermicznego 215
- Porywanie cieczy 76
- Poślizg 86
 przy transporcie pneumatycznym 62
- Potencjały
 reakcji ciało stałe — płyn 681
 równoważne 498
- Powrót optymalny 353
- Powietrze
 adiabata nawilżania 545
 chłodzenie nieodwracalne 551
 — przeponowe 572
- Powietrze (cd.)
 klimatyzacja 543, 554
 mieszanie z wodą lub parą wodną 569
 nawilżanie z recyrkulacją 553
 — przeciwprądowe 555
 określanie stanów 559
 suszenie 560
 wilgotne, chłodzenie przeponowe 550
 —, ekspansja adiabatyczna 582
 —, mieszanie strumieni 567
 —, wykres entalpowy 563
 —, — (S-X) 579
 wilgotność względna 543
- Powierzchnia
 grzejna 179, 180
 — w wyparce ciągłej 248
 grzejnika 203
 międzyfazowa 72
 właściwa strumienia cieczy 81
- Półka
 barbotażowa 74
 destylacyjna 334
 kapslowa 79
 kroplowa 74
 sitowa 74, 79
 teoretyczna 345, 418, 475
- Praca
 kolumny rektyfikacyjnej 340
 minimalna skraplania gazów 221
 procesu odwracalnego 340
 rozdzielania odwracalnego 338
 sprężania 339
 — adiabatycznego 215
 — gazu rzeczywistego 213
 — izotermicznego 213
 techniczna cyklu sprężania 212
 — w procesie adiabatycznym 214
- Frawo
 Gouya-Stodoli 222, 583
 Henry'ego 510
 Laplace'a 73
 Newtona 39
 przenikania masy 552
 Stokesa 38
- Prędkość
 dla przepływu laminarnego 60
 gazu masowa maksymalna 75
 — maksymalna pozorna 75
 krytyczna fluidyzacji 57, 58
 — wypływu 157
 liniowa 16, 23
 — gazu pozorna 74

Prędkość (cd.)

- powietrza 61
- pozorną 54
- przepływu 44
- ruchu wody 48
- wypływu 27, 155
- masowa 16
- fazy stałej 62
- przepływu 160
- wypływu 156
- obciekania pozorną 56
- objętościowa przepływu 44, 55
- wypływu 48
- obwodowa 105
- opadania 41
- brył niekulistych 41
- kuli 41
- , równanie 51
- względem ścian naczynia 44
- przepływu cieczy, pozorną 65
- przez ładunek fluidalny 60
- ruchu fazy stałej 62
- pęcherzy gazu w ładunku fluidalnym 61
- pęcherzyków 70, 71
- składowa ruchu pyłinki 52

Prężność pary nad roztworami soli 240

Proces(y)

- absorpcyjno-desorpcyjny dwutemperaturowy 423, 425
- chemiczne, bilansowanie 611
- cieplne 133
- dławienia 208
- dochodzące do równowagi 616
- dyfuzyjno-kinetyczne 493
- ekstrakcji 427
- izobaryczny 154
- jednoczesnego przenikania ciepła i masy 543
- kontaktowania faz 54
- Lindego 223
- ługowania soli 280
- okresowy wyparki 248
- mieszania 103
- nieizotermiczne 154
- podstawowe 9
- przepływowe 15
- przepływowy, określanie ciepła 152
- rektyfikacji 333
- rozdzielania dwóch soli z roztworu 293
- ruchu ciał stałych w płynach 37
- stopniowania wieloskładnikowe 450

Proces(y)

- syntezy wielostopniowej 629
- wielostopniowe 333
- współprądowy nawilżania lub suszenia powietrza 561
- z dwoma wymiennikami 337
- z wymiennikami ciepła 337
- Produkcja suchego lodu 220
- Promieniowanie 151
- cieplne 142
- gazowe 147
- w piecu 143
- Promień hydrauliczny 18, 83
- Przebieg
- destylacji okresowej roztworu dwuskładnikowego z azeotropem 411
- — — trójskładnikowego z azeotropem 412
- — — z potrójnym azeotropem 413
- procesu krystalicznego wielostopniowego 238
- Przechłodzenie odcieku 371
- Przeciwprąd 179
- stopniowany 471
- , schem. różnych przypadków 472
- w kolumnach półkowych 418
- Przemiana(y)
- dławienia 207
- fazowe 239
- na wykresie ukośnokątnym 257
- niestechiometryczne 629
- Przemywanie osadu 96
- Przenikanie
- ciepła, intensywność 175
- masy 497
- Przenikliwość promieniowania 145
- Przepływ
- adiabatyczny 161
- burzliwy przy wypełnieniu 56
- cieczy nieniu-tonowskich 20
- plastycznych 20
- dwufazowy, opory 86, 87
- gazu, natężenie masowe 33
- przez rurę, straty ciśnienia 159
- izotermiczny 159
- kanałem o przekroju niekołowym 35
- laminarny, opory 20
- w wypełnieniu 54
- nieizotermiczny, współczynnik oporów 18
- metody określania strat ciśnienia 15
- minimalny cieczy chłodzącej 173

- Przepływ (cd.)
 pod niskim ciśnieniem 33
 przeciwpądowy dwóch cieczy 529
 — gazu i cieczy przez wypełnienie sypkie 64
 przewodem niekołowym 18
 przez ładunek fluidyzacyjny 57
 — — nieruchomy 54
 przez wypełnienie, współczynnik oporów 56
 równomolowy 340
 straty ciśnienia 15
 tłokowy 112, 114
 — z bocznikowaniem, charakterystyka 122
 — — — zwrotnym, charakterystyka 123
 w kierunku poprzecznym 20
 współpądowy cieczy i gazu w rurze 85
 — falowy 85
 — korkowy 86
 — pęcherzykowy 85
 — pianowy 86
 — pierścieniowy 85
 — uwarstwiony 85
 — rzutowy 85
 w rurach 22
 w transporcie pneumatycznym 61
 z mieszaniami doskonałymi 115
- Przepuszczalność osadu 90
- Przerwanie strumienia 30
- Przestrzeń
 martwa, wykrywanie i oznaczanie 119
 szkodliwa 216, 217
- Przewodnictwo
 dla ruchu laminarnego 35
 — — molekularnego 36
 ogólne 35
 otworu w zbiorniku 35
 pełne prostej rury 36
 próżniowe prostej rury dla ruchu molekularnego 34
 rury 34
- Przewodzenie
 ciepła przez ścianę wielowarstwową 135, 136
 —, szczególne przypadki 133
 nieustalone w płycie 137
- Pseudoazotop 383
- Psychometria 547
- Radiatory 145
- Rafinat 427
- Reakcja(e)
 adiabatyczna przepływu gazu 624
 — z mieszaniami doskonałymi 669
 autokatalityczne 635
 chemiczne, szybkość 630
 —, technika 611
 ciało stałe — płyn, charakterystyki temperaturowe 683
 — — —, schematy potencjałów 681
 egzotermiczne, charakterystyki temperaturowe 662
 —, optymalizacja 663
 endotermiczne, charakterystyki temperaturowe 662
 izotermiczna 624
 kaskadowa 646
 mieszana 674
 nieizotermiczna 661
 niejednorodna, wpływ rozdziału czasu 684
 nieodwracalne, charakterystyka 632
 odwracalne, charakterystyka 636
 okresowa przy zmiennej objętości 638
 płynu z fazą stałą 680
 podczas dławienia 624
 równoległe 652
 —, kryteria wyboru reaktora 652
 —, obliczanie przebiegu 655
 szeregowo, obliczanie przebiegu 657
 — w reaktorze z mieszaniami doskonałymi 658
 uboczne 650
 wielostopniowa 626
 wsteczna 661
 złożone 650
 —, dobór temperatur 673
 z mieszaniami doskonałymi 645
 z wymianą ciepła 625
- Reaktor(y)
 adiabatyczny z wymiennikiem ciepła 670
 autotermiczny 671
 bateryjny dla reakcji katalitycznej 649
 ciągle 640
 ekonomika 686
 fluidyzacyjny 685
 okresowe 630
 —, przeliczanie danych na reaktor z mieszaniami doskonałymi 659
 półokresowy 639

- Reaktor(y) (cd.)
 rurowy 672
 — z przepływem tiokowym 640
 tiokowy, dyspersje 678
 — nieizotermiczny 672
 — z reakcją cieplną 669
 układ mieszany 649
 wielostopniowy z dochładaniem między stopniami 625
 z mieszaniem doskonałym 644
 — — — z regulacją cieplną 666
 z recyrkulacją, optymalizacja 687
 z wewnętrzną wymianą ciepła 671
- Regeneracja
 ciepła 196
 —, schemat 199
 rozpuszczalnika 441
- Regenerator ciepła 198
- Reguła(y)
 dźwigni 244
 Ellisa 456
 Hengstebecka 453
 Lewisa i Randalla 618
 ilnii prostej 389
 — — dla mieszania adiabatyicznego 244
 przeliczania ciepła 245
 wykresu entalpowego 243, 290
- Rektyfikacja
 dwuskładnikowa 333
 okresowa 372
 —, określanie czasu trwania 375
 — przy stałym powrocie 374
 roztworów trójskładnikowych 390
 spirytusu 370
 trójskładnikowa 388
 wieloskładnikowa 450
 —, minimum powrotu 453
 — okresowa 468
 — —, charakterystyka temperaturowa 468
 w kolumnie bez deflegmatora 361
 — — bez kotła 361
 — — — — i bez deflegmatora 362
 — — uproszczonej 360
 z pompą cieplną 378
- Rozdział
 czasu, wpływ na reakcję niejednorodną 684
 normalny Gaussa 80
- Rozdzielanie odwracalne 338
- Rozkład
 czasu przebywania w zbiorniku 111
- Rozkład (cd.)
 temperatur przy współprądzie i przeciwprądzie 179
 — w płycie 138, 139
 — w wyparce 265
 wielkości kropli w strumieniu 80
- Rozpuszczalnik selektywny 431
- Rozpuszczalność małych kryształów 275
- Rozpylanie cieczy w gazie 79
- Rozruch kolumny okresowej 376
- Równanie
 adiabaty 545, 668, 669
 — odwracalnej gazu doskonałego 156
 Arrheniusa 661
 Bernoullego 15, 27, 29, 30, 31, 55, 77
 — dla przepływu poziomego 159
 — dla „włókna” strumienia 26
- Równanie bilansu
 cieplnego 245
 — kolumny, część dolna 370
 — mieszania adiabatyicznego 244
 — n-tego działu wyparki 263
 — półki 341
 deflegmatora zastępczego 372
 dla aparatu Lindego 381
 energii dla przepływu 153
 entalpowego deflegmatora 402
 — dla mieszania adiabatyicznego 626
 — wymiennika ciepła 223
 kolumny 393
 —, część środkowa 363, 399
 kondensacji 173
 kotła 171
 materiałowego 430
 — mieszania 243, 625
 — ogólnego 362
 — — kotła z wymiennikiem 170
 — procesu absorpcji wieloskładnikowej bez gazu obojętnego 465
 — wyparki n-działowej z odprowadzeniem ekstrakcji 261
 mieszalnika 219
 ogólnego kotła 170
 — odcinka górnej części kolumny 341
 — półki zasilanej 343
 składnika absorbowanego 417
 — rozpuszczonego 213
 sumarycznego ekstrakcji 445
 wymiennika ciepła 170
 — z chłodnicą 229
 wyparki jednodziałowej 246

Równanie

- Chaiyavecha 476
- ciepła straconego przez konwekcję 192
- Darcy — Weisbacha 16, 19, 20, 23, 25, 643
- Delzenna 528
- dla kondensacji w obecności gazu obojętnego 306
- dla laminarnego spływu warstewkowego 164
- dla przeciwprądu 183
- dla wrzenia pęcherzykowego 166
- dla współprądu 184
- dyfuzji 593, 594
- empiryczne Allena 39
 - Löffa 198
 - Leva 55
- entalpii mieszaniny 257
 - roztworu 256
- entalpowe dla mieszania nieadiabatyicznego 244
 - I zasady termodynamiki 213
- Fenskego 377, 469
- filtracji ciągłej pod stałym ciśnieniem 100
- Frösslinga 202
- Gillilanda 454
- Handsa 529
- izobary 620
- izotermy podstawowej 241
 - równowagi 296
- jednostki przenikania masy 519
- Kirschbauma 75
- Kirkbridge'a 456
- Knudsena 34
- konwekcji 162, 667
 - masy 496
 - przy przepływie burzliwym 163
 - — — laminarnym 164
- Kozeny 54
- Kremsera 420, 463, 466, 467, 478
 - dla desorpcji 423
 - dla kolumny absorpcyjnej 424
 - — — desorpcyjnej 424
- krzywej równowagi 296
- lepkości 103
- linii operacyjnej 342, 348, 435, 446, 457, 462, 494, 496, 514, 537, 556, 561, 601
 - — dla dolnej części kolumny 370, 371

Równanie (cd.)

- — dla górnej części kolumny 364, 367
- — dla środkowej części kolumny 364, 468
- równowagi 347, 348, 499
- liniowe równowagi 534
- natężenia przepływu ciepła 175, 177, 178, 183, 188
- obliczenia powierzchni grzejnych 181
- ogólne dla pracy technicznej 213
 - dyfuzji z **przepływem** 678
- Poiseuilla 16
- powierzchni grzejnej w wyparce ciągłej 248
- pracy dolnej części kolumny 342
- prędkości opadania 51
- psychrometryczne 549, 550
- przenikania ciepła 142, 603
 - dla fazy gazowej 507
 - masy 275, 497, 499, 500, 502, 531, 532, 534, 603
- przepuszczalności 55, 87
- przewodnictwa ciepła 133
 - — przez warstewkę skrzepu 201
 - — zmodyfikowane 133
 - przez ścianę 162
- reaktora z mieszaniem doskonałym 667
- regeneracji 200
- reguły dźwigni 291
 - — dla entalpii 244
- rozkładu prędkości w strefie laminarnej 21
- równowagi dźwigni 244
- różniczkowe dla półciągłej destylacji prostej 315
- różniczkowo-różnicowe 116
- Stokesa 44
- strat ciśnienia przepływu plastycznego 22
- szybkości absorpcji 506
 - filtracji 88
 - — przy zmiennej grubości osadu 91
 - suszenia w drugim okresie 591
 - — w pierwszym okresie 590, 598
- uogólnione dla procesu przeciwprądowego stopniowanego 471
 - van der Waalsa 211
- Unerwooda 454
- uproszczona 455
- van Laara 296

- Równanie (cd.)
 wnikanía masy 513, 516
 wymiany ciepła przez promienio-
 wanie 142
 wyznaczające czas rozruchu kolum-
 ny rektyfikacyjnej 377
- Równowaga
 absorpcyjna 414
 —, wpływ ciśnienia i temperatury
 414
 destylacji, sposoby przedstawiania
 294
 ekstrakcyjna 427
 —, ekstrapolacja cięciw 429
 mieszania i segregacji 108
 na trójkącie ekstrakcyjnym 428
 przy ługowaniu 449
 suszarnicza 585
 w bliskości stanu krytycznego 297
 wpływ temperatury i ciśnienia 620
- Różnica przepływów pary 343
- Różniczka konwersji 651
- Ruch
 burzliwy 16, 20, 38, 39, 43
 —, opory 20
 —, współczynnik oporów 19, 39
 ciał stałych w płynach 37
 falowy 85
 korkowy 85
 laminarny 16, 20, 37, 38, 43
 —, przewodnictwo 35
 —, współczynnik oporów, 19, 38
 molekularny 33
 —, przewodnictwo 36
 —, wyrażenie na przewodnictwo
 próżniowe prostej rury 34
 pęcherzykowy 85
 pianowy 86
 pierścieniowy 85
 rzutowy 85
 uwarstwiony 85
- Samoodparowanie 205
 wielostopniowe 269
- Saturacja
 efektywna 64
 ogólna 64
 szczątkowa 64
 w wypełnieniu 64
 związana 64
- Schemat
 cyklu Heylandta 230
 — Le Rouge'a 231
- Schemat (cd.)
 regeneracji ciepła 199
- Sedymentacja 44
 ciągła w odstojnikach 47
 okresowa 46
 wykres 46
 zawiesiny gęstej 47
- Segregacja 677
- Selektywność 650, 652
 ekstrakcyjna 431
 — słaba 432
 różniczkowa 650
- Separacja hydrauliczna 48
- Skraplanie gazów 206, 221
- Skruber 64
- Siła
 bezwładności 52
 ciężkości, działanie na bryłę 39
 napięcia powierzchniowego 69
 wyporu pęcherzyka 69
- Składniki kluczowe 452
- Skraplanie frakcyjne 451
- spadek ciśnienia
 cieczy w osadzie 103
 gazu przy przejściu przez półkę 78
 w wyparce 247
- Sposoby
 mycia 96
 wiązania wody z ciałem stałym 586
- Sprawność
 chłodnicza 218, 220, 327
 filtru 101
 jednego stopnia 476
 lokalna 484
 mechaniczna transportera 63
 nagrzewania 147
 odpylania 53
 punktowa na stopniu 481
 stopnia rzeczywistego, interpretacja
 477
 średnia baterii przeciwpądowej 475
 — kolumny 475
 — układu stopniowego 476
 włókna 101
- Sprężanie
 izotermiczne i adiabatyczne 212
 wielostopniowe 216
- Stała
 aktywnościowa równowagi 617
 filtracyjna 92, 100
 Henry'ego 483
 równowagi 619
 — w gazach 616

Stała (cd.)
stężeniowa 621

Stan(y)
fluidalny 58
graniczne dla ekstrakcji przeciw-
prądowej 440
powietrza 558
— nawilżonego współprądowo 562
— suszonego 561
— — współprądowo 562
surówki 344

Stopień
absorpcji 420, 463
destylacji 300, 303, 308
—, określenie graficzne 301
desorpcji dla desorpcji 422
kondensacji 223, 229, 304, 311, 312
— cyklu Claude'a 230
—, metoda graficzna 305
— zmodyfikowany 306, 313
konwersji 611, 618
— w kaskadzie 648
nasylenia 318
nieprzereagowania 684
odparowania 205
porywania cieczy przez gaz 76
przesycenia, wpływ na szybkość
wzrostu kryształu 276
recyrkulacji 493, 494
ręczywisty, interpretacja 475
stabilizacji 377
teoretyczny 475

Straty
ciepła 192
— przez konwekcję 192
— w kolumnie 359
ciśnienia gazu podczas barbotażu 74
— przy przepływie 15
— — — gazu przez rurę 159
— przy transporcie pneumatycznym
63
— w dyszach rozpylających 83
— w rurociągu 25
temperaturowe w wyparce 253

Suchy lód, produkcja 220

Suszarnia ciągła przeciwprądowa 572

Suszarnictwo 572

Suszenie
adiabatyiczne 573
dyfuzyjne 593
materiału ziarnistego, charakterysty-
ka kinetyczna 596

Suszenie (cd.)
metoda entalpową dla zmiennych
warunków 601
nieadiabatyiczne 574
nieodwracalność procesu 583
powietrza 560
przeciwprądowe 597
— ciała stałego 604
— gazu 604
—, zmiany stanów powietrza 599
sposoby podwyższania szybkości 591
szybkość 589
wielostopniowe 575
współprądowe 600
— powietrza 561
zmiennie warunki 597
z recyrkulacją 576
z regeneracją ciepła 577
z wkładem pracy 584

Synteza
amoniaku z wykroplaniem produktów
i zawracaniem pozostałych gazów
626
gazowa 627
ze stopniowym dodawaniem składni-
ka 629

Szorstkość 18

Szybkość
absorpcji 506
filtracji 87, 91, 93
—, chwilowa 93
— przy zmiennej grubości osadu 91
mycia 96
parowania z powierzchni płyty 594
przepływu przesączu 89
reakcji chemicznej 630
— kaskadowej 646
—, wpływ temperatury 661
— złożonych 673
— zmodyfikowana 681
suszenia 589, 598
— lokalna 600
tworzenia się i wzrostu kryształów
275

Średnia
całkowa konwersji 672
z próbek 107

Średnica
graniczna pęcherzyka 70
pęcherzyków w łańcuchu płynącym
ruchem burzliwym 71
— — — — — laminarnym 71

Średnica (cd.)

- w ruchu łańcuchowym 70
- zastępcza 18, 54, 83

Technika reakcji chemicznych 611

Temperatura(y)

- inwersji 210
- mieszanin mrozących 279
- punktu rosy 551
- „różnica zastępcza” 181
- wylotowe w wymiennikach 183
- w „krytycznych” warunkach wpływu 157

Termodynamika procesowa 9

Topnienie 200

Transport pneumatyczny 61

- poślizg 62
- przepływ 61
- strata ciśnienia 63

Typy

- przepływu współprądowego, zakresy występowania 85
- zbiorników 28

Układ(y)

- absorpcyjne szczególne 516
- chłodniczy z czynnikiem dwufazowym 218
- destylacji dwustopniowej 380
- z ograniczoną rozpuszczalnością 387
- dwóch przepływów tłokowych, charakterystyka 125
- równoległych zbiorników, charakterystyka 124
- krystalizacyjne szczególne 286
- Lindego uproszczony 380
- proste wielokolumnowe do rektyfikacji 451
- reaktorów mieszany 649
- sprzężony absorpcyjno-desorpcyjny 426
- szeregowy przepływu tłokowego i mieszania doskonałego 125
- z przestrzenią martwą i bocznikowaniem 126
- wielokolumnowe kombinowane do rektyfikacji 451
- z jedną solą uwodnioną 292
- z solą podwójną 293
- złożone 124

Uogólnienie Bakera 86

Urządzenie do destylacji wody 169

Wartość

- graniczna wysokości ssania 30
- minimalna zużycia wody 184
- średnia lotności 353

Warunki

- dla procesu kondensacji wieloskładnikowej 305
- optymalne pracy skraplacza 185
- pierwszego okresu suszenia 591
- zmiennie suszenia 597
- —, metoda entalpowa 601

Wiązanie wody z ciałem stałym, sposoby 586

Wielkość

- kropki zastępcza średnia 81
- pęcherzyków 71
- graniczna 61
- ziarna przeciętna 54

Wilgoć odparowana 576

Wilgotność

- krytyczna 592, 599
- przy suszeniu dyfuzyjnym 593
- równowagowa 587
- względna 587
- powietrza 543
- związana 586

Własności osadu 90

Wnikanie masy 496

- równanie różniczkowe 516

Woda, wiązanie z ciałem stałym 586

Wpływ

- ciśnienia na destylację z parą wodną 319
- na równowagę 306
- porywania cieczy przez gaz na sprawność półki 486
- rozdziału czasu na reakcję niejednorodną 684
- stanu surówki na minimum powrotu 350
- temperatury i ciśnienia na równowagę 620
- trzeciego składnika na równowagę 396

Wrzenie cieczy 165

- izobaryczne 167
- pęcherzykowe 165
- z wymianą ciepła 169

Współczynnik(i)

- absorpcji gazu 148
- aktywności 296, 618
- Corolisa 15
- poprawkowy 153

Współczynnik(i) (cd.)
dla stygnącej cieczy 191
dyfuzji 520
— burzliwej 485
emisji gazu 148
— mieszaniny 150
— pary wodnej 150
Henry'ego 510
konwekcji 175, 194
liniowy 512
odzyskania składnika 474
oporów 16, 17, 20, 62, 106
— dla mieszadeł 106
— dla przepływu przez wypełnienie 56
— ośrodka 37, 38
— przepływu nieizotermicznego 18
— w ruchu burzliwym 19, 39
— — — laminarnym 19, 38
—, wykres zmodyfikowany 24
promieniowania 151
przenikania 163
— ciepła 175, 177, 178
— dla rury 194
— masy 500, 513, 520
— przez konwekcję 198
przepuszczalności 55
rozszerzalności objętościowej 193
równania kondensacji 172
— konwekcji ciepła przy przepływach burzliwych 164
sumaryczny 500
— przenikania ciepła 135
suszarnczy 591
— dla procesu dyfuzyjnego 595
ściśliwości osadu 90
wnikania 175
— ciepła 135
— — podczas kondensacji warstwowej 171
— — po stronie cieczy w zbiorniku 191
— — — otaczającego powietrza 191
— — — przez konwekcję 192
— — przy wrzeniu 165
— — średni 162
— — w zbiornikach 190
— dla dyfuzji jednokierunkowej 521
— masy 496, 501, 502, 503, 504, 532
— — zmodyfikowany 548
— przez konwekcję dla wody chłodzącej 190

Współczynnik(i) (cd.)
— w cieczy 522
wpływu 28
zassania 217
Współmierność oporów w obu fazach 510
Współprąd 179
Współrzędne linii operacyjnej 357
Wydajność
absorpcji 465, 466
cyklu filtracyjnego 97
desorpcji 467
destylacji 316
filtracji średnia dla cyklu 99
kondensacji 578
maksymalna 98
pompowania 32
przesącza 100
— właściwego 99
wymrażania par 579
Wykładnik dla saturacji efektywnej 65
Wykres(y)
absorpcji stopniowanej 418
— wieloskładnikowej 462
— współprądowej 496
— z reakcją chemiczną 505
— z recyrkulacją 493
adiabaty nawilżania powietrza 545
— równowagi absorpcyjnej 416
adiabatyecznej ekspansji powietrza wilgotnego 582
aktywacji uogólniony 618
analizy pracy wyparki 258
— sitowej zarodków 277
bezsprężonowego ogrzewania roztworu pary 270
bilansu absorpcji w chłodziarce 327
— cieplnego kolumny 335
— — prostej destylacji 310
— dolnej części kolumny przy zmiennej molowości 357
— górnej części kolumny przy zmiennej molowości 356
— procesu z wymianą ciepła 337
— — z wymiennikami 338
— wymiennika w chłodziarce 327
— wyparki jednodziałowej 247
bocznego odbioru pary 260
charakterystyki kinetycznej dla reakcji nieodwracalnej 667
— — — — odwracalnej 667
— temperaturowej reakcji ciało stałe — plyn 683

Wykres(y) (cd.)

- termicznej reaktora z regulacją ciepłą 666
- chłodzenia gorącej wody 559
- powietrza, nieodwracalnego 551
- —, odwracalnego 550
- ciepła mieszania cieczy 299
- rozcieńczania 242
- cyklu Claude'a 229
 - Heylandta 230
 - Le Rouge'a 231
 - Lindego 223
- czasu reakcji 631
- czynnika geometrycznego 142, 143
- deflegmacji różniczkowej 310
- desorpcji wieloskładnikowej 464
- destylacji azeotropowej dwuciśnieniowej 405
 - — dwuskładnikowej 406
 - — homogenicznej 407
 - — okresowej 411
 - — z rozwarstwieniem 408
 - ekspansyjnej 307
 - ekstrakcyjnej 397, 401
 - heteroazeotropowej 409
 - równowagowej 300
 - w chłodzarce absorpcyjnej 325
 - w kolumnie wypełnionej 525
 - z dogrzewaniem 318
 - z niepełnym nasyceniem 319
 - układu z ograniczoną rozpuszczalnością 387
- dla destylacji trójskładnikowej 388
 - ekstrakcji ciągłej 535, 536
 - krystalizacji 271
 - mieszanin niestechiometrycznych 628
 - ogrzewania w ładunku porowatym 198
 - ośrodka półnieskończonego 140
 - prądu skrzyżowanego 182
 - procesu skraplania gazów 206, 207
 - rektyfikacji wieloskładnikowej 457
 - roztworu z azeotropem dodatnim 403
 - — — — ujemnym 404
 - sedymentacji 46
 - stopni rzeczywistych 486
 - układów podstawowych 141
 - — z ograniczoną rozpuszczalnością 383
 - — z solą uwodnioną 271

Wykres(y) (cd.)

- układu ciecz-para 232
- — z dwiema fazami 291
- wrzenia roztworu lotnej soli z ograniczoną rozpuszczalnością w fazie stałej 324
- doprowadzenia dwóch surówek przy stałej molowości 367
 - — — — zmiennej molowości 369
- dwutemperaturowego procesu absorpcyjno-desorpcyjnego 424
- efektów cieplnych absorpcyjnych 415
- ekonomiki pracy reaktora 686
- ekstrakcji prostej 430
 - — zmodyfikowanej 432
 - przeciwaprądowej 436, 439
 - selektywnej 447
 - wielostopniowej w prądzie skrzyżowanym 433
 - z częściowym zawracaniem rafinatu 442
 - z zastosowaniem powrotu ekstraktu 444
- emisyjności dwutlenku węgla 149
- pary wodnej 150
- entalpowy 243
 - Bosnjakovića 622
 - — dla reakcji niestechiometrycznej 628
 - dla krystalizacji 273
 - — powietrza wilgotnego 579
 - — roztworów 240
 - izoterm 242, 272
 - , reguły 290
 - suszenia dla powietrza wilgotnego 563
 - układów z solą uwodnioną 274
 - z fazą parową 282
- fazowy dla krystalizacji 271
 - — roztworów 239
- granicznej ilości rozpuszczalnika przy ekstrakcji 440
- indykatora 216, 217
- interpretacji deflegmacji współprądowej 304
 - destylacji równowagowej 301
 - kondensacji równowagowej 304
 - krystalizacji przez samoodparowanie 286
 - psychrometru 571
- izentalp i temperatur inwersji 210
- izobar cieczy i pary 299

Wykres(y) (cd.)

- placza 185
- poprawek na emisyjność mieszania 150
- porównania kompresji adiabatycznej i izotermicznej 215
- półki teoretycznej 345
- pracy górnej części kolumny rektyfikacyjnej 341
- półki zasilanej 342
- sprężania izotermicznego 213, 214
- prężności pary nad roztworami soli 240
- procesu chłodzenia cieczy przez samoodparowanie 205
- dławienia 208
- krystalizacji przez wrzenie roztworu lotnej soli 324
- sprężania adiabatycznego 215
- z dwoma wymiennikami 337
- z wymiennikiem ciepła 337
- prostej destylacji różniczkowej 308
- prostokątny dla ekstrakcji 428
- obliczania ekstrakcji przeciwprądowej 441
- przebiegu czasowego reakcji równoległych 656
- — — szeregowych 657
- przechładzania odcieku 372
- przeliczania ciepła 245
- przemian niestechiometrycznych 629
- przemiany dławienia 257
- przenikalności promieniowania 146
- przenikania masy 497
- przepływu tłokowego z dyspersją wzdłużną 679
- przeponowego chłodzenia powietrza 572
- przewodzenia nieustalonego w płycie 137
- przyrostów skończonych 558
- reakcji adiabatycznej 624
- — z mieszaniem doskonałym 669
- — z wymiennikiem ciepła 670
- autokatalitycznych 635
- izotermicznej 625
- kaskadowej 646
- nieodwracalnych 632
- odwracalnych 636
- podczas dławienia 624
- wielostopniowej 626
- z mieszaniem doskonałym 645
- z wymianą ciepła 625

Wykresy(y) (cd.)

- reaktora bateryjnego dla reakcji katalitycznej 649
- z wewnętrzną wymianą ciepła 671
- regeneracji rozpuszczalnika 441
- robocze dla absorpcji 413
- — ekstrakcji 427
- rozcieńczonej mieszaniny wyczerpanej 347
- rozdzielania dwóch soli z roztworu 293
- rozkładu temperatur przy współprądzie i przeciwprądzie 180
- — w płycie 139
- wilgotności w suszonej płycie 593
- rozpuszczalności małych kryształów 275
- równowagi 296
- absorpcyjnej 414
- ekstrakcyjnej 427, 428, 429
- krystalizacyjnej 587
- suszarniczej 585
- w bliskości stanu krytycznego 297
- rektyfikacji okresowej 373
- — przy stałym powrocie 374
- w kolumnie bez deflegmatora 361
- — — bez kotła 361
- — — — i deflegmatora 362
- z pompą cieplną 378
- selektywności ekstrakcyjnej 431, 432
- składów na półkach 459
- spadku ciśnienia w wyparce 247
- sprawności punktowych i gradientu stężeń 481
- stopnia rzeczywistego 427
- sprężania adiabatycznego i izotermicznego 214
- wielostopniowego 216
- sprężonego układu absorpcyjno-desorpcyjnego 426
- stałej wilgotności względnej 544
- stanów granicznych dla ekstrakcji przeciwprądowej 440
- powietrza 559
- — nawilżonego współprądowo 562
- — suszonego 561
- — — współprądowo 562
- surówki 344
- stopnia destylacji 301
- konwersji w kaskadzie 648
- rzeczywistego 475
- strat ciepła w kolumnach 360

Wykres(y) (cd.)

- suszenia adiabatycznego 573
- materiału ziarnistego 596
- powietrza 560
- przeciwprądowego 597
- wielostopniowego 575
- z recyrkulacją 576
- z regeneracją ciepła 577
- z wkładem pracy 584
- współprądowego 601
- z zagrzewaniem wewnętrznym 574
- syntezy gazowej 627
- ze stopniowym dodawaniem składnika 629
- szczególnego przypadku minimalnego powrotu 350
- szybkości suszenia 589
- tworzenia się i wzrostu kryształów 275
- temperatur inwersji 211, 212
- mieszanin mrozących 279
- okresowej rektyfikacji wieloskładnikowej 468
- reakcji odwracalnej egzotermicznej 662
- — — endotermicznej 662
- trójkątny ekstrakcji 430, 431
- obliczania destylacji ekstrakcyjnej 398
- — ekstrakcji wielostopniowej 435
- równowagi ekstrakcyjnej 427
- , własności 388
- udziału konwekcji w płycie 139
- układu Lindego 381
- mieszanych reaktorów 649
- z jedną solą uwodnioną 292
- z nietrwałą solą uwodnioną 272
- z solą podwójną 293
- ukośnokątny dla krystalizacji 284
- dla roztworów 256
- zateżnienia przez odparowanie 269
- uogólniony kryteriów zalewania wypełnienia 68
- warunków pierwszego okresu suszenia 591
- w nieizotermicznym reaktorze tłokowym 672
- wnikania masy 496
- wpływu ciśnienia na absorpcję 522
- — i temperatury na równowagę absorpcyjną 414
- — na równowagę 306

Wykres(y) (cd.)

- stanu surówki na minimum powrotu 350
- temperatury na absorpcję 520
- — na stopień konwersji równowagowej 621
- — na szybkość reakcji nieodwracalnej 661
- trzeciego składnika na równowagę 396
- wrzenia z wymianą ciepła 169
- współczynnika wnikanania ciepła przy wrzeniu 165
- wydajności destylacji 316
- wymrażania par 579
- wymrażania par przez mieszanie 578
- wyparki mechanicznej 250
- z odbiorem ekstrakcji 261
- wypływu gazu pod ciśnieniem 157
- — przez dysze 158
- zagrzewania w ładunku porowatym 197
- zakresu temperatur destylacji 316
- zależności liczby pól od powrotu 353
- między ciepłami przemiany 246
- — sprawnością stopnia i sprawnością punktową przy mieszaninie rzeczywistej 485
- — wysokością jednostki przenikania masy i wysokością równoważną półce teoretycznej 527
- wysokości równoważnej półce teoretycznej od prężności pary 528
- zasad optymalizacji reaktora tłokowego 665
- zasilania dwiema surówkami ekstrakcyjnymi 445
- zateżnienia przez odparowanie 269
- zbrylania kryształów 588
- zmiany powrotu 373
- stanów powietrza w suszeniu przeciwprądowym 599
- wilgotności w czasie 589
- zmodyfikowany oporów ośrodka 40
- Wykrywanie
 - bocznikowania 121
 - przeźrzeni martwej 119
- Wymiennik ciepła 336
- Wymrażanie par przez mieszanie 578

- Wyparka
 - analiza pracy 258
 - ciągła 248
 - jednodziałowa 246
 - mechaniczna 250
 - okresowa 248
 - określanie rozkładu temperatur 265
 - wielodziałowa 254, 258
 - , konstrukcja graficzna 258
 - , metoda analityczna obliczania 263
 - wielostopniowa 252
 - z odbiorem ekstrakcyjnym, schemat 260
- Wyparowanie wielostopniowe 252
- Wypływ
 - cieczy ze zbiornika 27
 - gazu pod ciśnieniem ze zbiornika 155
 - przez dysze 158
- Wyrażenie
 - dla minimum liczby pól 353
 - na przewodnictwo próżniowe prostej rury dla ruchu molekularnego 34
 - nieodwracalności zaworu 227
- Wyrównanie prędkości strumienia 26
- Wysokość
 - jednostki przenikania masy 508, 532
 - ogólna przenikania masy 534
 - pompowania 31
 - równoważna półce teoretycznej 526
 - ssania 30
- Wzór
 - Fenskego 456
 - Hansena 200
 - Kirschbauma 167
 - Nusselta 171
- Zagrzewanie w ładunku porowatym 197
- Zakresy
 - temperatur destylacji 316
 - występowania różnych typów przepływu współprądowego ciec-z-gaz 85
- Zależność
 - O'Connella 476
 - Fenskego zmodyfikowana 376
 - Gellilanda 470
 - liczby pól od powrotu 353
 - przepływów pary i cieczy w kolum-
- Zależność (cd.)
 - nie od entalpii surówki 343
 - Sherwooda 482
- Zasada
 - cyklu Lindego 223
 - Claude'a 229
 - ekstrakcji przeciwprądowej 435
 - ekspansji dwustopniowej 219
 - klasyfikacji hydraulicznej 49
 - termodynamiki I 154
 - zweźnienia strumienia 26
- Zasilanie baterii dwiema surówkami 444
- „Zastępcza różnica” temperatur 181
- Zatężanie
 - przez samoodparowanie 268
 - roztworów ciała stałego 239
 - wielostopniowe 256
- Zatrzymywanie 66
 - ogólne 376
- Zbiornik
 - przepływowy z martwą przestrzenią, charakterystyka 120
 - z bocznikowaniem, charakterystyka 121
 - z mieszaniem doskonałym i przestrzenią martwą, charakterystyka 120
- Zbrylanie kryształów 588
- Zdeformowanie profilu prędkości 30
- Zetknięcie cieczy i gazu 83, 500
- Zmiana
 - mołowości 612, 641
 - stanów powietrza w suszeniu przeciwprądowym 599
 - powrotu 373
 - wilgotności w czasie 589
- Zużycie
 - mocy przez silnik 25
 - na mieszanie 105
 - pompy 33
 - pracy w cyklu z dochładzaniem 229
 - w maszynie Claude'a 230
 - — — Lindego 225
 - w wyparce 251
- Związek
 - między sprawnością stopnia a sprawnością punktową 483
 - — — i średnią sprawnością układu 479