



А. А. Дудоров, М. Б. Глебов

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ
ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ИЛЬФАТ им. Д.И. Менделеева



Москва
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

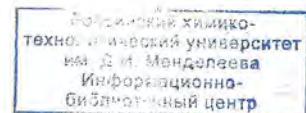
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

А. А. Дудоров, М. Б. Глебов

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ
ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Утверждено

Редакционным советом университета
в качестве практикума



Москва

2021

УДК 66.02

ББК 35.113

Д81

Рецензенты:

Кандидат химических наук, Лауреат премии правительства РФ в области образования, профессор кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств»
Московского политехнического университета

М. Г. Беренгартен

Доктор технических наук, профессор кафедры общей химической технологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Г. М. Семёнов

Дудоров А. А.

Д81 Лабораторный практикум по моделированию основных процессов химической технологии: учебное пособие/ А.А. Дудоров, М.Б. Глебов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 84 с.
ISBN 978-5-7237-1873-1

Целью лабораторного практикума является освоение студентами методов экспериментального исследования и моделирования основных процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Студенты выполняют работы по экспериментальному исследованию и моделирование типовых объектов, таких как теплообменник «труба в трубе», насадочный абсорбер, стенд по изучению парожидкостного равновесия, колонна периодической ректификации, стенд по изучению кинетики процесса сушки дисперсных материалов, периодический кристаллизатор, непрерывный реактор с мешалкой, проточный аэротенк.

Настоящий практикум предназначается для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и по направлению 28.03.02 «Наноинженерия», а также может быть полезным студентам магистратуры, обучающимся по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» при выполнении ими необходимых экспериментальных исследований и компьютерного моделирования конкретных химико-технологических процессов.

УДК 66.02

ББК 35.113

ISBN 978-5-7237-1853-1

© Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева, 2021
© Дудоров А.А., Глебов М.Б., 2021

Оглавление

Введение.....	4
1. Лабораторная работа №1. Исследование и моделирование процесса теплообмена в аппарате «труба в трубе»	5
2. Лабораторная работа № 2. Исследование и расчёт парожидкостного равновесия в системе «кацетон – вода».....	13
3. Расчёто-практическая работа № 3. Расчёт парожидкостного равновесия в системе «кацетон – этанол – вода».....	21
4. Расчёто-практическая работа № 4. Расчёт процесса абсорбции хлора из его смеси с воздухом водным раствором едкого натра в насадочной колонне	25
5. Расчёто-практическая работа № 5. Расчёт процесса жидкостной экстракции в интенсивном гидродинамическом режиме работы колонного аппарата.....	29
6. Лабораторная работа № 6. Исследование процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода» и определение коэффициента полезного действия тарельчатой колонны	36
7. Расчёто-практическая работа № 7. Моделирование процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода» в тарельчатой колонне	41
8. Лабораторная работа № 8. Определение кинетических параметров математической модели процесса массовой кристаллизации сульфата калия из его водного раствора	48
9. Лабораторная работа № 9. Исследование кинетики сушки бутадиен-стирольного каучука в аппарате фонтанирующего слоя.....	61
10. Лабораторная работа № 10. Исследование гидродинамики в аппарате с мешалкой и расчёт выхода целевого компонента химической реакции с заданной кинетикой в проточном реакторе неидеального смешения.....	68
11. Лабораторная работа № 11. Исследование структуры потоков воды в проточном аэротенке и расчёт процесса биохимической очистки сточных вод с использованием кинетической модели Моно.....	71
Заключение	79
Приложение 1. Общий список контрольных вопросов.....	80
Приложение 2. Рекомендации по ведению рабочей тетради студента и составлению отчёта по выполненной работе	81
Приложение 3. Образец титульной страницы отчёта по работе.....	82

Введение

Лабораторный практикум по исследованию и моделированию основных процессов химической технологии является фактически вторым этапом изучения студентами бакалавриата направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» базовой специальной дисциплины «Моделирование энерго- и ресурсосберегающих процессов в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Практикум предназначен для практического освоения студентами основных приёмов экспериментального исследования и примеров математического моделирования типовых химико-технологических и смежных процессов.

Представленные в лабораторном практикуме лабораторные и расчётно-практические работы ориентированы на такие объекты, как противоточный теплообменник «труба в трубе», насадочный абсорбер, стенд по изучению парожидкостного равновесия, тарельчатая колонна периодической ректификации, периодический кристаллизатор, стенд по изучению кинетики процесса сушки дисперсных материалов, реактор непрерывного действия с мешалкой и четырёхкоридорный проточного аэротенка.

При выполнении работ лабораторного практикума студенты решают конкретные задачи получения достоверных опытных данных с применением современного оборудования, целенаправленной обработки результатов исследований и использование их для идентификации параметров математических моделей процессов с последующей проверкой адекватности этих моделей.

Каждой теме работы практикума предпослана самостоятельная подготовка студентов к конкретной работе с использованием ранее полученных теоретических знаний о физико-химических особенностях исследуемых процессов и математических описаниях статики или динамики их функционирования.

Выполнение студентами всех работ лабораторного практикума планируется с использованием маршрутной системы, а допуск каждого студента к занятию производится после представления им рабочей тетради с материалом подготовки к работе и краткого собеседования.

1. Лабораторная работа № 1

Исследование и моделирование процесса теплопередачи в аппарате «труба в трубе»

Цель работы: исследование на экспериментальной установке процесса теплообмена в аппарате «труба в трубе», расчёт на основании опытных данных коэффициентов теплопередачи и компьютерное моделирование статики процесса теплообмена.

Теплообменные аппараты разнообразных конструкций получили широкое применение в химической технологии и нефтехимии.

Основные сложности при расчётах теплообменников связаны с необходимостью определения коэффициентов теплопередачи между потоками хладоагентов и теплоносителей в объёме аппарата, зависящих от коэффициентов теплоотдачи, на величины которых существенно влияет гидродинамика (структура) движения потоков, а установить математическую формализацию этого влияния для конкретных гидродинамических режимов движения потоков очень сложно.

Экспериментальная часть работы выполняется на установке, фото-снимок которой показан на рис. 1.



Рис. 1. Экспериментальная установка по исследованию теплообмена в аппарате «труба в трубе»

Принципиальная схема лабораторной установки (рис. 1) показана на рис. 2.

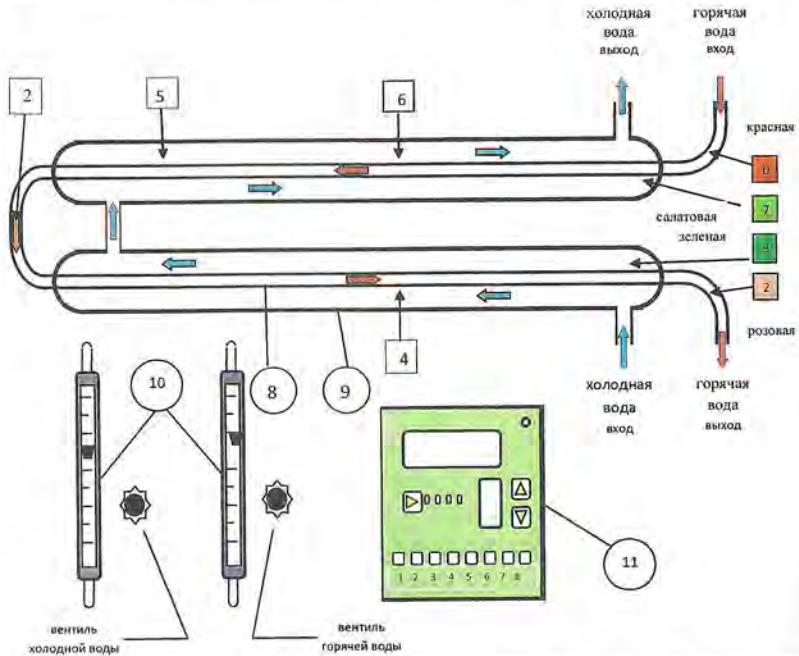


Рис. 2. Принципиальная схема установки по исследованию процесса теплообмена в аппарате «труба в трубе»:
0, 1, 2,...,7 – термопары ТХК, 8 – две стеклянные трубы, 9 – две медные трубы,
10 – ротаметры РС-3, 11 – многоканальный термометр «Элемер» ТМ5103.

Размеры труб:

общая длина труб (поверхности теплообмена) – 1900 мм,
наружный диаметр верхней стеклянной трубы – 37 мм,
наружный диаметр нижней стеклянной трубы – 33 мм,
наружные диаметры двух медных труб – 14 мм,
толщина стенок стеклянных труб – 1,6 мм, толщина стенок медных труб – 1,2 мм.

Таблица 1

Результаты градуировки ротаметров

Объёмные расходы U потоков воды	Показания шкал ротаметров, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
U_1 горячей воды, мл/мин	132,8	182,8	232,7	282,7	332,6	382,6	432,5	482,5	532,5	582,4
U_2 холодной воды, мл/мин	24,6	29,4	39,6	54,2	72,5	93,6	116,8	141,2	166,0	190,4

Экспериментальная часть работы выполняется студентами в соответствии с заданными преподавателем значениями объёмных расходов потоков горячей (U_1) и холодной (U_2) воды, которые устанавливаются по показаниям шкал ротаметров (рис. 1) и табл. 1. Холодная вода поступает в стеклянные трубы из водопроводной сети, а горячая вода противотоком подаётся в медные трубы при заданной температуре из термостата.

Порядок выполнения работы.

1. В лаборатории включить на общем электрошите тумблер для подачи электропитания на розетки установки, предназначенные для подключения термостата, многоканального термометра, компьютера и монитора.
2. Подключить к электрической сети компьютер, монитор и многоканальный термометр.
3. Подключить к электросети термостат, установить заданную температуру горячей воды в термостате и включить тумблеры для подачи электропитания на обогреватель и циркуляционный насос термостата.
4. Открыть кран подачи из сети водопровода холодной воды в стеклянные трубы.
5. Открыть вентиль перед ротаметром подачи холодной воды, установить максимум её объёмного расхода (95 – 100%) для удаления из стеклянных труб воздушных пузырей.
6. При помощи вентилей подач в трубы теплообменника потоков холодной и горячей воды установить заданные преподавателем величины расходов этих водных потоков по соответствующим показаниям шкал ротаметров. (Эти показания при проведении эксперимента надо контролировать и аккуратно поддерживать при помощи указанных вентилей).
7. Используя пароль «Student», запустить на компьютере программу «The Fish», зафиксировав «Start».
8. После достижения времени (40 – 50 мин.) наступления статики режима теплообмена, когда на дисплее кривые регистраций термопарами показаний восьми температур выйдут на постоянный уровень, зафиксировать «Stop».

9. Закрыть вентили подачи в теплообменник холодной и горячей воды, выключить оба тумблера на термостате.
10. По показанию внешнего термометра необходимо зафиксировать температуру окружающего воздуха.
11. Зафиксировать показания электронного многоканального термометра, записать на USB-флеш-накопитель численные результаты и полученные дисплей-рисунки (показано на рис. 3).
12. Выключить компьютер и монитор, отключить их и многоканальный термометр от электросети
13. Пригласить преподавателя по завершению экспериментальной части лабораторной работы.

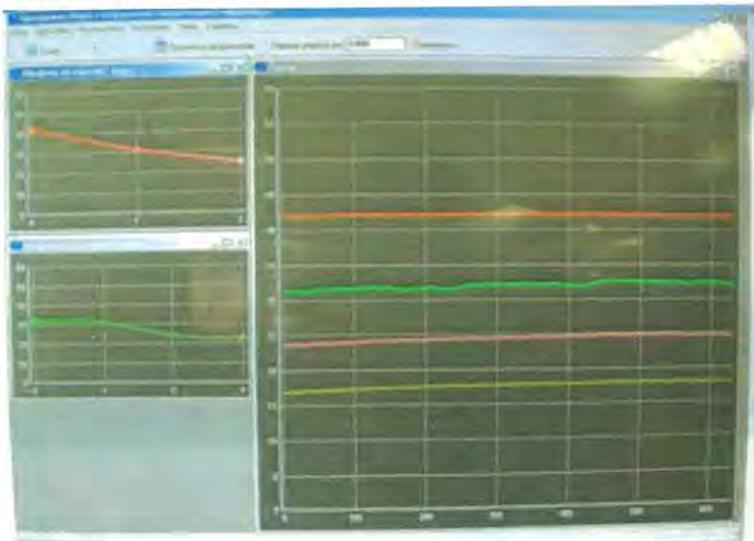


Рис. 3. Фотографии дисплея компьютера для установившегося режима работы теплообменника:

Слева – профили изменений температур по длине труб, справа – изменения температур во времени

Используя полученные результаты исследования теплообмена в аппарате «труба в трубе» и справочные данные о величинах удельных теплоёмкостей и плотностей воды при разных температурах её потоков, надо выполнить:

1. Определить величины тепловых потоков в теплообменнике с учётом тепловых потерь в окружающую среду.
2. Вычислить коэффициенты тепlop передачи между потоками горячей и холодной воды и между потоком нагреваемой холодной водой и окружающим воздухом.
3. Составить математическое описание статики теплообмена в аппарате с использованием модели идеального вытеснения для интерпретации структур потоков в трубах теплообменника.
4. Решить поставленную задачу компьютерного моделирования статики теплообмена в аппарате.
5. Сравнить экспериментальные и расчётные профили температур.
6. Оценить влияние тепловых потерь. Сделать выводы.

Для более детального анализа процесса теплообмена в аппарате «труба в трубе» рассмотрим показанную на рис. 4 схему теплообмена между горячей жидкостью (1), поток которой движется внутри круглой трубы (1) и холодной жидкостью (2), текущей противотоком по круглой трубе (2), внутри которой расположена труба (1).

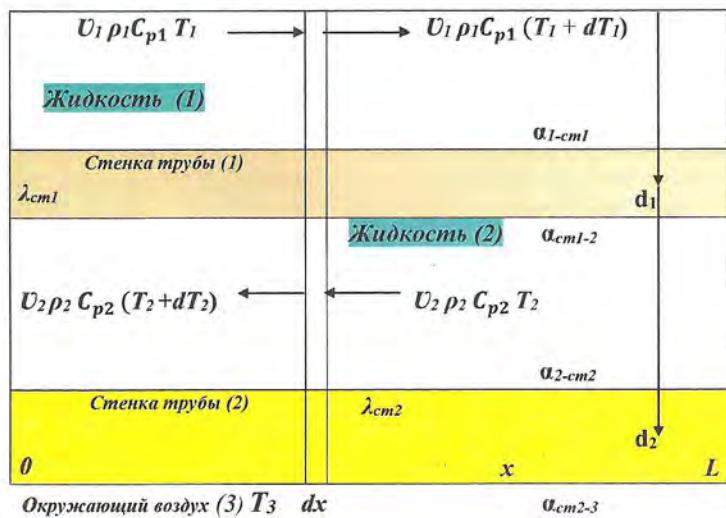


Рис. 4. Схема теплообмена в аппарате «труба в трубе» с учётом локальных коэффициентов теплоотдачи и коэффициентов теплопроводности материалов (меди и стекла) труб

На рис. 4 обозначены : U, ρ, C_p, T – объёмные скорости движения, плотности, удельные теплоёмкости и температуры жидкостей (1), (2); T_3 – температура окружающего воздуха; d_1, d_2 – средние диаметры труб, равные полусуммам наружных и внутренних диаметров труб; L – длина труб; x – текущая координата длины трубы; λ_{ct} – теплопроводность материала трубы; $\alpha_{1-cr1}, \alpha_{cr1-2}, \alpha_{2-cr2}$ – коэффициенты теплоотдачи между потоками жидкостей и поверхностями (наружными и внутренними) стенок; α_{cr2-3} – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности трубы (2) к окружающему аппарату воздуху; dT_1, dT_2 – дифференциалы изменения температур жидкостей на дифференциале dx длины труб аппарата.

Допускаем, что структуры потоков жидкостей в трубах аппарата соответствуют **модели идеального вытеснения**, массовые потоки ($G = U \cdot \rho$) жидкостей и их удельные теплоёмкости, равные значениям при средних температурах потоков воды, постоянны по длине труб теплообменника.

Строгое математическое описание процесса теплообмена предполагает запись частных уравнений теплоотдачи Ньютона-Рихмана, содержащих коэффициенты теплоотдачи $\alpha_{1-cr1}, \alpha_{cr1-2}, \alpha_{2-cr2}, \alpha_{cr2-3}$, которые сильно зависят от гидродинамических факторов (особенно в случае нетурбулентных режимов движения). Практически нет адекватных уравнений для расчёта этих коэффициентов теплопередачи. Поэтому удобным является рассмотрение не частных эффектов теплопередачи, а упрощенных процессов теплопередачи. В нашем случае это процесс теплопередачи между горячей жидкостью (1) и нагреваемой ею жидкостью (2) и теплопередача (теплопотеря) от жидкости (2) в окружающий воздух. Интенсивности этих теплопередач характеризуются соответствующими коэффициентами теплопередач K_{12} и K_{23} , которые равны:

$$K_{12}^{-1} = 1/\alpha_{1-cr1} + \delta_{cr1}/\lambda_{cr1} + 1/\alpha_{cr1-2}, \quad K_{23}^{-1} = 1/\alpha_{cr1-2} + \delta_{cr2}/\lambda_{cr2} + 1/\alpha_{cr2-3},$$

где $\delta_{cr1}, \delta_{cr2}$ – толщины стенок труб.

Для статического режима теплообмена в аппарате «труба в трубе» с учётом потери тепла в окружающую среду можно записать три уравнения теплового баланса:

$$\begin{aligned} Q_1 &= U_1 \rho_1 C_{p1} (T_{1ax} - T_{1bx}) = K_{12} F_{12} \Delta \bar{T}_{12}, \\ Q_2 &= U_2 \rho_2 C_{p2} (T_{2ax} - T_{2bx}), \\ Q_3 &= Q_1 - Q_2 = K_{23} F_{23} \Delta \bar{T}_{23}, \end{aligned} \quad (1)$$

где Q_1 – тепло, расходуемое потоком горячей жидкости (1) на нагревание потока холодной жидкости (2) и на потери тепла в окружающий воздух; K_{12} – коэффициент теплопередачи от жидкости (1) к жидкости (2); K_{23} – коэффициент теплопередачи от жидкости (2) к окружающему воздуху; F_{12}, F_{23} – поверхности теплообмена, определяемые длиной труб L и средними диаметрами труб d_1, d_2 ; $\Delta \bar{T}_{12}, \Delta \bar{T}_{23}$ – средние движущие температурные силы процессов теплопередачи, определяемые значениями входных и выходных температур жидкостей и температурой окружающего воздуха.

$$\Delta \bar{T} = \frac{1}{2} (\Delta T_B + \Delta T_M) \text{ или, если } \Delta T_B / \Delta T_M > 1.7, \text{ то } \Delta \bar{T} = \frac{\Delta T_B - \Delta T_M}{\ln \frac{\Delta T_B}{\Delta T_M}},$$

где $\Delta T_B, \Delta T_M$ – большая и меньшая разности температур потоков жидкостей (1) и (2) на концах труб, а также большая и меньшая разности между входной и выходной температурами жидкости (2) и постоянной температурой окружающего воздуха T_3 .

Для конкретной конструкции теплообменника «труба в трубе», зная длину L и средние диаметры труб аппарата, легко вычислить площади F_{12}, F_{23} ($F = \pi d L$), а при проведении лабораторного эксперимента с помощью соответствующих измерительных приборов зафиксировать величины объёмных скоростей потоков жидкостей (1), (2), их температуры и температуру окружающего воздуха T_3 . Значения удельных плотностей и теплоёмкостей жидкостей при данных температурах определяются из справочника.

Таким образом, неизвестные параметры теплопередачи K_{12}, K_{23} вычисляются из следующих уравнений:

$$K_{12} = \frac{Q_1}{F_{12} \Delta \bar{T}_{12}}, \quad K_{23} = \frac{Q_3}{F_{23} \Delta \bar{T}_{23}}. \quad (2)$$

Рассмотрим простой статический баланс тепловых потоков применительно к микрообъёму горячей жидкости (1), передающему тепло микрообъёму жидкости (2) через микроповерхность $dF = \pi d_1 dx$:

$$U_1 \rho_1 C_{p1} T_1 - U_1 \rho_1 C_{p1} (T_1 + dT_1) = K_{12} dF_{12} (T_1 - T_2),$$

откуда получим: $- U_1 \rho_1 C_{p1} dT_1 = K_{12} \pi d_1 dx (T_1 - T_2)$, (3)

Перейдя к безразмерной координате длины труб теплообменника ($z = \frac{x}{L}$, а $dx = \pi d_1 L dz$), из уравнения (3) получим:

$$\frac{dT_1(z)}{dz} = - \frac{K_{12} F_{12}}{U_1 \rho_1 C_{p1}} (T_1(z) - T_2(z)). \quad (4)$$

Аналогично легко получить уравнение теплового баланса для второй жидкости, которая получает тепло от горячей жидкости и отдаёт его часть окружающему воздуху :

$$\frac{dT_2(z)}{dz} = \frac{K_{12} F_{12}}{\nu_2 \rho_2 C_{p2}} (T_1(z) - T_2(z)) - \frac{K_{23} F_{23}}{\nu_2 \rho_2 C_{p2}} (T_2(z) - T_3). \quad (5)$$

Таким образом, для компьютерного моделирования статики процесса теплообмена в аппарате «труба в трубе» надо реализовать алгоритм численного интегрирования системы уравнений (4,5), задавшись граничными температурными условиями на концах труб, например, для $z = 0$ $T_1(0) = T_{1\text{вх}}$, $T_2(0) = T_{2\text{вых}}$.

Для решения задачи расчёта профилей изменения температур потоков горячей и холодной воды по длине труб теплообменника рекомендуется использовать метод Рунге-Кутты 4-го порядка.

Библиографический список

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. Ч. 1. Теоретические основы химической технологии. Гидродинамические и тепловые процессы и аппараты. – М : Химия, 1995. – 400 с.
2. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Теплообменные процессы химической технологии. – Л.: Химия, 1982. – 288 с.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
4. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.
5. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с. (С. 284 – 297).
6. Кольцова Э.М., Скичко А.С., Женса А.В. Численные методы решения уравнений математической физики и химии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 224 с.

2. Лабораторная работа № 2

Исследование и расчёт парожидкостного равновесия в бинарной системе «ацетон – вода»

В составе отдельных блоков математических описаний и модулей расчёта всех массообменных процессов химической и нефтехимической технологий важное значение имеют блоки, учитывающие межфазные равновесия в системах «пар-жидкость», «газ-жидкость» и «жидкость-жидкость». Математическое описание парожидкостного равновесия особенно актуально для многочисленных процессов ректификации.

Цель работы: экспериментальное исследование на лабораторной установке парожидкостного равновесия в бинарной смеси «ацетон – вода» и расчёт состава паровой фазы по известному составу жидкой фазы и давлению кипения смеси с использованием модели Вильсона.

Фотоснимок установки по исследованию парожидкостного равновесия показан на рис. 1.



Рис. 1. Лабораторная установка по исследованию парожидкостного равновесия

Принципиальная схема этой установки с указанием основных экспликаций изображена на рис. 2.

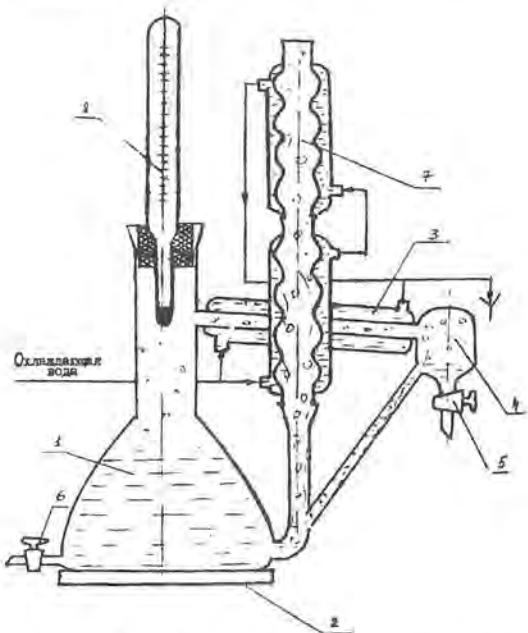


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки по исследованию парожидкостного равновесия:

- 1 – колба с исходной смесью;
- 2 – нагревательная электроплитка;
- 3 – конденсатор паров;
- 4 – сборник конденсата;
- 5 – кран отбора конденсата;
- 6 – кран отбора жидкой фазы;
- 7 – обратный холодильник;
- 8 – термометр

Порядок проведения экспериментов.

1. Залить исходные жидкости (воду и ацетон) в колбу (1). Общий объём смеси – 100–150 мл.
2. Включить подачу охлаждённой воды в холодильные ёмкости, внутри которых расположен обратный холодильник (7).
3. Включить электроплитку разогрева исходной смеси жидкостей,
4. После закипания смеси (минут через 20–30) подождать около 10 минут для установления равновесия в системе. Зафиксировать температуру кипения смеси при равновесии, которая не должна изменяться. Давление кипения смеси – нормальное (760 мм рт. ст.)

5. Отобрать в блоксы, воспользовавшись кранами (5), (6), пробы жидкости и конденсата пара. Через 2–3 минуты повторить отбор проб для оценки точности эксперимента.
6. Измерить с помощью рефрактометра показатели преломления света жидкостями из отобранных проб.
7. Выключить электроплитку подогрева смеси, дождаться окончания кипения и добавить в колбу (1) небольшой объём одного из компонентов смеси (лучше воды).
8. Провести второе исследование парожидкостного равновесия смеси, последовательно выполнив пункты 1 – 6 данной инструкции. Выключить электропитание установки, закрыть вентиль подачи холодной воды в холодильные ёмкости установки.

Перед измерением на рефрактометре показателей преломления света отобранными жидкостями целесообразно попробовать определить показатель преломления света дистиллированной водой, который при 20°C равен $n_2 = 1,333 \dots$

Показатели преломления света жидкостями отобранных проб, зафиксированные при помощи рефрактометра, довольно точно зависят от концентрации в смеси ацетона. Используя график зависимости показателя преломления света от массовой концентрации в смеси ацетона (в массовых % или долях), надо определить эти массовые концентрации и пересчитать их в мольные доли по формуле:

$$x_l, y_l = \frac{c_1/M_1}{c_1/M_1 + (1 - c_1)/M_2},$$

где c_1 – концентрации ацетона (в массовых долях) в жидкой и паровой фазах; $M_1 = 58,08$ – молекулярная масса ацетона; $M_2 = 18,015$ – молекулярная масса воды; x_l, y_l – концентрации ацетона (в мольных долях) в жидкой и паровой фазах.

Теоретическая и расчётно-практическая часть

Равновесное состояние в системе «пар-жидкость» характеризуется давлением и температурой кипения смеси жидкостей, составами компонентов в паровой и жидкой фазах, а число параметров, определяющих равновесное состояние системы, связано с известным правилом фаз Гиббса: $N + F = M + 2$, где M – число компонентов в системе, F – число фаз, N – количество параметров.

Парожидкостное равновесие в идеальных системах удовлетворяет законам Рауля и Дальтона:

$$P_l^{\text{II}} = P_l^{\text{I}} \cdot x_l \quad (\text{закон Рауля}), \quad P_l^{\text{II}} = P \cdot y_l \quad (\text{закон Дальтона}).$$

поэтому для идеальной системы парожидкостного равновесия

$$y_i = \frac{P_i^o}{P} \cdot x_i, \quad (1)$$

где P – общее давление паров кипящей смеси, P_i^o – парциальное давление паров i -го компонента в системе, P_i^o – давление паров чистого i -го компонента при температуре кипения системы, x_i , y_i – мольные доли i -го компонента в жидкой и паровой фазах.

Для вычисления давления паров чистого компонента при температуре кипения смеси жидких компонентов предложены эмпирические уравнения, одними из которых являются:

$$\text{уравнение Антуана } \ln P_i^o = A - \frac{B}{C+T} \quad (2)$$

$$\text{и уравнение Риделя } \ln P_i^o = C_1 + C_2/T + C_3 \cdot T + C_4 \cdot \ln T, \quad (3)$$

где A , B , C , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 – эмпирические коэффициенты, $[T] = [\text{К}^0]$, размерность P_i^o в уравнении (2) – [мм рт.столба], а в уравнении (3) – [атм].

Для каждого i -го компонента смеси условие термодинамического равновесия задается выражением:

$$f_i^v = f_i^L, \quad (4)$$

где f – фугитивность; индекс v означает пар, индекс L – жидкость.

Фундаментальной задачей является установление связи этих фугитивностей с составами смесей, поскольку при разработке процессов химической технологии интересуются именно такими составами.

Фугитивность компонента в смеси зависит от температуры, давления и состава смеси. Для связи f_i^v с температурой, давлением и мольной долей удобно ввести коэффициент фугитивности

$$\Phi_i = \frac{f_i^v}{y_i P}, \quad (5)$$

который может быть рассчитан по диаграммам $P - v - T - y$, обычно описываемым уравнением состояния. Для смеси идеальных газов $\Phi_i = 1$.

Фугитивность компонента i в жидкой фазе связана с составом этой фазы, коэффициентом активности γ_i и фугитивностью компонента i в стандартном состоянии соотношением:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^v}{x_i f_i^0}, \quad (6)$$

где a_i – активность молекул компонента i .

Стандартная фугитивность f_i^0 – это фугитивность чистой жидкости i при общем давлении системы P и мольном содержании компонента i в жидкой фазе $x_i = 1$.

Классическая термодинамика не позволяет определить вид зависимости коэффициента активности от состава и температуры. Тем не менее, существует термодинамическое соотношение, дающее возможность коррелировать и обобщать ограниченные полученные экспериментальные данные, – это уравнение Гиббса–Дюгема, согласно которому коэффициенты активности компонентов не являются независимыми, а связаны между собой соотношением

$$\sum_{i=1}^M x_i \left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) можно использовать для предсказания значений коэффициента активности одного из компонентов бинарной смеси по значениям коэффициента активности другого компонента. Для этого необходимо предварительно проинтегрировать уравнение (7). Кроме того, уравнение Гиббса – Дюгема можно использовать для проверки термодинамической совместимости имеющихся опытных данных по коэффициентам активности.

С практической точки зрения уравнение Гиббса–Дюгема лучше всего может быть реализовано с помощью концепции избыточной энергии Гиббса, т.е. превышения наблюдаемого уровня энергии Гиббса для смеси по отношению к величине, характерной для идеального раствора при тех же значениях температуры, давления и состава. По определению, идеальный раствор – это такой раствор, для которого все $\gamma_i = 1$. Полная избыточная энергия Гиббса G^E для смеси из M компонентов определяется соотношением:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^M n_i \ln \gamma_i \quad (8)$$

где n_i – число молей компонента i .

Уравнение (8) определяет энергию Гиббса G^E как функцию от γ_i . Применяя теперь уравнение Гиббса–Дюгема, можно связать отдельные коэффициенты активности γ_i с величиной G^E :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}. \quad (9)$$

Мольная избыточная энергия Гиббса g^E связана с G^E простой зависимостью $g^E = G^E/n_T$, (10)

где n_T – общее число молей, равное $\sum_{i=1}^M n_i$.

Ключевой проблемой в расчете многокомпонентного фазового равновесия служит отыскание выражения для g^E , которое являлось бы хорошей аппроксимацией свойств смеси. Мольная избыточная энергия Гиббса g^E жидкой смеси зависит от состава смеси x_i и ее температуры T , и при наличии выражения для избыточной энергии Гиббса $g^E = g^E(X_i, T)$ окончательные выражения для коэффициентов активности могут быть легко получены с помощью уравнения (8).

Для расчёта парожидкостного равновесия довольно часто применяется уравнение Вильсона, который использовал выражения для термодинамических функций в растворах полимеров для описания обычных растворов, однако вместо средних объемных долей ввёл «локальные» объемные доли компонентов:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^M x_i \ln \xi_i, \quad (11)$$

где ξ_i – «локальная» объемная доля компонента i относительно центральной молекулы того же типа.

Основная идея концепции локальных составов заключается в том, что при микроскопическом рассмотрении жидкую смесь не является однородной: состав в одной точке смеси может отличаться от состава в другой. Хотя в инженерных приложениях используется только средняя концентрация компонентов в смесях, для построения адекватного описания жидкой смеси необходимо оперировать локальными составами. Согласно концепции локальных составов, введенной Вильсоном, распределение молекул относительно центральной молекулы имеет вид:

$$\frac{x_j}{x_k} = \frac{x_j e^{-\frac{g_{ij}}{RT}}}{x_k e^{-\frac{g_{ik}}{RT}}}, \quad (12)$$

где x_j – «локальная» мольная доля молекул j вокруг молекулы i ; величины g_{ij} пропорциональны энергии взаимодействия молекул j и i .

С учетом введенных локальных концентраций локальные объемные доли ξ_i компонента i в уравнении (11) могут быть определены как

$$\xi_i = \frac{x_i \vartheta_i e^{-\frac{g_{ii}}{RT}}}{\sum_{j=1}^N x_j \vartheta_j e^{-\frac{g_{ij}}{RT}}}, \quad (13)$$

где ϑ_i – мольный объем компонента i .

Подстановка выражения (13) в (11) дает зависимость избыточной энергии Гиббса от состава и температуры смеси:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^M x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right). \quad (14)$$

Дифференцирование выражения (14) по составу смеси приводит к широко известному уравнению Вильсона:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{x_j \Delta \lambda_{ij}}{\sum_{l=1}^M x_l \Lambda_{il}}, \quad (15)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{\vartheta_j}{\vartheta_i} \exp \left(-\frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right), \quad (16)$$

где Λ_{ij} – параметры уравнения Вильсона, ϑ_i, ϑ_j – мольные объемы компонентов смеси, $\Delta g_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})$ – коэффициенты энергетического взаимодействия молекул компонентов i и j , которые в литературе часто обозначаются как $\Delta \lambda_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$.

Следует отметить, что уравнение Вильсона (15) хорошо описывает равновесие в гомогенных смесях незелектролитов.

В расчёто-практической части лабораторной работы поставлена задача определения состава пара и температуры кипения смеси «пластик – вода» по заданному составу жидкости и атмосферному давлению (760 мм рт. ст.).

Математическое описание включает систему уравнений равновесия:

$$y_i = \gamma_i(x_i, T) \frac{P_i^0(T)}{P} x_i, \quad i = 1, 2. \quad (17)$$

и стехиометрическое соотношение

$$\sum_{i=1}^2 y_i - 1 = \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P} - 1 = 0, \quad (18)$$

где P – общее давление, P_i^0 – давление паров чистого i -го компонента при конкретной температуре кипения смеси, рассчитываемое по эмпирическому уравнению (Антуана, Риделя или др.)

В уравнениях (17), (18) паровая фаза предполагается идеальной ($\Phi_i = 1$). Зависимость коэффициента активности в жидкой фазе γ_i от состава и температуры кипения смеси компонентов определяется одним из уравнений для коэффициентов активности (уравнения Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК).

Коэффициенты активности двух компонентов в бинарной смеси, полученные из общего уравнения Вильсона (15), рассчитываются по следующим уравнениям:

$$\gamma_1 = \exp \left\{ - \ln (x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right] \right\}, \quad (19)$$

$$\gamma_2 = \exp \left\{ - \ln (x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right] \right\}.$$

Схема алгоритма решения поставленной задачи

1. Задание давления кипения ($P = 1$ атм.), состава жидкой фазы (x_i), значений мольных объемов компонентов (ϑ_i), эмпирических коэффициентов уравнений Риделя, величин $\Delta \lambda_{ij}$, начального приближения температуры кипения $T_{\text{нач.}}$, числа газовой постоянной $R = 1,987$ кал / (моль·К⁰) и заданной точности расчёта ε . ($i, j = 1, 2$).
2. Задание стартового значения температуры кипения системы: $T = T_{\text{нач.}}$
3. Вычисление по уравнению Риделя (3) давлений P_i^0 паров чистых компонентов с использованием данных табл. 1.
4. Вычисление по уравнению (16) величин Λ_{ij} (см. табл. 1).

5. Расчёт по уравнениям (19) коэффициентов активностей компонентов y_i (см. табл. 1).
6. Вычисление по уравнению (17) концентраций компонентов в жидкой фазе y_i .
7. Проверка выполнения материального баланса ($\sum_i y_i = 1$) по условному оператору: $|\sum_i y_i - 1| \leq \varepsilon$. Если «нет», то переход к процедуре коррекции текущего значения температуры кипения смеси, использующей какой-либо выбранный метод поиска экстремума функции одной переменной, а затем переход с изменённой температурой T к пункту 3. Если условный оператор выдаёт «да», то расчёт заканчивается и производится выдача результатов решения задачи на печать.

Таблица 1

Справочные данные для ацетона (1) и воды (2)

Молекулярная масса	Мольный объем см ³ /моль	Температура кипения, °C	Коэффициенты уравнения Риделя				Коэффициенты $\Delta\lambda_{ij}$ ккал/моль
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
1 58,08	104,0	56,24	34,613	- 4,8734*10 ⁻³	- 3,2495*10 ⁻⁷	- 3,422	$\Delta\lambda_{12} = 180,31$
2 18,01	18,7	100	30,798	- 5,9666*10 ⁻³	1,0301*10 ⁻⁷	- 2,500	$\Delta\lambda_{21} = 1722,1$

Результаты экспериментальных исследований и расчётов парожидкостного равновесия в бинарной смеси компонентов «ацетон – вода» представляются в виде табл. 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов и расчётов

№ опыта		x ацетона, моль. доли	T кип., °C	y ацетона, моль. доли
1	Данные опыта			
	Результаты расчёта	***		
2	Данные опыта			
	Результаты расчёта	***		

Библиографический список

1. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.
2. Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
3. Уэйлс С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2. – М.: Мир, 1989. – 360 с.

3. Расчётно-практическая работа № 3

Расчёт парожидкостного равновесия в тройной смеси «ацетон – этанол – вода»

Цель работы: расчёт парожидкостного равновесия в тройной смеси компонентов с использованием уравнений Вильсона и NRTL.

Многие природные и синтетические жидкие смеси представляют собой многокомпонентные физико-химические системы. Особенно это характерно для нефтехимической промышленности, важной задачей которой является ректификационное разделение нефтяных смесей с использованием современных методов проектных расчётов и созданием сложных технологических систем.

Для решения проектной задачи разделения многокомпонентной смеси необходимо исследовать термодинамику и фазовое равновесие этих сложных систем, разрабатывать алгоритмы расчёта процессов многокомпонентной ректификации, включающие важные блоки (модули) моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем.

Основные аспекты математического описания и компьютерного расчёта парожидкостного равновесия, использования для этих целей уравнения Вильсона рассмотрены в предыдущей работе № 2.

Для трёхкомпонентной системы уравнение Вильсона записывается в виде:

$$\ln y_i = 1 - \ln(\sum_{j=1}^3 x_j \Lambda_{ji}) - \sum_{l=1}^3 \frac{x_l \Lambda_{li}}{\sum_{j=1}^3 x_j \Lambda_{ji}}, \quad (1)$$

где

$$\Lambda_{ij} = \frac{\vartheta_j}{\vartheta_i} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right), \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Параметры уравнения Вильсона $\Delta\lambda_{ij}$ и Λ_{ij} лучше представить в матричном виде:

$$\|\boldsymbol{\lambda}\| = \begin{vmatrix} 0 & \Delta\lambda_{12} & \Delta\lambda_{13} \\ \Delta\lambda_{21} & 0 & \Delta\lambda_{23} \\ \Delta\lambda_{31} & \Delta\lambda_{32} & 0 \end{vmatrix}, \quad (3)$$

$$\|\boldsymbol{\Lambda}\| = \begin{vmatrix} 1 & \Lambda_{12} & \Lambda_{13} \\ \Lambda_{21} & 1 & \Lambda_{23} \\ \Lambda_{31} & \Lambda_{32} & 1 \end{vmatrix}, \quad (4)$$

а коэффициенты активности $\Delta\lambda_{ij}$ легко получить путём раскрытия их зависимостей в уравнении (1) от x_i , x_j и Λ_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$.

Для расчёта давлений чистых компонентов при температуре кипения смеси предлагается эмпирическое уравнение Риделя:

$$P_i^0 = \exp(C_1 + C_2/T + C_3 \cdot T + C_4 \cdot \ln T), \quad (5)$$

а связь между концентрациями трёх компонентов в идеальной паровой и неидеальной жидккой фазами описывается уравнением:

$$y_i = \gamma_i(x_i, T) \frac{P_i^0(T)}{P} x_i. \quad (6)$$

Задача, предлагаемая для расчёта парожидкостного равновесия в системе «ацетон – этанол – вода», и алгоритм её решения аналогичны тем, которые рассматривались в предыдущей лабораторной работе № 2.

Требуется, используя предоставленные преподавателем значения концентраций трёх компонентов смеси в жидкой фазе (x_i) учитывая нормальное атмосферное давление ($P = 1$ атм.) её кипения, определить состав паровой фазы и температуру кипения смеси.

Исходные справочные данные, необходимые для решения задачи приведены в таблице.

Таблица

Справочные данные для ацетона (1), этанола (2) и воды (3)

Молекулярная масса	Мольный объём см ³ /моль	Температура кипения, °C	Коэффициенты уравнения Риделя				Коэффициенты $\Delta\lambda_{ij}$ кал/моль
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
1 58,08	104,0	56,24	34,613	$-4,8734 \cdot 10^3$	$-3,2495 \cdot 10^{-7}$	-3,422 (12) - 226,9 (13) 180,31	
2 46,07	49,6	78,37	50,709	$-6,7846 \cdot 10^3$	$1,0423 \cdot 10^{-7}$	-5,360 (21) 704,87 (23) 99,76	
3 18,01	18,7	100	30,798	$-5,9666 \cdot 10^3$	$1,0301 \cdot 10^{-7}$	-2,500 (31) 1722,1 (32) 1074,66	

Во второй задаче необходимо выполнить аналогичный расчёт парожидкостного равновесия в системе «ацетон – этанол – вода» в случае применения для расчёта уравнения NRTL, описывающего жидкостные системы с неоднородной (клластерной) структурой смешивания молекул разных компонентов.

Рассмотрим основные аспекты представления неоднородной структуры смешивания разных молекул при помощи неоднородной двухжидкостной модели (NRRL).

Основываясь на теории свободного объема, предполагается существование в растворе двух сортов ячеек, соответствующих молекулам 1-го и 2-го типа бинарной смеси (рис. 1).

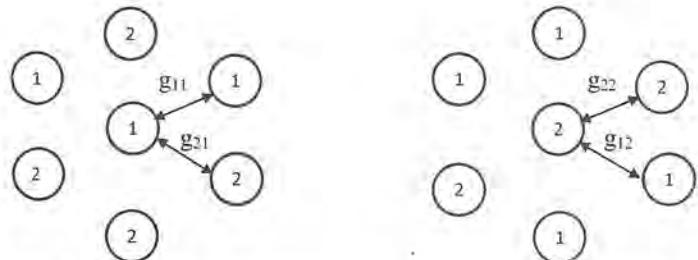


Рис. 1. Модельное представление двух сортов ячеек в бинарном растворе

Избыточная свободная энергия Гиббса такого «двуихжидкостного раствора» является суммой свободной энергии, переносимой молекулами 1-го типа из чистой жидкости в ячейки 1-го сорта, и энергии, переносимой молекулами 2-го типа, т.е.

$$G^E = x_1(G_1 - G_{11}) + x_2(G_2 - G_{22}), \quad (7)$$

где G_i – свободная энергия Гиббса молекул i -го типа в растворе, а G_{ii} – свободная энергия Гиббса молекул i -го типа в чистой жидкости.

В двухжидкостную модель введена концепция локальных составов x_{ij} , предложенную Вильсоном, модифицировав исходное соотношение для локальных составов с помощью введения третьего параметра α_{ij} , характеризующего неоднородность смешения:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}{x_1+x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}, \quad (8)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}{x_1+x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}. \quad (9)$$

Для ячеек, содержащих молекулы i -го типа, избыточная энергия Гиббса равна сумме всех избыточных энергий Гиббса для парных взаимодействий, испытываемых центральной молекулой i -го типа:

$$g^{(i)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}. \quad (10)$$

Для чистой жидкости, состоящей из молекул i -го типа, имеем

$$g^{(i)} = g_{ii}, \quad (11)$$

и аналогичное равенство для ячеек 2-го сорта.

Мольная избыточная энергия Гиббса для бинарного раствора g^E составит:

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{11}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{22}^{(2)}). \quad (12)$$

Подставляя выражения (7), (8) в уравнение (9), получим

$$g^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}). \quad (13)$$

Связь коэффициентов активности молекул компонентов в жидкой фазе γ_i с величиной энергии Гиббса G^E учитывается по уравнению:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i}. \quad (14)$$

Дифференцирование уравнения (13) в соответствии с уравнением (14) дает искомые выражения для коэффициентов активности. В общем случае M -компонентной смеси получаем

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^M x_i \frac{\sum_{j=1}^M \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^M G_{ki} x_k}, \quad (15)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^M \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^M G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^M \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^M G_{kj} x_k} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{j=1}^M \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^M G_{kj} x_k} \right), \quad (16)$$

где $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT = \Delta g_{ij}/RT$, (17)

α_{ji} – параметр уравнения $NRTL$, характеризующий степень (неоднородность) смешения молекул компонентов j и i . ($\alpha \leq 1$).

Для расчёта парожидкостного равновесия в трёхкомпонентной системе надо выразить коэффициенты активности компонентов смеси в жидкой фазе γ_i путём раскрытия из уравнения (16) их зависимостей от концентраций компонентов в жидкой фазе x_i , параметров τ_{ij} и α_{ji} .

Матрицы параметров энергетического взаимодействия молекул трёх компонентов применительно к модели $NRTL$ имеют вид:

$$\|g\| = \begin{vmatrix} 0 & \Delta g_{12} & \Delta g_{13} \\ \Delta g_{21} & 0 & \Delta g_{23} \\ \Delta g_{31} & \Delta g_{32} & 0 \end{vmatrix}, \quad \|\tau\| = \begin{vmatrix} 0 & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & 0 & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & 0 \end{vmatrix}. \quad (18)$$

Для учёта неоднородности (кластерности) смешения молекул ацетона, этанола и воды принимается величина параметра $\alpha_{ji} = 0,45$, учитывая то, что для смесей воды с полярными самоассоциирующими жидкостями $\alpha = 0,4 \div 0,5$.

Схема алгоритма расчёта этой задачи подобна схемам, которые были применены при решении предыдущих задач.

Концентрационный состав ацетона, этанола и воды в жидкой фазе предлагается студентам преподавателем, а необходимые справочные данные приведены в таблице.

Библиографический список

- Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
- Машинный расчёт парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей/ Дж. М. Праузниц, К.А. Эккерт, Р.В. Орай, Дж.П. О'Конелл – М.: Химия, 1971. – 217 с.

4. Расчёто-практическая работа № 4

Расчёт процесса абсорбции хлора из его смеси с воздухом водным раствором едкого натрия в насадочной колонне

Абсорбция – массообменный процесс поглощения газа жидкостью, в которой газ в той или иной степени растворим. Математическое описание этого процесса должно учитывать фазовое равновесие в системе «газ – жидкость», кинетику массопередачи и структуру потоков фаз в аппарате. Если в процессе поглощения жидкостью компонента газовой смеси протекает химическая реакция (процесс хемосорбции), то наблюдается большое влияние этого химизма на физическое равновесие между фазами и на кинетику массопередачи. Важное значение при реализации процессов абсорбции имеют конструктивные особенности их оформления и гидродинамические условия их проведения.

На рис.1 показан фотоснимок установки в лаборатории кафедры кибернетики ХТП РХТУ им. Д.И. Менделеева, в левой части которой расположена насадочная абсорбционная колонна, предназначенная для исследования гидродинамики в системе «воздух – вода».



Рис. 1. Насадочная абсорбционная колонна (слева)

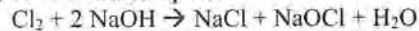
Цель работы: расчёт высоты слоя насадки в колонном аппарате, в котором водным раствором щёлочи (NaOH) производится хемосорбционная очистка газового потока воздуха от содержащегося в нём хлора, необходимой для достижения требуемой нормами охраны окружающей среды (ООС) предельно допустимой концентрации хлора в воздухе.

Исходные данные для расчёта, предоставляемые преподавателем студентам: объёмная скорость газового потока воздуха с хлором на входе в колонну (G_{rr} , $\text{м}^3/\text{ч}$), концентрация хлора во входном газовом потоке (C_x^0 , объёмные %), требуемая нормами ООС предельно допустимая концентрация хлора в газовом потоке (C_x^k , объёмные %), нормальные условия проведения процесса хемосорбции ($t = 17^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм.}$), диаметр аппарата (D_A , м), сведения о кинетике процесса хемосорбции хлора раствором щёлочи, модель структуры потоков в аппарате.

Предполагается, что массовая скорость потока жидкой фазы (водного раствора NaOH), брошающего слой насадки в колонне, достаточна для обеспечения рабочего режима процесса хемосорбции.

Для решения первого задания задачи примем структуру потоков фаз соответствующей модели идеального вытеснения.

Известно, что процесс хемосорбции хлора водными растворами щёлочей зависит от сопротивления газовой фазы, а парциальное давление хлора на поверхности раздела фаз равно нулю, так как хлор мгновенно вступает в реакцию в жидкой фазе:



Экспериментальные исследования хемосорбции хлора водными растворами щёлочей выявили следующую зависимость объёмного коэффициента массопередачи:

$$K_{GF} \cdot a = \alpha \left(\frac{G_r}{S_s} \right)^\beta, \quad (1)$$

где K_{GF} – поверхностный коэффициент массопередачи, $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч}}$,

a – удельная поверхность контакта фаз, фактически равная поверхности насадки на единицу объёма насадочного слоя, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $\alpha \approx 0,5$, $\beta \approx 0,8$ – эмпирические коэффициенты; G_r – массовая скорость газовой смеси, $\text{кг}/\text{ч}$; $S_s = \frac{\pi}{4} D_A^2$ – площадь поперечного сечения абсорбера, м^2 .

Так как парциальное давление хлора P_x в газовой смеси изменяется по высоте колонны пропорционально изменению концентрации хлора от C_x^0 до C_x^k , то коэффициент массопередачи также уменьшается пропорционально отношению $\frac{P}{\Delta P_B}$:

$$K_{GF} \cdot a = 0,5 \frac{P}{\Delta P_B} \left(\frac{G_r}{S_s} \right)^{0,8}, \quad (2)$$

где ΔP_B – средняя логарифмическая разность давлений воздуха в газовой смеси и на поверхности раздела фаз, которое равно также P , т.е. 1 атм.

$$\text{Тогда } \Delta P_B = \frac{1 - P_B}{\ln \frac{1}{P_B}} = \frac{P_X}{\ln \frac{1}{1 - P_X}} = \frac{y}{\ln \frac{1}{1-y}}, \quad (3)$$

где $y = \frac{P_X}{P} = p_X$, так как $P = 1 \text{ атм.}$, а y меняется по высоте слоя насадки пропорционально изменению C_x от $C_x^0 / 100$ до $C_x^k / 100$.

$$\text{Таким образом, } K_{GF} \cdot a = 0,5 \frac{\ln \frac{1}{1-y}}{y} \left(\frac{G_r}{S_s} \right)^{0,8}. \quad (4)$$

Очевидно, что мольная скорость потока воздуха по высоте колонны постоянна и равна:

$$G_{BM} = \frac{100 - C_x^0}{100} \cdot G_{rr} \cdot \frac{273}{22,4 \cdot (273+17)} \approx 4,20 \cdot 10^{-4} \cdot (100 - C_x^0) G_{rr}. \quad (5)$$

Мольная скорость потока хлора зависит от парциального давления хлора и уменьшается по высоте колонны пропорционально отношению $\frac{P_x}{P_B}$:

$$G_{XM} = G_{BM} \frac{y}{1-y}, \quad (6)$$

Массовая скорость газовой смеси также зависит от y :

$$G_{rr} = G_X + G_B = G_{BM} M_X + G_{BM} M_B = \left[M_X \cdot \frac{y}{1-y} + M_B \right] G_{BM}, \quad (7)$$

где $M_X = 71 \text{ кг/кмоль}$, $M_B \approx 29 \text{ кг/кмоль}$.

Таким образом, уравнение материального баланса процесса хемосорбции хлора в колонном абсорбере для статического режима его работы с учётом модели идеального движения газового потока имеет вид:

$$\frac{dG_{XM}}{dz} = - K_{GF} \cdot a \cdot S_s (y - y_F) = - K_{GF} \cdot a \cdot S_s \cdot y, \quad (8)$$

так как $y_F = 0$ (парциальное давление хлора на поверхности раздела фаз).

С учётом вышеприведённых уравнений (2,4,6) можно записать:

$$G_{RM} \frac{d\left(\frac{y}{1-y}\right)}{dZ} = -0,5 \cdot S_A \cdot \ln\left(\frac{1}{1-y}\right) \frac{1}{y} \left(\frac{G_F}{S_A}\right)^{0.8} \cdot y. \quad (9)$$

Или в окончательном виде:

$$\frac{dy}{dZ} = -\frac{0.5 \cdot S_A}{G_{RM}} (1-y)^2 \ln\left(\frac{1}{1-y}\right) \left[\frac{71 \cdot y + 29}{S_A} \cdot G_{RM} \right]^{0.8}. \quad (10)$$

Для решения уравнения (10) надо использовать высокоточные методы численного интегрирования дифференциальных уравнений (методы Рунге-Кутты 4-го порядка, Адамса, Рунге-Кутты-Мерсона).

Необходимо построить график изменения объёмной концентрации хлора по высоте слоя насадки в колонне Н.

Второе задание задачи формулируется следующим образом: для вычисленного в результате решения первой задачи значения высоты слоя насадки определить концентрацию хлора на выходе абсорбционной колонны, структура потоков в которой интерпретируется N - ячеичной моделью.

Математическое описание статики процесса хемосорбции для ячеичной структуры рабочего объёма колонны представляется системой N нелинейных алгебраических уравнений. Для n - ой ячейки уравнение материального баланса имеет вид:

$$G_{RM} \left(\frac{y_n}{1-y_n} - \frac{y_{n-1}}{1-y_{n-1}} \right) + S_A \frac{H}{N} \cdot 0,5 \ln\left(\frac{1}{1-y_n}\right) \cdot \left[\frac{(M_X \cdot \frac{y_n}{1-y_n} + M_B) \cdot G_{RM}}{S_A} \right]^{0.8} = 0, \quad (11)$$

где $n = 1, 2, \dots, N$.

Для решения системы N нелинейных алгебраических уравнений предлагается использовать метод Ньютона-Рафсона. На графике надо показать профиль изменения концентрации хлора по высоте Н слоя насадки в абсорбционной колонне.

В отчёте должны быть сформулированы выводы по работе.

Библиографический список

- Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
- Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
- Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с. (С. 94 – 97, 134 – 141).

5. Расчётно-практическая работа № 5.

Расчёт процесса жидкостной экстракции в интенсивном гидродинамическом режиме работы колонного аппарата

Цель работы: освоение методики расчёта требуемого диаметра экстрактора, обеспечивающего интенсивный гидродинамический режим реализации процесса массообмена, и математическое моделирование процесса экстракции в колонном аппарате для заданной системы.

Теоретическая часть

В процессах экстракции гидродинамическая обстановка в аппарате должна обеспечивать интенсивную передачу целевого вещества из фазы рафината в фазу экстрагента. Это удается достичь при наибольших допустимых значениях объёмного содержания дисперсной фазы, так называемой удерживающей способности экстрактора по дисперсной фазе (h_g). Однако возрастание h_g в единице объёма двухфазной системы приводит к снижению скорости движения капель, а в случае режима противоточного движения фаз может произойти унос капель сплошной фазой (явление "захлёбывания" колонного аппарата). В таком состоянии двухфазной системы не происходит разделение смеси, поэтому необходим расчёт гидродинамического режима работы противоточного экстрактора, а конкретно, объёмного содержания дисперсной фазы, несколько меньшего значения h_g в точке захлёбывания.

При фиксированном энергетическом уровне воздействия на структуру потоков в аппарате (перемешивание, интенсивность пульсаций) и заданных объёмных нагрузках по дисперсной фазе (G) и сплошной фазе (L) векторы средних скоростей потоков фаз, движущихся противотоком, связаны между собой соотношением:

$$U_0 (1 - h_g)^n = \frac{G}{h_g F_{ce}} + \frac{L}{(1-h_g) F_{ce}}, \quad (1)$$

где U_0 – характеристическая скорость движения единичной капли; $(1 - h_g)^n$ – множитель, учитывающий влияние стеснённого режима движения капель на скорость их перемещения в объёме сплошной фазы; n – коэффициент, учитывающий конструктивные особенности тарелок (или насадки) колонны по отношению к эффекту стеснённого движения; F_{ce} – свободное сечение экстракционной колонны.

Характеристическая скорость движения единичной капли жидкости в колонном экстракторе можно определить по уравнению Адамара-Рыбчинского:

$$U_0 = \frac{2 |\rho_c - \rho_d| \cdot g \cdot R^2}{3 \mu_c} \cdot \frac{(\mu_c + \mu_d)}{(2\mu_c + 3\mu_d)}, \quad (2)$$

где ρ_c, ρ_d — плотности сплошной и дисперсной фаз, соответственно, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$;
 μ_c, μ_d — динамические вязкости сплошной и дисперсной фаз, $\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$;
 R — средний радиус капель дисперсной фазы, м; g — ускорение свободного падения, $9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$.

Для определения U_0 используется также формула Кли и Трейбола, учитывающая величину межфазного натяжения в системе с большими каплями дисперсной фазы.

Средний размер капель дисперсной фазы определяется для данной системы несмешивающихся жидкостей либо экспериментально, либо с использованием эмпирических уравнений

Уравнение (1) отражает тот факт, что скорость движения капель относительно сплошной фазы складывается из скоростей движения этих капель и самой сплошной фазы по отношению к стенке колонны. Это уравнение можно представить в виде;

$$K = \frac{G}{U_0 F_{cv}} = \frac{(1-h_g)^n h_g}{1 + \frac{\varphi h_g}{(1-h_g)}}, \quad (3)$$

где $\varphi = L/G$ — коэффициент соотношения объёмных нагрузок по сплошной и дисперсной фазам, а значение показателя n для пульсационных экстракционных колонн ≈ 1 .

Таким образом, для заданного значения φ можно построить зависимость безразмерного комплекса K от объёмной доли дисперсной фазы в единице объёма системы, т.е. от удерживающей способности h_g . Точка захлёбывания соответствует максимуму на кривой зависимости безразмерного комплекса K от h_g , а рабочая область расположена слева от границы захлёбывания. При этом оптимальный режим работы колонного экстрактора приблизительно соответствует условию $K \approx K_{\max}$.

Полученное значение комплекса K при заданных нагрузках по фазам позволяет рассчитать необходимый диаметр экстракционной колонны D .

Итак, для заданного требуемого значения производительности G по дисперсной фазе при фиксированном коэффициенте φ надо найти величину $K = 0,8 K_{\max}$ и, следовательно, h_g .

Задание интенсивности пульсационного режима работы колонны предопределяет для выбранного типа колонного аппарата величину характеристической скорости движения капель дисперсной фазы U_0 , которая определяется экспериментально для данной двухфазной системы. Тогда в соответствии с определением безразмерного комплекса K имеем:

$$F_{cv} = \frac{G}{K U_0}, \quad (4)$$

$$D = 2 \left(\frac{F_{cv}}{\varepsilon \pi} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где ε — доля свободного сечения экстракционной колонны.

Рассмотрим конкретный случай процесса экстракции в системе «жидкость — жидкость», когда сплошная фаза — рафинат (L), а дисперсная — экстрагент (G). В соответствии с общим уравнением массопередачи количество вещества M , переходящего из одной фазы в другую в единицу времени при установившемся режиме пропорционально поверхности контакта F и средней движущей силе, выраженной в концентрациях рафината (C^L) или экстрагента (C^G):

$$M = k_L \cdot F \cdot (\Delta C^L) \text{ или } M = k_G \cdot F \cdot (\Delta C^G). \quad (6)$$

В уравнениях (5) коэффициенты массопередачи равны:

$$k_L = \left[\frac{1}{\beta_G} + \frac{m}{\beta_L} \right]^{-1}, \quad k_G = \left[\frac{1}{\beta_L} + \frac{1}{m \beta_G} \right]^{-1}, \quad (7)$$

где β_G, β_L — коэффициенты массоотдачи в дисперсной и сплошной фазах, соответственно; m — коэффициент распределения экстрагируемого вещества между фазами, равный тангенсу угла наклона равновесной зависимости $C_L^* = m C_G^*$.

Массоперенос между каплями дисперсии и потоком сплошной фазы происходит через сферические поверхности. Гидродинамические обстановки внутри капель и в сплошной фазе различны, поэтому массоперенос в пределах каждой из фаз не может быть описан одними

и теми же уравнениями. Так как форма и размеры капель при дроблении дисперсной фазы отличаются, то соотношение между молекулярным и конвективным переносом в них может существенно меняться. Для малых капель преобладающим видом массопереноса является молекулярная диффузия, поэтому лимитирующим сопротивлением процессу переноса массы вещества будет диффузионное сопротивление внутри мелкой капли и тогда можно принять, что $k_G \approx \beta_g$.

Для капель малого размера (при числах Рейнольдса $Re < 200$) при определении β_g используется уравнение:

$$Nu_g = 0,65 (Pe_g)^{0,5} \cdot \left(1 + \frac{\mu_g}{\mu_L}\right)^{-0,5}, \quad (8)$$

$$\text{а при } Re > 200: Nu_g = 0,32 \cdot Re^{0,6} \cdot (Pr_g)^{0,5} \cdot \left(1 + \frac{\mu_g}{\mu_L}\right)^{-0,5}, \quad (9)$$

где $Nu_g = \beta_g \cdot d / D_g$; $Pe_g = u_{\text{омн}} \cdot d / D_g$; $Pr_g = \nu_g / D_g$ – диффузионные критерии Нуссельта, Пекле и Прандтля для дисперсной фазы экстрагента, соответственно; d – диаметр капли; $u_{\text{омн}}$ – относительная скорость дисперсной фазы; μ_g и μ_L – динамические вязкости дисперсной и сплошной фаз, соответственно; ν_g – кинематическая вязкость фазы экстрагента; D_g – коэффициент молекулярной диффузии в дисперсной фазе.

Для расчёта коэффициентов массоотдачи в сплошной фазе рафината при отсутствии циркуляции в капле рекомендуется уравнение;

$$Nu_L = 2 + 0,76 Re^{0,5} \cdot (Pr_L)^{0,33}, \quad (9)$$

где $Nu_L = \beta_L \cdot d / D_L$; $Pr_L = \nu_L / D_L$ – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля для сплошной фазы; ν_L – кинематическая вязкость сплошной фазы; D_L – коэффициент молекулярной диффузии экстрагируемого вещества в сплошной фазе рафината.

Для описания структуры потоков в противоточном экстракторе предлагается ячеичная модель с обратными потоками по обеим фазам, характеризуемая вполне реальными допущениями:

1. фазы экстракта и рафината взаимно нерастворимы;
2. величина объемного коэффициента массопередачи постоянна по высоте колонны;
3. объемные скорости экстракта и рафината в противоточном режиме их движения постоянны по высоте колонны;
4. объемы ячеек идеального смешения одинаковы по высоте колонны;
5. обратное перемешивание в пределах каждой фазы выражается постоянными коэффициентами обратного перемешивания;

6. концентрация каждой фазы постоянна в пределах каждой ячейки идеального смешения;
7. в процессе массопередачи между фазами рафината и экстрагента предполагается линейность межфазного равновесия в рабочем диапазоне изменения концентраций извлекаемого компонента, то есть постоянство коэффициента распределения $m = C^L / C^G$;
8. начало отсчета высоты колонны ведётся со стороны входа экстрагента.

С учётом принятых 8-и допущений уравнения математического описания статического режима работы колонного экстрактора непрерывного действия имеют вид:

для 1-ой ячейки:

$$(L + l) C_2^L - L C_{\text{вых}}^L - l C_1^L - V_1 K_{OL}^V (C_1^L - m C_1^G) = 0,$$

$$(G + g) C_1^G - G C_{\text{вых}}^G - g C_2^G - V_1 K_{OL}^V (C_1^L - m C_1^G) = 0,$$

.....

для i -ой ячейки:

$$(L + l) C_{i+1}^L - (L + 2l) C_i^L - V_i K_{OL}^V (C_i^L - m C_i^G) = 0, \quad (11)$$

$$(G + 2g) C_i^G - (G + g) C_{i-1}^G - g C_{i-1}^G - V_i K_{OL}^V (C_i^L - m C_i^G) = 0,$$

.....

для N -ой ячейки:

$$L C_{\text{вых}}^L + l C_{N-1}^L - (L + l) C_N^L - V_N K_{OL}^V (C_N^L - m C_N^G) = 0,$$

$$(G + g) C_N^G - (G + g) C_{N-1}^G - V_N K_{OL}^V (C_N^L - m C_N^G) = 0,$$

где: V_i – объём i -ой ячейки; L, G – объёмные скорости потоков фаз рафината и экстрагента, соответственно, C_i^L, C_i^G – концентрации извлекаемого компонента в фазах; l, g – объёмные скорости обратных потоков фаз; K_{OL}^V – объёмный коэффициент массопередачи между фазами; $(C_i^L - m C_i^G)$ – движущая сила процесса массопередачи; $i = 1, 2, \dots, N$.

Система уравнений математического описания статики процесса экстракции в колонном (N -ячеичном) аппарате непрерывного действия (11) – система линейных алгебраических

уравнений, для решения которых можно использовать известный метод Гаусса.

Исходные данные для выполнения работы

- Противоточный колонный экстрактор рабочего объёма V , в котором структура потоков рафината L и экстрагента G представляется N -ячеичной моделью с равными обратными потоками, доля которых по отношению к основным потокам составляет f . Доля свободного сечения колонны — ε .
- Объёмные расходы поступающего сверху потока рафината L и двигающегося снизу вверх потока экстрагента G .
- Состав экстракционной системы: жидкая сплошная фаза рафината, во входном потоке L которого содержится $C_{\text{вх}}^L$ извлекаемого экстрагентом вещества; жидкая дисперсная фаза потока экстрагента G , средний диаметр капель которой равен \bar{d} , а $C_{\text{вх}}^G = 0$.
- Значения плотностей, вязкостей и коэффициентов молекулярной диффузии жидкостей данной экстракционной системы студент определяет как справочные данные.

Порядок выполнения работы

1. Для заданной экстракционной системы, соотношения нагрузок $\varphi = L / G$ по фазам построить зависимость безразмерного комплекса K от величины удерживающей способности h_g .
2. Определить значения $K_{\text{зах}}$ и h_g , соответствующие точке максимума на полученным графике указанной зависимости.
3. Вычислить квазиоптимальное значение $K = 0,8 K_{\text{зах}}$.
4. Для заданного размера капель дисперсной фазы \bar{d} , используя справочные данные о величинах плотности и вязкости жидкостей системы, найти характеристическую скорость движения единичной капли U_0 , применив уравнение Адамара-Рыбчинского (2).
5. Для заданной величины объёмного расхода дисперсной фазы G по уравнению (3) определить требуемое свободное сечение аппарата $F_{\text{ср}}$.
6. Для заданной величины доли свободного сечения ε по формуле (4) вычислить требуемый диаметр экстрактора D .
7. Определить значения критериев Рейнольдса, Прандтля и Пекле, указанных в уравнениях (8) – (10).

8. Вычислить значения критерия Нуссельта для дисперсной и сплошной фаз системы.
9. По значениям критерия Нуссельта рассчитать коэффициенты массоотдачи в дисперсной и сплошной фазах системы.
10. Используя справочные данные о растворимости жидкостей в многокомпонентных системах определить среднее значение коэффициента распределения экстрагируемого компонента между фазами системы $m = C_L^*/C_G^*$, где C_L^* и C_G^* – равновесные концентрации.
11. Вычислить средние значения коэффициентов массопередачи в фазах системы k_L и k_G , используя уравнения (7).
12. Составить уравнения математического описания статики процесса экстракции данной двухфазной системы в колонном аппарате, структура потоков в котором интерпретируется предлагаемой ячеичной моделью с обратными потоками фаз.
13. Используя исходные данные работы и вычисленные значения коэффициента распределения m и коэффициента массопередачи k_L , алгоритм метода Гаусса решения системы линейных алгебраических уравнений, провести компьютерное моделирование статического режима процесса экстракции.
14. Подготовить отчёт по работе с результатами расчётов, указанных в пунктах 1 – 11, и полученные графики изменения концентраций экстрагируемого компонента по высоте колонны.

Библиографический список

1. Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
2. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.
3. Комиссаров Ю.А., Глебов М.Б., Гордеев Л.С., Лучихин Е.В. Лабораторный практикум и методики расчётов массообменных процессов в системе автоматизированного эксперимента. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1994. – 151 с.
4. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т.2. Тройные, многокомпонентные системы. Кн.2. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1963. – 1122 с.

6. Лабораторная работа № 6.

Исследование эффективности разделения смеси «этанол – вода» в тарельчатой ректификационной колонне

Цель работы: определить усреднённую эффективность работы колпачковых тарелок в ректификационной колонне (КПД по Мэрфри).

Понятие эффективности массообменного процесса разделения жидких смесей связано с тем обстоятельством, насколько в реальной системе «пар – жидкость» достигается равновесное состояние. С этой целью при расчётах процессов ректификации часто вводится особый показатель этой эффективности – коэффициент полезного действия по Мэрфри, характеризующий отдельную тарелку или колонну в целом.

Экспериментальная часть работы выполняется на установке, фотография которой показана на рис. 1.

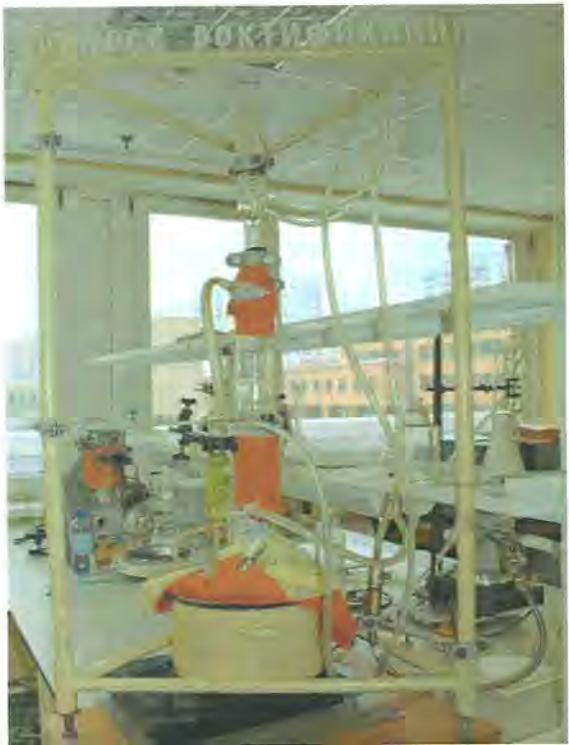


Рис. 1 Лабораторная установка по исследованию эффективности разделения смеси «этанол – вода» в тарельчатой ректификационной колонне

На рис. 2 изображена принципиальная схема этой установки.

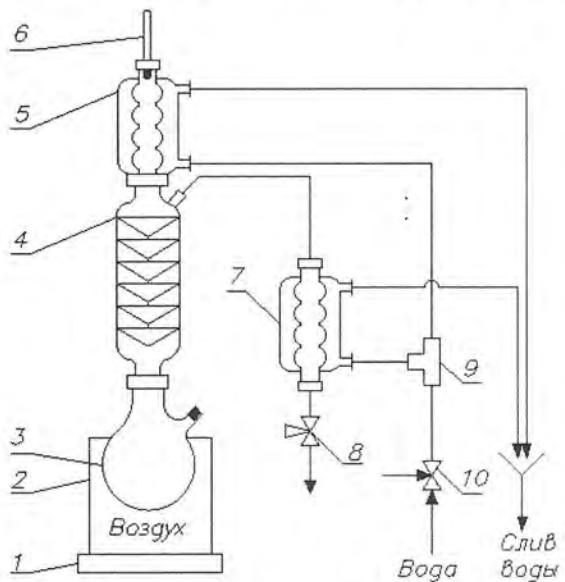


Рис. 2. Принципиальная схема установки с ректификационной тарельчатой колонной:

- 1 – электроплитка; 2 – нагревательная ёмкость;
3 – куб; 4 – колонна с 5-ю колпачковыми тарелками; 5 – дефлектиор;
6 – термометр; 7 – холодильник; 8 – вентиль двухходовой; 9 – тройник;
10 – вентиль регулировочный

Порядок выполнения экспериментальной части работы

1. Включить подачу потока охлаждающей воды в дефлектиор и холодильник.
2. Включить электроплитку и ручку регулирования установить на цифре 4.
3. Дождаться начала кипения системы и установления статики режима полного орошения колонны (требуемое время – 45 – 60 мин.).
4. Через 10 – 13 минут отобрать с помощью пипетки пробу смеси из куба и пробу сконденсированного в холодильнике пара с верха колонны (пробы отбирать только в присутствии преподавателя).
5. По окончании экспериментальной работы на установке надо выключить электропитание, закрыть подачу охлаждающей воды и поставить в известность преподавателя о завершении эксперимента.

6. На рефрактометре определить показатели преломления света отобранными пробами жидкостей, которые имеют составы смеси в кубе и дистилляте.
7. Используя калибровочный график зависимости массовой доли этанола в смеси от показателя преломления света этой смесью, вычислить мольные доли этанола в кубе и дистилляте, значения которых используются при расчётной части работы.

В работе рассматривается процесс ректификации в тарельчатом колонном аппарате периодического действия. Процесс ректификации начинается с организации рабочего режима полного орошения, при котором не происходит отбор дистиллята и кубового остатка, а весь поток горячей жидкости после дистиллятора (горячее орошение) возвращается на верхнюю тарелку колонны. В этом режиме **флегмовое число (коэффициент орошения) R** , равное отношению массового потока горячей жидкости L , поступающей из дефлегматора на верхнюю тарелку колонны, к массовому потоку отбора дистиллята D , равно бесконечности.

$$R = L / D \quad (1)$$

Флегмовое число R – параметр работы ректификационной колонны, характеризующий эффективность процесса разделения, который наряду с числом **теоретических тарелок N** является важнейшим параметром, определяющим качество разделения. При увеличении R необходимое количество тарелок N уменьшается и, наоборот.

Для стационарного режима полного орошения уравнение материального баланса для n -ой тарелки имеет вид: $x_{n+1} = y_n$ (2), а рабочая линия ($0 - 1$) на диаграмме равновесия $y - x$ проходит по диагонали (рис. 1).

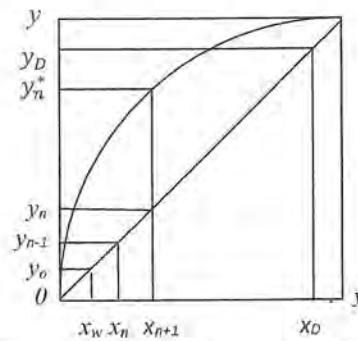


Рис. 3. Диаграмма равновесия «пар (y) – жидкость (x)» для бинарной системы

Обозначим: $x_l = y_o = x_w$ – концентрация легколетучего компонента в полном кипятильнике (кубе), y_n^* – равновесная концентрация пара этого компонента на выходе с n -ой тарелки, $x_D = y_D$ – концентрация компонента в полном конденсаторе (дистилляторе).

Для статического режима полного орошения по высоте ректификационной колонны устанавливаются постоянные во времени концентрационные профили изменения концентраций компонентов, определяемые механизмом межфазного равновесия, кинетикой массопередачи, термокинетикой процесса и структурой потоков в колонне.

Для характеристики степени достижения парожидкостного равновесия на тарелках колоны используется понятие эффективности тарелки или коэффициент полезного действия тарелки по Мэрфри, который также зависит от гидродинамики в массообменном пространстве.

Величина КПД тарелки по Мэрфри определяется как

$$\eta_t = \frac{\bar{y}_n - y_{n-1}}{\bar{y}_n - y_n}, \quad (2)$$

где \bar{y}_n – средний состав пара, покидающий n -ую тарелку, y_n^* – равновесный состав пара по отношению к \bar{y}_n .

Для стационарного режима полного орошения работы периодической ректификационной N -тарельчатой колонны справедлива система алгебраических уравнений:

$$\bar{y}_n = y_{n-1} + \eta_t (y_n^* - y_{n-1}), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Рассмотрим схему алгоритма расчёта «от тарелки к тарелке» среднего к.п.д. тарельчатой колонны $\bar{\eta}_k$ для процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода», используя экспериментально полученные значения концентраций этанола x_w и y_D . Для вычисления давлений паров чистых компонентов используем эмпирическое уравнение Риделя, а для определения коэффициентов активностей компонентов в жидкой фазе – уравнение Вильсона. Параметры этих уравнений для воды и этанола приведены в табл. I работы № 3.

Схема алгоритма решения этой задачи (см. рис. 1):

1. ввод исходной информации: $x_{w1}, x_{w2}, y_{D1}, y_{D2}, P, T_w, N$ (коэффициенты и параметры уравнений Риделя и Вильсона для двух компонентов, значения которых приведены в табл. 3 лабораторной работы № 3), $\bar{\eta}_k^{(нач)}$, $\Delta \bar{\eta}_k$, ΔT , $\Delta \varepsilon$;
2. задание стартового значения КПД колонны: $\bar{\eta}_k = \bar{\eta}_k^{(нач)}$;
3. задание номера 1-ой тарелки снизу колонны: $n = 1$;
4. задание концентраций двух компонентов для 1-ой тарелки:
 $y_i(n-1) = x_{wi}, x_i(n) = x_{wi}, i = 1, 2$;

5. задание $T = T_w$;
6. расчёты при $i = j = k = 1, 2$ и n по уравнениям (7) – (10):
7. $p_i^0 = \exp(C_1 + C_2/T + C_3 \cdot T + C_4 \cdot \ln T)$;
8. $\Lambda_{ij} = \frac{\vartheta_j}{\vartheta_i} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{R_g T}\right)$;
9. $\ln \gamma_i = 1 - \ln\left[\sum_{j=1}^2 x_j(n) \cdot \Lambda_{ij}\right] - \sum_{k=1}^2 \frac{x_k(n) \cdot \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^2 x_j(n) \cdot \Lambda_{kj}}$;
10. $y_i(n) = y_i \cdot p_i^0 / p \cdot x_i(n)$;
11. проверка: $|\sum_1^2 y_i(n) - 1| \leq \Delta\varepsilon$, если «нет», то коррекция температуры, например ($T = T - \Delta T$), и переход к пункту 6; если «да», то переход к пункту 12;
12. запоминание при $i = 1, 2$: $Y_i^*(I) = y_i^*(I)$;
13. $y_i(n) = y_i(n-1) + \bar{\eta}_k \cdot (y_i^*(n-1) - y_i(n))$ при $i = 1, 2$;
14. проверка: $n < N$, если «да», то переход к пункту 15 (к следующей тарелке);
если «нет», то переход к оператору сравнения (к пункту 17);
15. $n = n + 1$;
16. присвоение $x_i(n) = y_i(n-1)$ при $i = 1, 2$ и переход к пункту 9;
17. проверка: $|y_1(N) - y_{D1}| \leq \Delta\varepsilon$, если «да», то переход к оператору «output» с выводом результатов (к пункту 23), если «нет», то изменение КПД колонны, возврат к 1-ой тарелке с начальными данными (переход к пункту 18);
18. $\bar{\eta}_k = \bar{\eta}_k + \Delta\bar{\eta}_k$;
19. присвоение начальных данных: $y_i(0) = x_i(I) = x_{Di}$ при $i = 1, 2$, $T = T_w$;
20. вычисление с новым $\bar{\eta}_k$: $y_i(1) = y_i(0) + \bar{\eta}_k \cdot (Y_i^*(I) - y_i(0))$ при $i = 1, 2$;
21. переход ко 2-ой тарелке: $n = 2$;
22. присвоение: $x_i(n) = y_i(n-1)$ при $i = 1, 2$ и переход к пункту 9;
23. output: вывод результатов расчёта ($\bar{\eta}_k$, $y_1(I, N)$, $x_1(I, N)$).

По результатам расчёта среднего КПД колонны и значений концентраций этанола на тарелках при этом $\bar{\eta}_k$ построить графики изменения концентраций y и x по высоте колонны.

Библиографический список

1. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 4. – М.: Юрайт, 2018. – 327 с.
2. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 608 с.

7. Расчётно-практическая работа № 7. Моделирование процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода» в тарельчатой колонне

Цель работы: расчет процесса разделения смеси «этанол – вода» в ректификационной тарельчатой колонне периодического действия для достижения отгонки заданной доли спирта из смеси при ранее определённом (в работе № 6) среднем коэффициенте полезного действия тарелок в колонне.

Фотография лабораторной установки по экспериментальному исследованию периодической ректификации изображена на рис. 1.



Рис. 1. Лабораторная установка периодической ректификации

Основными элементами лабораторной установки периодической ректификации, отмеченными на рис. 1, являются: нагревательная электроплитка (1); куб колонны, помещенный в греющую воздушную баню (2); две теплоизолированные царги (3) с 5-ю колпачковыми тарелками каждая; водяной конденсатор (4); термопара (5) и вторичный прибор показаний температуры (6) для измерения температуры верха колонны; отборник дистиллята (7).

Описание работы установки периодической ректификации

Работа установки начинается, естественно, с ее пуска. Для этого заливается заданное количество исходной смеси известного состава в куб колонны, включается охлаждение конденсатора и обогрев куба. При этом отбор верхнего продукта не производится. Через некоторое время жидкость в кубе закипает и пар начинает подниматься вверх по тарелкам, достигая конденсатора. Так как отбора верхнего продукта нет все сконденсированные пары в виде флегмы стекают вниз по колонне (режим полного орошения). В таком режиме колонна выдерживается до достижения установившегося состояния, что определяется по постоянству температуры верха колонны.

Далее начинается сам процесс периодической ректификации. В зависимости от поставленной задачи процесс можно вести либо с постоянным, либо с переменным флегмовым числом. В нашем случае мы будем рассматривать процесс периодической ректификации с постоянным флегмовым числом. Для этого клапан на линии отбора дистиллята открывается на заданную величину и производится отбор в сборник дистиллята. Процесс ведётся до момента времени, когда будет выполнено требование по окончанию процесса (в нашем случае – достижение отгонки в сборник дистиллята заданной доли спирта). Это время определяется в результате реализации компьютерного моделирования процесса периодической ректификации.

Математическое описание процесса периодической ректификации

До начала самого процесса периодической ректификации колонна выводится в пусковом режиме в стационарное состояние без отбора дистиллята (*режим полного орошения*, когда все сконденсированные пары возвращаются в колонну). Распределение концентраций по высоте колонны в режиме полного орошения является начальным условием для расчета процесса периодической ректификации. В связи с этим, математическое описание процесса периодической ректификации начинается с описания стационарного режима работы колонны с полным возвратом сконденсированных паров в колонну ($D = 0$).

Будем предполагать, что мольные потоки жидкости и пара не меняются по высоте колонны (V и L постоянны) и, следовательно, нет

необходимости привлекать уравнения теплового баланса. Для бинарной смеси «этанол – вода» концентрацию воды (например, x_2) будем выражать через концентрации низкокипящего этанола, т.е. $x_2 = 1 - x_1$. Тогда система уравнений описания такого процесса будет включать:

1. уравнения покомпонентного баланса для n -ой тарелки колонны (тарелки нумеруются в колонне снизу вверх):

$$L_{n+1} \cdot x_{n+1} - V_n \cdot y_n = 0, \quad n = 1, N, \quad (1)$$

где L_{n+1} – поток жидкости, стекающей с выше расположенной $(n+1)$ -ой тарелки; x_{n+1} – мольная доля этанола в жидкости на $(n+1)$ -ой тарелке; V_n – поток пара, поднимающийся с n -ой тарелки; y_n – мольная доля этанола в паре, поднимающемся с n -ой тарелки; N – число тарелок в колонне.

2. уравнения равновесия на n -ой тарелке колонны:

$$y_{n,i}^* = \gamma_i \cdot p_i^0 / p \cdot x_{n,i}, \quad i=1, 2; \quad n = 1, N, \quad (2)$$

где $y_{n,i}^*$ – мольная доля i -го компонента в равновесном паре, поднимающемся с n -ой тарелки; p_i^0 – давление паров чистого i -го компонента при температуре кипения равновесной системы, вычисляемое по уравнению Риделя; γ_i – коэффициент активности i -го компонента на n -ой тарелке; p – общее давление в системе.

3. уравнения, определяющие реальный состав пара через КПД по Мэрфри:

$$y_{n,i} = y_{n-1,i} + \bar{\eta}_k (y_{n,i}^* - y_{n-1,i}), \quad i=1, 2; \quad n = 1, N, \quad (3)$$

где $\bar{\eta}_k$ – среднее значение КПД по Мэрфри.

4. стехиометрические соотношения (ограничения на концентрации):

$$\sum_{i=1}^2 x_i = \sum_{i=1}^2 y_i = 1, \quad n = 1, N, \quad (4)$$

Замкнутая система уравнений (1) – (4) позволяет рассчитать профиль концентраций компонентов разделяемой смеси по высоте колонны в стационарном режиме полного орошения. Для этого целесообразно использовать метод расчета «от тарелки к тарелке», рассмотренный в работе № 5. Значение КПД тарелок по Мэрфри берётся из работы № 6.

Теперь рассмотрим *математическое описание нестационарного режима работы колонны с отбором дистиллята*.

Для динамического режима работы ректификационной колонны надо, естественно, учитывать не только математическое описание скоростей изменения концентраций компонентов смеси на тарелках колонны, которые определяются термодинамикой и гидродинамикой, но и модели описания работы куба и дефлегматора.

Предполагаются следующие, достаточно корректные допущения, необходимые для составления уравнений математического описания динамического режима работы периодической ректификационной колонны:

1. структура потоков жидкой фазы в колонне описывается ячеичной моделью, полагающей равенство удерживающих способностей тарелок g_T (количество жидкости на каждой из N тарелок);
2. паровая фаза характеризуется поршневым потоком движения и описывается моделью идеального вытеснения;
3. паровая фаза считается идеальной, а неидеальность жидкости учитывается моделью Вильсона;
4. куб представляет собой кипятильник полного испарения, т.е. составы жидкости и пара одинаковы, а загруженное количество жидкости в кубе (g_K) вначале уменьшилось в результате сосредоточения её части на тарелках ($N \cdot g_T$) и уменьшается с постоянной скоростью за счёт отбора дистиллята ($D \cdot t$);
5. дефлэгматор – полный конденсатор, т.е. дистиллят и флегма имеют тот же состав, что и конденсируемые пары;
6. для расчёта давлений чистых компонентов смеси «этанол – вода» используется эмпирическое уравнение Риделя, коэффициенты которого для воды и спирта приведены в табл. 3 работы № 3.

Схему материальных потоков для нестационарного режима работы периодической ректификационной колонны изобразим на рис. 2.

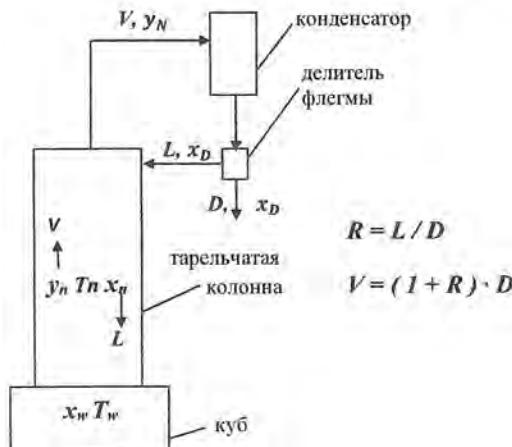


Рис. 2. Принципиальная схема материальных потоков в колонне

Таким образом, математическое описание динамики процесса разделения бинарной смеси «этанол – вода» в периодической ректификационной колонне включает следующие уравнения:

1. уравнения сохранения для каждого из компонентов смеси для куба колонны:

$$(g_K - N \cdot g_T - D \cdot t) \frac{dx_w}{dt} = L \cdot x_l - V \cdot y_w, \quad (5)$$

где g_K – количество жидкой смеси, загруженной в куб; g_T – количества жидкой смеси на каждой тарелке; D – количество дистиллята, отбираемого в единицу времени в сборник дистиллята; $(g_K - N \cdot g_T - D \cdot t)$ – количество жидкости в кубе колонны в данный момент времени t ; L и V – массовые скорости потоков жидкости с первой тарелки и пара из куба колонны; x_w и y_w – мольные доли компонента (этанола) в кубовой жидкости и в паре над кубом, соответственно; x_l – мольная доля этанола, поступающего в куб с первой тарелки; t – время ректификации.

2. уравнения покомпонентного баланса для тарелок колонны:

$$g_T \frac{dx_n}{dt} = L \cdot x_{n+1} + V \cdot y_{n-1} - L \cdot x_n - V \cdot y_n, \quad n = 1, N-1. \quad (6)$$

3. уравнение для покомпонентного состава верхней N -ой тарелки:

$$g_T \frac{dx_N}{dt} = V \cdot y_{N-1} + L \cdot x_0 - V \cdot y_N - L \cdot x_N. \quad (7)$$

4. уравнения покомпонентного баланса для конденсатора, который принимается полным, т.е. состав сконденсированной жидкости (и дистиллята) такой же, как и состав поступающего в конденсатор пара: $x_D = y_N$.

5. уравнения равновесия на тарелках колонны (уравнения (2)), в которых давления паров чистых компонентов при $T_{\text{кипения}}$ смеси p_i^0 вычисляются по уравнению Риделя:

$$p_i^0 = \exp(C_{1,i} + C_{2,i}/T + C_{3,i} \cdot T + C_{4,i} \cdot \ln T), \quad (9)$$

где C_1, C_2, C_3, C_4 – эмпирические коэффициенты (работа № 3, табл. 3).

6. уравнения, определяющие состав реального пара на тарелках колонны с учётом $\bar{\eta}_k$ (уравнения (3)).

7. уравнения Вильсона для определения коэффициентов активности компонентов на тарелках колонны:

$$\gamma_i = \exp(I - \ln(\sum_{j=1}^2 x_j \cdot A_{ij}) - \sum_{k=1}^2 \frac{x_k \cdot \Lambda_{kj}}{\sum_{j=1}^2 x_j \cdot \Lambda_{kj}} I), \quad (10)$$

$$\text{где } A_{ij} = \frac{\vartheta_j}{\vartheta_i} \exp\left(-\frac{\Delta \lambda_{ij}}{RT}\right), \quad i, j = 1, 2. \quad (11)$$

8. стехиометрические соотношения (4): $\sum_{i=1}^2 x_i = \sum_{i=1}^2 y_i = 1, n = 1, N$.

Для проведения расчёта процесса периодической ректификации смеси заданного состава необходимо проинтегрировать систему дифференциальных уравнений (5) – (7) с начальными условиями, соответствующими распределению концентраций по высоте колонны в режиме полного орошения, используя алгебраические уравнения математического описания процесса (2) – (4), (8) – (12).

Задание для выполнения работы № 6.

1. Ознакомление с лабораторной установкой периодической ректификации.
2. Получение от преподавателя исходных данных для расчёта процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода» в тарельчатой колонне:
 - количество исходной смеси (g_K , кмоль);
 - состав исходной смеси (x_1 , мол. доля этанола);
 - число тарелок в колонне (N);
 - значение флегмового числа (R);
 - мольная скорость отбора дистиллята (D , кмоль / час);
 - величина удерживающей способности тарелки (g_T , кмоль);
 - требуемая мольная доля отгонки этанола из исходной смеси в сборник дистиллята (k_1);
 - точность проведения расчёта (ε).
3. Методом расчета «от тарелки к тарелке» выполнить расчет профиля концентраций по высоте колонны для стационарного режима работы колонны с полным орошением.
4. Используя математическое описание нестационарного режима процесса периодической ректификации, численный метод интегрирования дифференциальных уравнений (предлагается метод Рунге-Кутты 4-го порядка) и заданную мольную долю отгонки этанола из исходной смеси, необходимо вычислить время проведения процесса ректификации, затрачиваемое для достижения этой требуемой доли отгонки этанола.
5. Составить отчёт по выполненной работе, включающий:
 - алгоритмы расчётов колонны периодической ректификации в режиме полного орошения и в нестационарном режиме отбора дистиллята;
 - график профиля концентрации этилового спирта по высоте колонны в безотборном режиме;
 - графики изменения во времени концентраций спирта в кубе и в сборнике дистиллята в режиме работы колонны с отбором дистиллята;

- время проведения процесса с отбором дистиллята;
- конечное содержание спирта в кубе колонны и в сборнике дистиллята по достижению заданной доли отгонки спирта;
- выводы по проделанной работе.

Общая схема алгоритма расчёта процесса периодической ректификации смеси «этанол – вода» в тарельчатой колонне, когда надо найти время проведения процесса разделения для достижения требуемой степени отгонки этанола, содержит следующие основные этапы:

1. задание исходной информации : N , P , g_K – количество исходной смеси, x_{w1}^{nay} – содержание этанола в исходной смеси, g_T , R , D , $\bar{\eta}_k$, k_1 , x_1^{nay} (1, N) – начальные концентрации этанола на тарелках, вычисленные для режима полного орошения работы колонны при $\bar{\eta}_k$ (работа №6), коэффициенты и параметры уравнений Риделя и Вильсона для этанола и воды, Δt – шаг интегрирования , T – начальная температура , ΔT шаг итерации ε – точность решения для получения требуемой степени отгонки;
2. задание начальных условий для численного интегрирования ($N+1$) дифференциальных уравнений (5) – (7) : при $t = 0$ $x_{w1}(0) = x_{w1}^{nay}$, $x_1(0; 1, N) = x_1^{nay} (1, N)$;
3. $t = \Delta t$;
4. процедура численного интегрирования по времени с использованием метода Рунге - Кутты 4-го порядка системы ($N + 1$) дифференциальных уравнений с обращением после выполнения каждого шага интегрирования по времени к условному оператору (пункт 5), при выполнении которого фиксируется время, необходимое для достижения требуемой степени отгонки этанола;
5. проверка $|g_1^{nay} - g_1^{act}| \leq \varepsilon$: если «нет», то переход к пункту 6 и продолжение интегрирования, если «да», то переход к пункту 7; где $g_1^{nay} = x_{w1}(t) \cdot (g_K - g_T \cdot N - D \cdot t)$; $g_1^{act} = (I - k_1) \cdot x_{w1}^{nay} \cdot g_K$;
6. $t = t + \Delta t$ и переход к пункту 4;
7. вывод результатов расчёта t_{kon} , g_1^{nay} , $x_1(1,N)$, $y_1(1,N)$.

Библиографический список

1. Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
2. Александров А.И. Ректификационные и абсорбционные установки. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
3. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с. (С. 94 – 97).

8. Лабораторная работа № 8.

Определение кинетических параметров математической модели процесса массовой кристаллизации сульфата калия из его водного раствора

Цель работы: экспериментальное исследование процесса массовой кристаллизации сульфата калия из его водного раствора и определение значений кинетических параметров механизмов зародышеобразования и роста кристаллов.

Массовая кристаллизация – процесс выделения твёрдой фазы в виде кристаллов из растворов и расплавов, который представляет собой сложную физико-химическую систему, имеющую ярко выраженную детерминировано-стохастическую природу. Особо значимым блоком в структуре математического описания процессов кристаллизации является блок модельных представлений кинетических механизмов образования зародышей, роста кристаллов и формирования важной функции распределения кристаллов по размерам (объёмам). В этой связи большое значение имеют проблемы установления величин параметров моделей и их идентификации.

Фотоснимок лабораторной установки по исследованию процессов массовой кристаллизации в водных растворах солей металлов показан на рис. 1.



Рис. 1. Лабораторная установка по исследованию процессов массовой кристаллизации из водных растворов солей металлов

На рис. 2 изображена принципиальная схема лабораторной установки, фотография которой показана на рис. 1

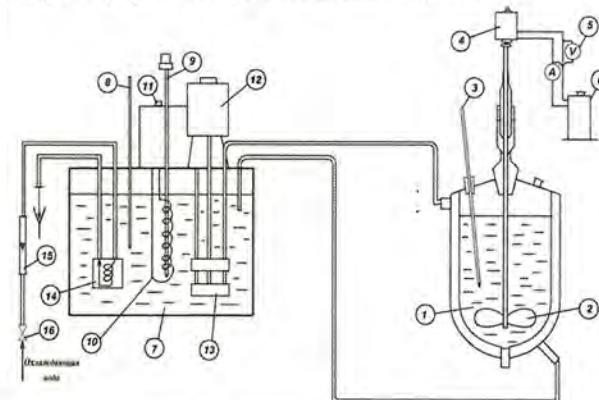


Рис. 2. Принципиальная схема установки по исследованию процессов массовой кристаллизации из растворов солей:

1 – кристаллизатор; 2 – мешалка; 3 – термометр; 4 – электродвигатель; 5 – вольтметр; 6 – реостат; 7 – терmostат; 8 – термометр; 9 – контактный термометр; 10 – термоэлемент; 11 – регулятор скорости нагрева термоэлемента; 12 – электродвигатель; 13 – насос; 14 – ячейка; 15 – ротаметр; 16 – вентиль регулирующий

Описание работы лабораторной установки

Кристаллизация сернокислого калия из его водного раствора проводится в стеклянном аппарате (1) с мешалкой (2), число оборотов которой регулируется реостатом (6) по показаниям вольтметра (5). Вода в терmostате (7) нагревается термоэлементом (10). Температура в терmostате измеряется термометром (8), температура в кристаллизаторе с мешалкой – термометром (3). Контактный термометр (9) предназначен для задания и поддержки терmostатирования. Приводом мешалки кристаллизатора служит электродвигатель (4), а работа насоса (13) осуществляется при помощи электродвигателя (12). Объёмный расход охлаждающей воды, поступающей в терmostат, устанавливается при помощи ротаметра (15) регулирующим вентилем (16).

При выполнении экспериментальной части работы используются следующие приборы и вспомогательные предметы лабораторного оборудования: электронные весы, сушильный шкаф, электронный секундомер, мерный цилиндр на 500 мл, ступа с пестиком, ёмкость с сухим K_2SO_4 квалификации «х.ч.», ёмкость для взвешиваемого K_2SO_4 , набор (6 штук) стеклянных бюксов для отбора проб из кристаллизатора, специальный пробоотборник с фильтром, чаша для слива суспензии из кристаллизатора по окончании эксперимента, ёмкость для сбора этой суспензии, две стеклянные воронки.

Экспериментальная часть работы

Динамика процесса кристаллизации в аппарате с мешалкой зависит от мощности диссипации механической энергии, создаваемой перемешивающим устройством, в объеме суспензии в кристаллизаторе. С этой целью в расчётной части работы будут использованы опытные данные, полученные в кандидатской диссертационной работе ныне профессором Э.М. Кольцовой, а именно, зависимости нулевого момента (M_0^V) плотности функции распределения кристаллов по размерам (числа кристаллов в единице объема суспензии в кристаллизаторе) от интенсивности перемешивания и температуры кристаллизации, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость концентрации кристаллов сульфата калия в единице объема суспензии от температуры и мощности перемешивания в периодическом кристаллизаторе

Режим 1		<i>Число оборотов мешалки, n = 450 $\frac{\text{об}}{\text{мин}}$</i>				
<i>t, °C</i>	42	37	32	28	26	
$M_0^V, \frac{1}{\text{см}^3}$	430	510	580	670	770	
Режим 2					<i>Число оборотов мешалки, n = 200 $\frac{\text{об}}{\text{мин}}$</i>	
<i>t, °C</i>	66	59	54	51	40	
$M_0^V, \frac{1}{\text{см}^3}$	132	203	320	440	560	

Порядок выполнения работы для заданного режима перемешивания

- Подготовить согласно инструкции лабораторную установку к проведению эксперимента.
- Приготовить в мерном цилиндре 400 мл дистиллированной воды.
- Взвесить на электронных весах 6 чистых сухих пронумерованных бюксов и записать значения их масс (m_0) в рабочую тетрадь.
- Взвесить на электронных весах чистую сухую ёмкость, а затем насыпать в неё 80 грамм кристаллического сульфата калия.
- Подключить к электросети двигатель (12) насоса терmostата и двигатель (4) мешалки кристаллизатора.
- Включить нагреватель (10) терmostата, установив ручку регулирования режима нагрева в максимальное положение Н4.
- Установить на контактном термометре заданную температуру терmostатирования.

- Залить из мерного цилиндра, используя стеклянную воронку, 320 – 350 мл дистиллированной воды в кристаллизатор.
- Засыпать с помощью второй сухой воронки навеску сульфата калия в кристаллизатор и смыть остатками воды из мерного цилиндра внутреннюю поверхность воронки.
- При помощи реостата (6) установить заданную мощность перемешивания (режим 1 или 2) по показаниям вольтметра (5): *режим 1* (450 об/мин) – 75 вольт, *режим 2* (200 об/мин) – 65 вольт.
- Насыщенный водный раствор K_2SO_4 в кристаллизаторе, следя за показаниями термометра (3), нагреть до 80 °C и выдержать 10 – 15 минут.
- Используя специальный пробоотборник, отобрать в бюкс № 1 первую пробу жидкости (около 5 мл) из кристаллизатора (для проверки исходной концентрации насыщенного раствора K_2SO_4).
- Бюкс № 1 с раствором взвесить на электронных весах, записать величину его массы $m_{бю}$ в рабочую тетрадь.
- Переключить ручку регулирования режима нагрева нагревателя (10) в положение Н0, тем самым прекратив нагревание воды в терmostате.
- Открыть регулирующий вентиль (16) подачи холодной воды в змеевик терmostата и установить этим вентилем заданный объёмный расход воды по показанию ротаметра (15). Включить в этот момент времени секундомер для регистрации динамики процесса кристаллизации сульфата калия.
- Через каждые 2-3 минуты до конца опыта надо записывать в рабочую тетрадь показания температуры t в кристаллизаторе термометром (3).
- Зафиксировать время начала помутнения раствора сульфата калия в объеме кристаллизатора.
- В зависимости от выбранного режима мощности перемешивания необходимо последовательно отбирать пробы суспензии из кристаллизатора, выполняя указания пунктов 12 и 13, в точках наблюдения температуры кристаллизации для установленного режима интенсивности перемешивания:

Номера бюксов	1	2	3	4	5	6
Режим 1	80°	42°	37°	32°	28°	26°
Режим 2	80°	66°	59°	54°	51°	40°

Выбор температур, при которых отбираются пробы, обусловлен необходимостью прямого соответствия с теми температурными режимами, при которых определялись нулевые

- начальные моменты M_0^V плотности функции распределения кристаллов K_2SO_4 по размерам (объёмам), представленные в табл. 1.
19. По окончании отбора последней шестой пробы необходимо при помощи регулирующего вентиля (16) прекратить подачу холодной воды в змеевик кристаллизатора.
20. Отключить электропитание двигателей насоса в термостате и мешалки в кристаллизаторе.
21. Слить суспензию из кристаллизатора в предназначенную для этой цели ёмкость.
22. Через 3–4 дня по согласованию с преподавателем или с зав. лабораторией кафедры кибернетики ХТП необходимо зайти в учебную лабораторию № 243-Б и взвесить на электронных весах боксы с высушенным сульфатом калия, записав в рабочую тетрадь их массы (m_{bc}).

Внешний вид группы кристаллов сернокислого калия представлен на фотографии (рис. 3), а на рис. 4 условно показаны два кристалла K_2SO_4 , которые имеют форму призмы с основанием равностороннего треугольника.



Рис. 3. Фотография кристаллов K_2SO_4



Рис. 4. Условное изображение двух кристаллов K_2SO_4
(a - сторона треугольника)

Обработка экспериментальных данных

Концентрации сульфата калия в шести отобранных пробах сплошной фазы легко вычислить по формуле:

$$C = \frac{m_{bc} - m_b}{m_{b\bar{c}} - m_{bc}}, \frac{\text{г } K_2SO_4}{\text{cm}^3 H_2O}, \quad (1)$$

где m_b – масса пустого бокса; $m_{b\bar{c}}$ – масса бокса с суспензией;

m_{bc} – масса бокса с сухими кристаллами сульфата калия,
(1 г $H_2O \cong 1 \text{ cm}^3 H_2O$).

Далее необходимо построить график зависимости концентрации K_2SO_4 в сплошной жидкой фазе от времени, т. е. использовать моменты времени, в которые брались пробы жидкости из кристаллизатора при заданных температурах режима интенсивности перемешивания.

График такой зависимости будет иметь типичный вид (рис. 5):

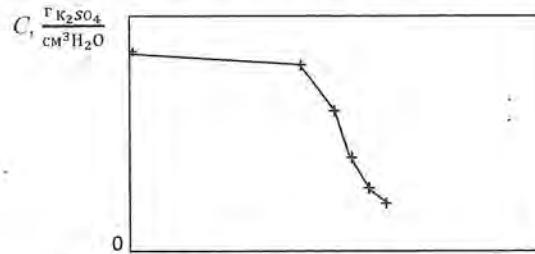


Рис. 5. Уменьшение концентрации раствора K_2SO_4 в процессе кристаллизации
+ – экспериментальные точки

Для расчёта параметров механизмов роста кристаллов необходимо аппроксимировать зависимость $C(t)$ и взять производные в экспериментальных точках $\frac{dC(t)}{dt}$.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, зависимости нулевого момента M_0^V плотности функции распределения кристаллов K_2SO_4 по размерам от температуры надо использовать для нахождения зависимости M_0^V от времени кристаллизации, т.е. от моментов времени взятия проб из кристаллизатора, соответствующих заданным температурным установлением режима интенсивности перемешивания.

Типичный график такой зависимости $M_0^V(t)$ показан на рис. 6:

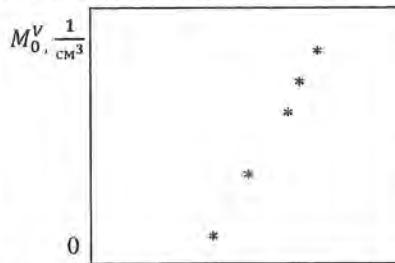


Рис. 6. Увеличение числа кристаллов сульфата калия в процессе кристаллизации

* – экспериментальные данные

Здесь тоже надо взять временные производные $\frac{dM_0^V(t)}{dt}$, которые будут использоваться при идентификации параметров механизмов кинетики зародышеобразования.

Наконец, для выполнения расчётов процессов кристаллизации необходимо знать о зависимости концентрации насыщенного раствора K_2SO_4 в воде (C_s) от температуры, которая представлена в табл. 2.

Таблица 2
Температурная зависимость растворимости K_2SO_4 в воде

$t, ^\circ C$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$C_s, \frac{g}{cm^3H_2O}$	0,074	0,092	0,111	0,123	0,148	0,166	0,182	0,197	0,214	0,224

Общетеоретическая часть работы

Процесс массовой кристаллизации начинается с образования первичных зародышей кристаллов в насыщенном растворе твёрдого вещества. Рассматриваются *три механизма зародышеобразования*.

Первый механизм характеризуется *гомогенным зародышеобразованием*, скорость которого зависит только от величины пересыщения, т.е.

$$I_1 = \frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_1 \Delta c^{n_1}, \quad (2)$$

где M_0^V – нулевой момент плотности функции распределения кристаллов по размерам (объёмам); $\Delta c = C - C_s$.

Второй механизм – это вторичное зародышеобразование, скорость которого зависит от числа столкновений кристаллов между собой:

$$I_2 = \frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_2 M_0^V n_2. \quad (3)$$

Третий механизм характеризуется появлением вторичных зародышей кристаллов, при котором скорость зависит от истирания кристаллов:

$$I_3 = \frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_3 E^{n_3} M_0^V, \quad (4)$$

где E – удельная мощность на перемешивание.

Процесс кристаллизации, в результате которого растворенное вещество оказывается выделившимся на поверхности растущего кристалла, обычно протекает в два этапа.

Первый этап – перенос растворенного вещества к поверхности кристалла – записывается в виде обычного уравнения массоотдачи:

$$\frac{dm}{dt} = \beta F_s (c - c_r), \quad (5)$$

где β – коэффициент массоотдачи; m – масса кристалла; F_s – поверхность кристалла; c, c_r – концентрация кристаллизующегося вещества в основной массе раствора и у поверхности кристалла.

Второй этап – встраивание молекул или ионов в кристаллическую решётку – описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = \beta_{kp} F_s (c_r - c^*)^n, \quad (6)$$

где β_{kp} – коэффициент кристаллизации, зависящий от температуры, c^* – равновесная концентрация раствора, n – показатель степени.

Из уравнений (5), (6) можно определить c_r , а затем, подставив c_r в уравнение (4), определить скорость роста кристалла. Если $n = 1$ (кинетика линейная), то: $\frac{dm}{dt} = \rho_{mb}^0 \eta = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_{kp}}} F_s (c_r - c^*), \quad (7)$

где ρ_{mb}^0 – плотность чистой кристаллической фазы; η – объемная скорость роста кристалла.

Если скорость процесса встраивания в кристаллическую решётку (уравнение (6)) значительно превышает скорость переноса вещества к поверхности кристалла, то лимитирующей процесс роста кристалла стадией является диффузия растворенного вещества к поверхности кристалла и процесс роста кристаллов может быть описан с помощью уравнения (5). Если процесс роста кристаллов лимитируется стадией встраивания в кристаллическую решётку, то он описывается уравнением (6). При этом величина n лежит в интервале от 1 до 2, а коэффициент кристаллизации β_{kp} определяется уравнением:

$$\beta_{kp} = \alpha V^b \exp(E/RT), \quad (8)$$

где V – размер (объём) кристалла; E – энергия активации роста кристалла; T – температура; a и b – эмпирические константы.

Рассмотрим более подробно два механизма скорости роста кристаллов.

Первый механизм характеризует рост кристаллов в диффузионной области за счёт диффузионного транспорта молекул или ионов к поверхностям кристаллов, а изменение массы кристалла во времени описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = \rho_{mb}^0 \eta = \beta F_s \Delta c, \quad (9)$$

где $\Delta c = (c - c^*)$ – пересыщение раствора, а коэффициент массоотдачи β в аппаратах с мешалками определяется по уравнению:

$$\beta = \left(\frac{ED^4}{v a_k^2} \right)^{1/6}, \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии; v – кинематическая вязкость; E – удельная мощность на перемешивание $E = k_d \rho_1 n_m^3 d_m^5$; n_m – число оборотов мешалки; d_m – диаметр мешалки; ρ_1 – плотность раствора; a_k – характеристический размер кристаллов; k_d – эмпирическая константа.

Учитывая уравнение (10), найдем скорость роста кристаллов η для диффузионного механизма:

$$\eta(V) = \frac{1}{\rho_{\text{me}}^0} \left\{ \frac{k \rho_1 n_M^3 d_M^5 D^4}{v a_k^2} \right\}^{1/6} F_s \Delta c, \quad (11)$$

где V – объем кристалла; ρ_{me}^0 – плотность чистой кристаллической фазы.

Рост кристаллов для второго механизма определяется скоростью встраивания ионов или молекул в кристаллическую решетку.

Скорость роста η в этом случае выражается уравнением:

$$\eta(V) = \frac{1}{\rho_{\text{me}}^0} \beta_{kp} F_s (c - c^*)^n, \quad (12)$$

где β_{kp} и n – параметры скорости роста кристаллов.

Подставив соотношения (11) и (12) в уравнение сохранения массы вещества в растворе в периодическом кристаллизаторе с мешалкой, имеющее вид: $\frac{dc}{dt} = -\phi \int_0^{V_M} \rho_{\text{me}}^0 p(V, t) \eta(V) dV$, (13)

для первого механизма скорости роста кристаллов получим:

$$\frac{dc}{dt} = -k_D \phi \left[\int_0^{V_M} p(V, t) \left(\frac{k \rho_1 n_M^3 d_M^5 D^4}{v a_k^2} \right)^{1/6} F_s dV \right] (c - c^*), \quad (14)$$

а для второго механизма:

$$\frac{dc}{dt} = -\beta_{kp} \phi \left[\int_0^{V_M} p(V, t) F_s dV \right] (c - c^*)^n. \quad (15)$$

В этих уравнениях: ϕ – отношение молекулярных масс безводной соли и её кристаллогидрата, V_M – максимальный объем кристаллов, $p(V, t)$ – плотность функции распределения кристаллов по размерам (объемам) V в момент времени t , k_D – параметр.

На рис. 7 показана типичная плотность функции распределения кристаллов по размерам (объемам), зафиксированная в момент времени t , ординаты которой характеризуют число кристаллов данного размера V , находящихся в единице объема жидкой фазы..

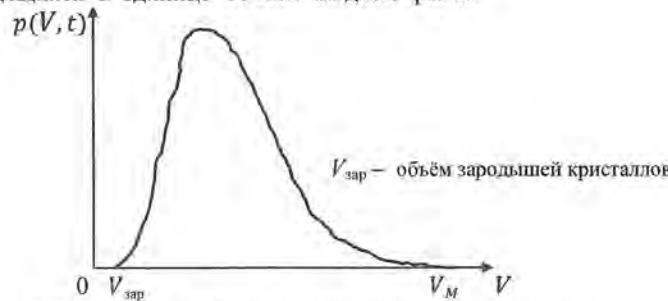


Рис. 7. Типичная кривая распределения кристаллов по размерам

Нулевой начальный момент $M_0^V = \int_{V_0}^{V_M} p(V, t) dV$ плотности функции распределения кристаллов по размерам характеризует общее число

кристаллов в единице объема жидкой фазы, первый нормированный начальный момент $p_n(V, t) = p(V, t) / M_0^V$ определяет средний размер кристаллов, а второй безразмерный центральный момент – дисперсию кривой распределения кристаллов по размерам.

Если пренебречь эффектами слипания (коалесценции) и дробления кристаллов, что происходит в реальной системе, то можно записать уравнение баланса популяции числа кристаллов дисперсной фазы:

$$\frac{\partial p(t, V)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial V} (p(t, V) \cdot \eta(V)) = 0 \quad (16)$$

и выражение скорости зародышеобразования :

$$I(t) = \frac{d M_0^V(t)}{dt} = p(t, V_{\text{зар}}) \cdot \eta(V_{\text{зар}}). \quad (17)$$

Расчетно-практическая часть работы

Запишем уравнения математического описания трёх механизмов образования зародышей кристаллов сульфата калия, которые были рассмотрены в теоретической части лабораторной работы (уравнения (2) – (4)): $\frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_1 \Delta c^{n_1}$, $\frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_2 M_0^V n_2$, $\frac{d M_0^V(t)}{dt} = k_3 E^{n_3} M_0^V$, где $E = k_d \rho_1 \cdot n_M^3 \cdot d_M^5$ – мощность, затрачиваемая на перемешивание; ρ_1 – плотность сплошной водной фазы; d_M – диаметр лопасти мешалки; n_M – число оборотов вращения мешалки; k_d – эмпирический коэффициент; k_1 , n_1 , k_2 , n_2 , k_3 , n_3 – параметры уравнений.

Для нахождения параметров уравнений (2) – (4) необходимо использовать экспериментальные данные зависимости нулевого момента плотности функции распределения кристаллов по размерам M_0^V для данной интенсивности перемешивания (табл. 1) от времени кристаллизации в точках отбора проб при заданных температурах режима перемешивания (см. рис. 6).

Для использования удобной и простой формы решения задачи идентификации параметров нелинейных дифференциальных уравнений (2) – (4) прологарифмируем эти уравнения и получим зависимости линейного вида :

$$\lg \frac{d M_0^V(t)}{dt} = \lg k_1 + n_1 \lg (C - C_s), \quad (18)$$

$$\lg \frac{d M_0^V(t)}{dt} = \lg k_2 + n_2 \lg M_0^V, \quad (19)$$

$$\lg \frac{d M_0^V(t)}{dt} = \lg k_3^* + n_3 \lg (\rho_1 \cdot n_M^3 \cdot d_M^5) + \lg M_0^V, \quad (20)$$

где искомый коэффициент k_3^* учитывает неизвестные k_d и k_3 .

В уравнениях (14), (20) размер диаметра лопасти мешалки известен $d_M = 4,2$ см, а число её оборотов в минуту определяется режимом интенсивности перемешивания.

Чтобы вычислить левые члены уравнений (18) – (20) применительно к пяти температурно-временным точкам значений $M_0^V(t)$, надо взять производные $\frac{dM_0^V(t)}{dt}$ в этих точках, используя простой графический способ или аналитический метод определения производной в точках аппроксимированной функции $M_0^V = f(t)$.

Для вычисления $\Delta C = (C - C_s)$ следует воспользоваться данными табл. 2 о зависимости концентрации насыщенного раствора сульфата калия от температуры, а уменьшение плотности водного раствора K_2SO_4 от концентрации соли надо учесть следующей формулой:

$$\rho_1 = \left(\frac{c}{\rho_{K_2SO_4}} + \frac{1-c}{\rho_{H_2O}} \right)^{-1}, \quad (21)$$

где $\rho_{H_2O} \approx 1$ г / см³, $\rho_{K_2SO_4} \approx 2,62$ г / см³.

Вычисление параметров уравнений (18) – (20) $k_l, n_l, k_2, n_2, k_3^+, n_3$ с использованием экспериментальных данных проводится методом наименьших квадратов, а дискриминация трёх механизмов кинетики зародышеобразования (V_{sep}) осуществляется по относительному среднеквадратичному критерию:

$$R_l = \sum_{i=1}^5 \left[\frac{U_i^T - U_i^3}{U_i^T} \right]^2, \quad (22)$$

где $U_i^T = \left(\frac{dM_0^V}{dt} \right)_i^T$ – производная от теоретической функции M_0^V в i -ой временной точке, а $U_i^3 = \left(\frac{dM_0^V}{dt} \right)_i^3$ – производная от экспериментальной функции M_0^V в i -ой временной точке,

Более подробно рассмотрим уравнения (14), (15) теоретической части работы, описывающие кинетику уменьшения концентрации раствора соли за счёт динамики роста кристаллов дисперской фазы для двух механизмов скорости их роста:

$$\frac{dc}{dt} = -k_D \phi \left[\int_0^{V_M} p(V, t) \left(\frac{\rho_1 n_M^3 d_M^5 D^4}{v a_k^2} \right)^{\frac{1}{6}} F_s dV \right] (c - c^*),$$

$$\frac{dc}{dt} = -\beta_{kp} \phi \left[\int_0^{V_M} p(V, t) F_s dV \right] (c - c^*)^n$$

Отметим специфические особенности массовой кристаллизации K_2SO_4 в аппарате с мешалкой. Сульфат калия не содержит молекул кристаллизационной воды, поэтому коэффициент $\phi = 1$. Кристаллы этой соли имеют форму призмы (рис. 4), основанием которой является

равносторонний треугольник, а его площадь равна $F_\Delta = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2$, где a – сторона равностороннего треугольника, средняя величина которой для кристаллов K_2SO_4 составляет $\bar{a} = 0,0113$ см.

Высота призмы кристалла сульфата калия намного больше ребра основания призмы, что свидетельствует о значительном преимуществе скорости диффузии ионов K^+ и SO_4^{2-} и встраивания их в определённые узлы кристаллической решётки со стороны двух оснований призмы кристалла. Тогда в уравнениях (14), (15) $F_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2$. А если в качестве характеристического размера кристалла в уравнении (14) a_k взять среднее ребро основания призмы равностороннего треугольника \bar{a} , т.е. $a_k = \bar{a}$, учесть величины $\frac{\sqrt{3}}{4}$ и $2(\frac{\sqrt{3}}{4})^{\frac{5}{6}}$ в искомых коэффициентах k_D , β_{kp} и заменить $\int_0^{M_0^V} p(V, t) dV = M_0^V$, то уравнения (14), (15) перепишутся в виде:

$$\frac{dc}{dt} = -k_D (\bar{a})^{\frac{5}{3}} \cdot M_0^V \cdot \left(\frac{\rho_1 n_M^3 d_M^5 D^4}{v} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot (c - c^*), \quad (23)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\beta_{kp} (\bar{a})^2 \cdot M_0^V \cdot (c - c^*)^n. \quad (24)$$

Для нахождения параметров уравнений (23), (24) необходимо использовать экспериментальные данные зависимости концентрации K_2SO_4 в водном растворе для заданного режима интенсивности перемешивания от времени кристаллизации в точках отбора проб при заданных температурах режима перемешивания (см. рис. 5).

Для использования удобной и простой формы решения задачи идентификации параметров дифференциальных уравнений (23), (24) прологарифмируем эти уравнения и получим зависимости линейного вида:

$$\lg \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \lg k_D + \lg \left[(\bar{a})^{\frac{5}{3}} \cdot \left(\frac{n_M^3 d_M^5 D^4}{v} \right)^{\frac{1}{6}} \right] + \lg \left((\rho_1)^{\frac{1}{6}} \cdot M_0^V \cdot (c - c^*) \right), \quad (25)$$

$$\lg \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \lg \beta_{kp} + 2 \lg \bar{a} + \lg M_0^V + n \cdot \lg (c - c^*), \quad (26)$$

где $\rho_1 = \left(\frac{c}{\rho_{K_2SO_4}} + \frac{1-c}{\rho_{H_2O}} \right)^{-1}$, $d_M = 4,2$ см, $n_M = 200$ или 450 об / мин,

а величины коэффициента диффузии ионов K^+ и SO_4^{2-} к поверхности растущих кристаллов и кинематической вязкости водной фазы меняются незначительно в процессе кристаллизации и составляют $D = 5,2 \cdot 10^{-4}$ см² / мин, $v = 5,51 \cdot 10^{-1}$ см² / мин.

Вычисление параметров k_D , β_{kp} , p уравнений (25, 26), используя экспериментальные данные, проводится методом наименьших квадратов, а дискриминация двух механизмов кинетики роста кристаллов осуществляется, как и в предыдущей задаче, по относительному среднеквадратичному критерию (уравнение 22):

$$R_I = \sum_{i=1}^5 \left[\frac{y_i^T - y_i^3}{y_i^T} \right]^2,$$

где $y_i^T = \left(\frac{dc}{dt} \right)_i^T$ – производная от теоретической функции $C(t)$ в i -ой временной точке, а $y_i^3 = \left(\frac{dc}{dt} \right)_i^3$ – производная от экспериментальной функции $C(t)$ в i -ой временной точке.

В отчёте о выполнении этой довольно ёмкой лабораторной работы каждый студент должен представить следующие экспериментальные и расчётные результаты:

- График экспериментальной зависимости концентрации K_2SO_4 в водном растворе от времени проведения процесса кристаллизации для данного режима интенсивности перемешивания.
- График зависимости концентрации кристаллов K_2SO_4 в единице объёма водной фазы от времени кристаллизации, полученный для значений M_0^V в табл. 1 данного режима перемешивания с учётом температурно-временных экспериментальных точек.
- Таблицу с идентифицированными параметрами кинетических механизмов зародышебразования и роста кристаллов сульфата калия в процессе кристаллизации его водного раствора с указанием размерностей этих параметров.
- Выводы по результатам проведенных расчётов по дискриминации кинетических моделей зародышебразования и роста кристаллов K_2SO_4 в исследуемом процессе массовой кристаллизации.

Библиографический список

- Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
- Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.
- Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: массовая кристаллизация. – М.: Юрайт, 2018. – 368 с.
- Лабораторный практикум и методики расчётов массообменных процессов в системе автоматизированного эксперимента / Ю.А. Комиссаров, М.Б.Глебов, Л.С. Гордеев, Е.В. , Лучихин – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1994. – 151 с.

9. Лабораторная работа № 9.

Исследование кинетики сушки бутадиен-стирольного каучука в аппарате фонтанирующего слоя

Цель работы: исследование кинетики процесса сушки частиц бутадиен-стирольного каучука в аппарате фонтанирующего слоя.

Сушка – процесс удаления влаги из твёрдых и пастообразных веществ. Это сложный тепло- и массообменный процесс, который характеризуется перемещением (диффузией) тепловой энергии и влаги внутри твёрдого вещества и переносом их с твёрдой поверхности в окружающую среду.

Особый интерес представляют процессы конвективной сушки твёрдых сыпучих веществ, на проведение которых большое влияние оказывает гидродинамика потоков в сушильном аппарате.

Многие процессы конвективной сушки реализуются в эффективном режиме псевдоожижения, когда тепло- и массообмен происходят между воздухом и фонтанирующим слоем твёрдых сыпучих частиц.

На рис.1 представлена фотография лабораторной установки по исследованию кинетики процесса сушки частиц сыпучих материалов в аппарате с организацией фонтанирующего слоя этих частиц.

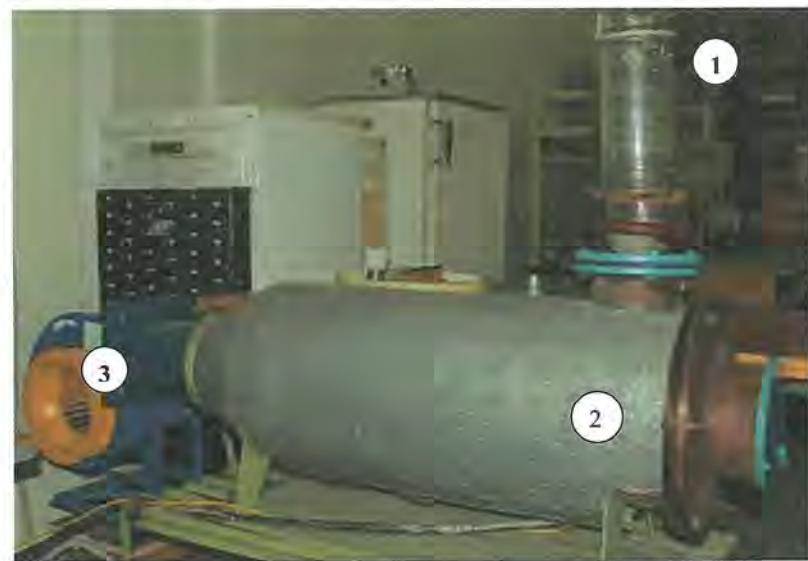


Рис. 1. Установка по исследованию процессов сушки сыпучих веществ, основными частями которой являются сушильная камера (1), калорифер (2) и вентилятор (3)

Экспериментальная часть работы выполняется на лабораторной установке (рис. 1), принципиальная схема которой изображена на рис. 2.

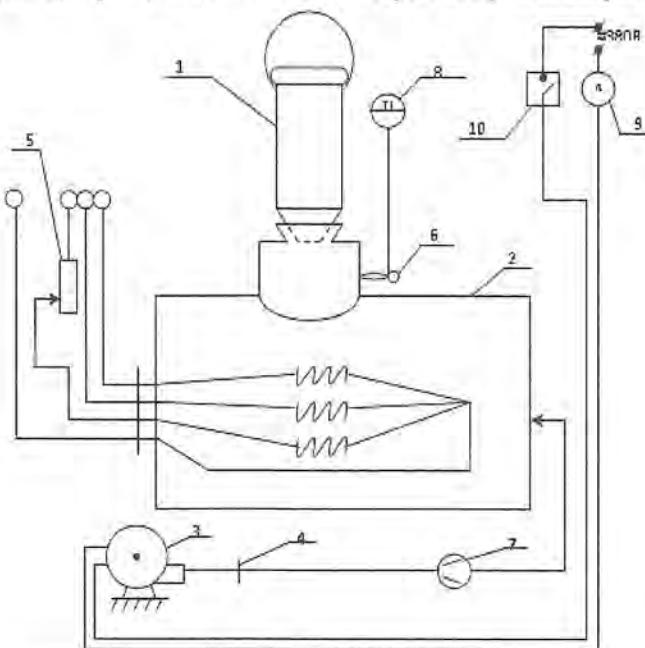


Рис. 2. Принципиальная схема установки по исследованию процессов сушки частиц сыпучих веществ:

- 1 – сушильная камера;
- 2 – калорифер;
- 3 – вентилятор;
- 4 – заслонка;
- 5 – реостат;
- 6 – термопара;
- 7 – диафрагма;
- 8 – милливольтметр;
- 9 – амперметр;
- 10 – рубильник

Описание работы установки

Частицы (гранулы) бутадиен-стирольного каучука загружаются в съёмную цилиндрическую камеру (1) с коническим дном. Псевдоожижение в этой сушильной камере осуществляется горячим воздухом из калорифера (2), нагнетаемым вентилятором ВВД-4 (3). Расход воздуха регулируется заслонкой (4) и замеряется диафрагмой (7), связанной с дифманометром. Температура воздуха на входе в камеру измеряется термопарой (6) и фиксируется милливольтметром (8).

Регулирование температуры воздушного потока осуществляется количеством включённых нагревательных элементов и реостатом (5).

Контроль за работой нагревательных элементов осуществляется с помощью амперметров на электрощите.

Измерение массы сушильной камеры с находящимся в ней высушиваемым каучуком производится на электронных весах.

Влажность и температура окружающего воздуха в лаборатории определяются психрометром и термометром.

Порядок выполнения работы

1. Влажные частицы каучука осушить с помощью воронки Бюхнера и водоструйного насоса до такого состояния, чтобы удалить лишнюю влагу и избежать слипания частиц.
2. На электронных весах взвесить массу сухой камеры с крышкой.
3. Загрузить в сушильную камеру частицы каучука, зафиксировать на ней крышку и взвесить на электронных весах, определив начальную массу камера с влажным каучуком.
4. Подготовить электронные весы, секундомер и рабочую тетрадь.
5. Включить рубильником на щите вентилятор для подачи воздуха в калорифер.
6. Включить электропитание обогревающих спиралей калорифера.
7. Измерить стеклянным термометром температуру горячего воздуха на выходе из горловины калорифера.
8. Установить конусным дном камеру с каучуком на горловину калорифера, включить секундомер и начать опыт по исследованию динамики сушки частиц каучука в режиме псевдоожижения. Через постоянные промежутки времени (30 секунд) необходимо быстро перемещать сушильную камеру на электронные весы, фиксировать её текущую массу и возвращать камеру назад на горловину калорифера для очередного интервала сушки каучука. Результаты взвешиваний камеры с каучуком (мас. G_i) записывать в рабочую тетрадь.
9. Закончить опыт, когда перестанет уменьшаться масса камеры с высушиваемым в ней каучуком.
10. Выключить электропитание обогревающих спиралей калорифера и только после этого отключить рубильником вентилятор.
11. По показаниям психрометра определить влажность окружающего воздуха.

Подготовить установку к проведению 2-го опыта по исследованию процесса сушки каучука и выполнить его при более высокой мощности обогрева калорифера, следя пунктам 1–11.

Результаты опытов надо обработать с целью получения графиков динамики изменения во времени влагосодержания в частицах каучука, а также зафиксировать средний размер частиц каучука R .

Полученные экспериментальные данные зависимости массы камеры с каучуком от времени его сушки ($G = f(t)$) пересчитываются в безразмерные величины влагосодержания каучука $u_i(t)$, соответствующие i -ым моментам времени взвешивания, с учётом масс пустой камеры, камеры с влажным каучуком до опыта и камеры с сухим остатком. На рис. 3 показан график зависимости $u = f(t)$.

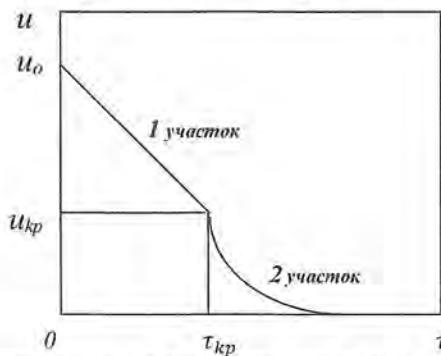


Рис. 3. Динамика изменения влагосодержания каучука в процессе его сушки

На рис. 3 видны два участка динамики уменьшения u_i : первый – с постоянной скоростью удаления влаги с поверхности частиц каучука, второй, нелинейный, который характеризует диффузионный механизм движения воды от центра частицы к её поверхности.

Расчёто-практическая часть работы

Процесс сушки вещества происходит тогда, когда парциальное давление пара влаги (воды) над поверхностью вещества P_M^n превышает его парциальное давление в воздухе или в другом газе P_B^n . В процессе сушки P_M^n уменьшается и приближается к пределу $P_M^n = P_B^n$, когда наступает динамическое равновесие, которому соответствует предельная равновесная влажность материала. Эта равновесная влажность зависит от P_B^n ($P_M^n = P_B^n$ при равновесии) или от относительной влажности воздуха $\varphi = P_B^n / P_B^{nac}$, где P_B^{nac} – давление насыщенного водяного пара при данной температуре, учёт которого необходим в расчётах процессов сушки.

В настоящее время существует несколько подходов к описанию механизма переноса влаги из материала в воздух: диффузионный, капиллярный и обобщенный, использующие или не использующие представления о движущемся внутри частицы фронте испарения.

Участок постоянной скорости сушки. При рассмотрении этого участка обычно принимают, что на поверхности частицы достигается состояние фазового равновесия, т.е. частица окружена пленкой влаги и воздух над ней находится в состоянии насыщения и имеет температуру «мокрого» термометра. Тогда скорость процесса сушки определяется состоянием окружающей среды и условиями сушки, а полный поток влаги записывается с учётом объемного коэффициента массоотдачи β :

$$J = \frac{du}{dt} = \beta (x_r - x) = \beta (x^* - x), \quad (1)$$

где x_r – влагосодержание воздуха на границе частицы, которое считается равновесным, т.е. $x_r = x^*$; x – влажность воздуха в объеме сплошной фазы, размерность x – единица массы воды / единица массы воздуха. Обе величины находятся по психрометрическим данным воздуха.

Из экспериментально определённых значений потока влаги ($\% \cdot \text{мин}^{-1}$) при различных температурах можно найти величину β , ($\text{кг воздуха} / (\text{кг воды} \cdot \text{мин})$), используя соотношение

$$\beta = \frac{J}{x^* - x}. \quad (2)$$

Парциальные давления насыщенных паров влаги P_i , P_i^* при разных температурах t , t^* находят из соответствующих таблиц, а мольные доли m и m^* – из соотношений:

$$m = \frac{P_i \varphi}{P}, \quad m^* = \frac{P_i^*}{P}, \quad (3)$$

где P – атмосферное давление, мм.рт.ст., φ – относительная влажность воздуха, определяемая по показаниям «сухого» ($t_{\text{сух}}$) и «мокрого» ($t_{\text{мокр}}$) термометров.

Тогда влагосодержания x^* и x находят по формулам:

$$x^* = \frac{M_a}{M_{\text{возд}}} \cdot \frac{m^*}{1-m^*}, \quad x = \frac{M_a}{M_{\text{возд}}} \cdot \frac{m}{1-m}, \quad (4)$$

где $M_a = 18$, $M_{\text{возд}} \approx 29$ – молекулярные массы влаги (воды) и воздуха.

Например, если температурный режим в аппарате $t = 70^\circ\text{C}$, а температура окружающего воздуха равна 17°C при влажности $\varphi = 70\%$, то: $x^* = \frac{18}{29} \cdot \frac{P_{17}^*/760}{1-P_{17}^*/760} = \frac{18}{29} \cdot \frac{233,7/760}{1-233,7/760} = 0,274 \frac{\text{кг воды}}{\text{кг воздуха}}$

$$x = \frac{18}{29} \cdot \frac{P_{17}^*/760}{1-P_{17}^*/760} = \frac{18}{29} \cdot \frac{14,53 \cdot 0,7/760}{1-14,53 \cdot 0,7/760} = 0,0084 \frac{\text{кг воды}}{\text{кг воздуха}}.$$

Критическое время t_{kp} , соответствующее завершению участка постоянной скорости сушки, составляет: $t_{kp} = (u_0 - u_{kp}) / J$.

Для расчёта параметра модели кинетики первого участка процесса сушки (1) т. е. коэффициента массоотдачи β , необходимо вычислить величину потока $J = \frac{du}{dt}$, используя экспериментальные данные u_i для этого участка и метод наименьших квадратов, и найти значение движущей силы процесса сушки с постоянной скоростью, определив влажности воздуха x и x^* .

Участок с падающей скоростью сушки характеризуется диффузией влаги из пор частицы каучука к её поверхности. Эта стадия процесса с падающей скоростью сушки начинается при достижении критического влагосодержания u_{kp} , когда на поверхности каждой частицы образуются сухие островки. Если считать, что на этом участке всё сопротивление массопереносу сосредоточено внутри материала и подводимая к поверхности влага моментально отводится в окружающий воздух, то механизм массопереноса в шаровидной частице каучука можно описать уравнением нестационарной диффузии в сферических координатах ρ :

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} = D_{\text{эфф}} \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial u}{\partial \rho} \right), \quad (5)$$

где u – значение влагосодержания в момент времени τ на расстоянии ρ от центра частицы; ε – пористость частицы радиуса R ; $D_{\text{эфф}}$ – обобщенный усредненный коэффициент диффузии. Принимается, что все поры в частице и влага в них распределены равномерно.

Начальные и граничные условия:

$$u = u_{kp} \text{ при } \tau = \tau_{kp}, 0 < \rho < R, \quad (6)$$

$$u = 0 \text{ при } \tau > \tau_{kp}, \rho = R. \quad (7)$$

$$\frac{du}{d\rho} = 0 \text{ при } \tau > \tau_{kp}, \rho = 0. \quad (8)$$

Дифференциальное уравнение в частных производных (5) с граничными условиями (7), (8), начальным условием (6) и представлением среднего влагосодержание в объёме сферической частицы каучука \bar{u} в виде $\bar{u} = \frac{1}{V} \iiint_V u dV$, аналитически решённое методом Фурье, приводит к следующему выражению:

$$\bar{u}(\tau - \tau_{kp}) = u_{kp} \cdot \exp \left(-\frac{D \pi^2 (\tau - \tau_{kp})}{R^2} \right), \quad (9)$$

где R – средний радиус частиц каучука (1,5 – 3 мм), D – коэффициент диффузии – искомый параметр модели второго участка сушки каучука.

Таким образом, в уравнениях математического описания кинетики двух стадий процесса сушки частиц каучука (1) и (9) есть два параметра – коэффициент массоотдачи от водяных плёнок на

поверхностях частиц каучука к горячему воздуху β и коэффициент диффузии воды в этих частицах D .

Методика идентификации этих параметров на основании опытных данных достаточно проста.

Необходимо проинтегрировать уравнение (1), получив выражение $u(\tau) = u_0 + \beta(x^* - x)$, и определить коэффициент этого линейного алгебраического уравнения, используя экспериментальные данные u_i на первом участке сушки и процедуру метода наименьших квадратов.

Для идентификации D надо прологарифмировать уравнение (9), получив линейное уравнение $\ln \bar{u}(\tau - \tau_{kp}) = \ln u_{kp} - \frac{D \pi^2}{R^2} (\tau - \tau_{kp})$, и по аналогии с предыдущим расчётом определить коэффициент диффузии.

Идентифицированные для заданного температурного режима процесса сушки частиц каучука параметры β и D , можно использовать для простого расчёта среднего времени пребывания частиц каучука в объёме сушильного аппарата непрерывного действия с эффективным псевдоожижением, при котором достигается требуемая степень высушивания каучука.

В этом случае среднее влагосодержание частиц каучука на выходе сушилки непрерывного действия определяется не только кинетикой массоотдачи, но и гидродинамикой в объёме аппарата. Эта интегральная зависимость имеет вид:

$$\bar{u}_{\text{вых}} = \int_0^{\tau_{kp}} u_1(\tau, t) \cdot C(\tau) d\tau + \int_{\tau_{kp}}^{\infty} u_2(\tau, t) \cdot C(\tau) d\tau$$

где $C(\tau)$ – функция плотности распределения частиц по времени их пребывания в объёме аппарата, $u_1(\tau, t)$ и $u_2(\tau, t)$ – кинетические функции для двух стадий процесса сушки каучука.

Библиографический список

- Глебов М.Б., Дудоров А.А. Моделирование массообменных процессов химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 111 с.
- Романков П.Г., Ращиковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. – Л.: Химия, 1979. – 368 с..
- Фролов В.Ф. Моделирование сушки сыпучих материалов. – Л.: Химия, 1987. – 209 с.
- Лабораторный практикум и методики расчётов массообменных процессов в системе автоматизированного эксперимента / Ю.А. Комиссаров, М.Б. Глебов, Л.С. Гордеев, Е.В. Лучихин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1994. – 151 с.

10. Лабораторная работа № 10.

Исследование гидродинамики в аппарате с мешалкой и расчёт выхода целевого компонента химической реакции с заданной кинетикой в проточном реакторе неидеального смешения

Цель работы: исследование гидродинамики в проточном аппарате с мешалкой и использование модели структуры неидеального смешения для расчёта выхода целевого компонента химической реакции с заданной кинетикой.

Экспериментальная часть лабораторной работы выполняется на установке, фотография которой показана на рис. 1, а принципиальная схема изображена на рис. 2.



Рис. 1. Установка по изучению гидродинамики в аппарате с мешалкой

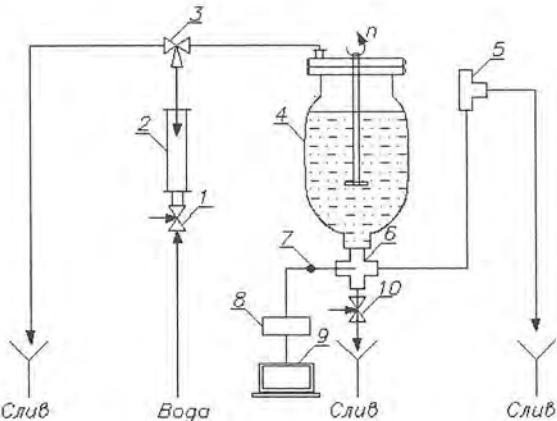


Рис. 2. Принципиальная схема установки по исследованию гидродинамики в аппарате с мешалкой:

1 – вентиль регулирующий; 2 – ротаметр; 3 – вентиль двухходовой; 4 – аппарат с мешалкой; 5 – тройник; 6 – крестовина; 7 – датчик кондуктометрический; 8 – аналогово-цифровой преобразователь; 9 – компьютер; 10 – вентиль

Для исследования структуры потоков в проточном аппарате с мешалкой применяется индикаторный способ нанесения ступенчатого возмущения по концентрации индикатора во входном потоке в аппарат – метод вымывания индикатора из объёма аппарата при постоянном расходе потока воды, подаваемой в аппарат, и постоянной скорости вращения мешалки.

Порядок выполнения экспериментальной части работы

1. В аппарат с мешалкой заливается 26 литров водопроводной воды.
2. На электронных весах взвешивается заданное количество хлорида калия, который является индикатором структуры потоков в аппарате с мешалкой.
3. Устанавливается заданная скорость вращения мешалки.
4. При закрытых вентилях (1) и (10) и заданной скорости вращения мешалки навеска хлористого калиясыпается в аппарат и растворяется в объёме воды.
5. При открытом «влево» двухходовом вентиле (3) при помощи регулировочного вентиля (1) устанавливается заданный объёмный расход воды.
6. Вентиль (3) быстро переводится в правое рабочее положение и одновременно включается секундомер регистрации времени проведения эксперимента.
7. В течение времени опыта контролируются показания ротаметра (2), т.е. заданная объёмная скорость потока воды в аппарат, при необходимости корректируемая при помощи вентиля (1).

8. В ходе эксперимента показания кондуктометрического датчика (7) регистрируются компьютером (9) или цифровым вольтметром до тех пор, пока они не будут изменяться. Для страховки показания электропроводности воды на выходе из аппарата записываются через определённые промежутки времени в рабочую тетрадь
9. По окончании эксперимента закрывается вентиль (1), открывается для слива воды из аппарата вентиль (10), отключается электропитание двигателя вращения вала мешалки и системы автоматической регистрации (7) – (9).

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальная кривая отклика (*I*-кривая) представляет собой зависимость электропроводности водного потока с растворённым в нём индикатором (хлоридом калия) от времени вымывания индикатора $U(t)$.

В области малых концентраций хлорида калия в воде имеет место линейная зависимость электропроводности водного раствора хлорида калия от его концентрации в воде, т.е. $U = k \cdot C$. Электропроводность измеряется в вольтах, а размерность концентрации KCl в воде – кг/м³.

Величину начальной концентрации KCl в аппарате легко найти: $C_{\text{вх}} = \frac{m_{KCl}}{V}$, где m_{KCl} – масса хлорида калия, V – объём воды в аппарате. Чистая вода тоже имеет малую электропроводность, поэтому надо из полученных значений электропроводности U_i (*i*-ое время) вычесть величину электропроводности чистой воды и зафиксировать новые U_i^* зависимости $U^*(t)$, которая начинается от нуля.

Зная $C_{\text{вх}}$ и соответствующую этой начальной концентрации по показанию кондуктометрического датчика (7) электропроводность $U_{\text{вх}}^*$, надо определить коэффициент k в уравнении $U^* = k \cdot C$ и пересчитать величины U^* в значения ординат *I*-кривой отклика, т.е. C_i .

Расчётно-практическая часть работы

Обработка экспериментальной I-кривой отклика

Полученную экспериментальную *I*-кривую отклика в виде $C(t)$ надо представить в нормированном виде и вычислить размерные, безразмерные начальные моменты функции распределения элементов потоков по времени их пребывания в объёме аппарата с мешалкой и безразмерную дисперсию: $M_1^t = \bar{t}$, M_2^t , M_3^t , σ_θ^2 , используя для расчёта конечных сумм формулу трапеций или формулу Симпсона. По величине σ_θ^2 можно судить о неидеальности гидродинамики (структуре потоков) в аппарате с мешалкой.

Расчёт среднего выхода целевого компонента реакции с заданной химической кинетикой в проточном изотермическом реакторе неидеального смешения:

1. Для выполнения расчётной части данной работы надо получить у преподавателя вариант задания, в котором представлены: кинетическая схема химических превращений, начальные концентрации компонентов реакционной системы и параметры (константы скоростей реакций при данной температуре изотермического процесса и их численные порядки, равные 1).
2. Составить математическое описание динамики периодического реактора, в котором проводится заданная многостадийная химическая реакция и определить оптимальное время проведения этой реакции (t_{opt}), при котором достигается максимальный выход целевого компонента ($\psi_R^{max} = \bar{C}_R / C_A^0$), где C_A^0 – начальная концентрация исходного компонента.
3. Составить математическое описание статики проточного реактора идеального смешения, в котором проводится заданная многостадийная химическая реакция, и определить оптимальное среднее время пребывания компонентов реакции в реакторе (\bar{t}), при котором достигается (ψ_R^{max}).
4. Рассмотрим гидродинамическую структуру неидеальности смешения в реакторе как сегрегированную микроскопическую структуру и используем для её математического описания известное для полностью сегрегированных систем уравнение $\bar{y} = \int_0^\infty y(t) \cdot p(t) dt$, где \bar{y} – среднее значение переменной y на выходе проточной сегрегированной системы, $y(t)$ – динамика изменения y в микросегрегированном объёме (ΔV) и $p(t)$ – плотность функции распределения этих ΔV по времени их пребывания в объёме системы (аппарата).
5. Подобно этому уравнению выражение средней концентрации ключевого компонента на выходе реактора имеет вид:

$$\bar{C}_R = \int_0^\infty C_R^W(t) C(t) dt, \quad (1)$$

где $C_R^W(t)$ – кинетика изменения во времени концентрации ключевого компонента в микроглобуле, $C(t)$ – плотность времени пребывания в объёме реактора, равная $(-\frac{dI(t)}{dt})$, содержащая информацию экспериментальной *I*-кривой.

6. Учитывая $C(t)dt = -dI(t)$, запишем интегральное уравнение (1) в виде: $\bar{C}_R = \int_0^\infty C_R^W(t) d(-I(t))$ и преобразуем:

$$\bar{C}_R = C_R^W(t) \cdot (-I(t)) I_0^\infty - \int_0^\infty \frac{d\bar{C}_R}{dt} (-I(t)) dt = \int_0^\infty \frac{d\bar{C}_R}{dt} I(t) dt. \quad (2)$$

7. Перейдя к безразмерному времени $\theta = t/\bar{t}$, получим:

$$\overline{C_R} = \int_0^\infty \frac{d\overline{C_R}}{d\theta} I(\theta) d\theta. \quad (3)$$

8. Заменив интегральное уравнение (3) конечной суммой по методу трапеций и используя N ординат экспериментальной кривой отклика $C(\theta_i) = I(\theta_i)$ в i -ых точках безразмерного времени, которые неравноудалены друг от друга, получим:

$$\overline{C_R} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{d\overline{C_R}(\theta_i)}{d\theta} I(\theta_i) + \frac{d\overline{C_R}(\theta_{i+1})}{d\theta} I(\theta_{i+1}) \right] (\theta_{i+1} - \theta_i). \quad (4)$$

Так, выход компонента R реакции первого порядка $A \rightarrow R$ в сегрегированной «глобуле» периодического действия будет равен $\psi_R = C_R/C_A^0 = 1 - e^{-k\bar{t}\theta}$. $\frac{d\psi_R}{d\theta} = ke^{-k\bar{t}\theta}$, а уравнение (4) примет вид:

$$\overline{\psi_R} = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^{N-1} [e^{-k\bar{t}\theta_i} \cdot I(\theta_i) + e^{-k\bar{t}\theta_{i+1}} \cdot I(\theta_{i+1})] (\theta_{i+1} - \theta_i).$$

Определение максимального выхода ключевого компонента ψ_{max} заданной многостадийной химической реакции в проточном реакторе неидеального смешения реализуется с использованием метода поиска экстремума $\psi_R^{max} = \overline{C_R}/C_A^0$ как функции среднего времени пребывания путём вычисления конечных сумм уравнения (4) при изменении \bar{t} .

В отчёте по данной работе необходимо представить результаты обработки экспериментальных данных исследования неидеальности смешения в аппарате с мешалкой, а также результаты практических расчётов для заданной кинетической схемы химических превращений применительно к трём типам реакторов.

Тип реактора	Оптимальная величина	Максимальный выход целевого компонента ψ_R^{max}
Периодический реактор	Время проведения реакции	
Проточный реактор идеального смешения	Среднее время пребывания	
Проточный реактор неидеального смешения	Среднее время пребывания	

Библиографический список

1. Марчук Г.И. Математическое моделирование химических реакторов. – Новосибирск.: Наука, 1984. – 164 с.
2. Денбиг Г.К. Теория химических реакторов. – М.: Химия, 1968. – 191 с.
3. Цирлин А.М., Миронова В.А., Крылов Ю.М. Сегрегационные процессы в химической промышленности. – М.: Химия, 1986.– 232 с.
4. Смирнов Н.Н., Вольгинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.

11. Лабораторная работа № 11.

Исследование структуры потока воды в проточном аэротенке и расчёт процесса биохимической очистки сточной воды с использованием кинетической модели Моно

Цель работы: исследование структуры потоков воды в аэротенке непрерывного действия и применение математической модели гидродинамики для расчёта процесса биохимической очистки воды с использованием кинетической модели Моно.

Биохимическая очистка сточных вод в промышленном масштабе осуществляется в специальных аппаратах непрерывного действия – аэротенках, в которых для поддержания жизнедеятельности активной биомассы реализуется принудительная аэрация водного потока воздухом, содержащим необходимый биомассе кислород.

На рис. 1 показана фотография установки по экспериментальному исследованию структуры водного потока в четырёхкоридорном аэротенке.



Рис. 1. Фотография четырёхкоридорного аэротенка

Экспериментальное исследование гидродинамики в аэротенке осуществляется с использованием индикаторного метода изучения структуры потоков в проточном аппарате.

Принципиальная схема лабораторной установки показана на рис. 2

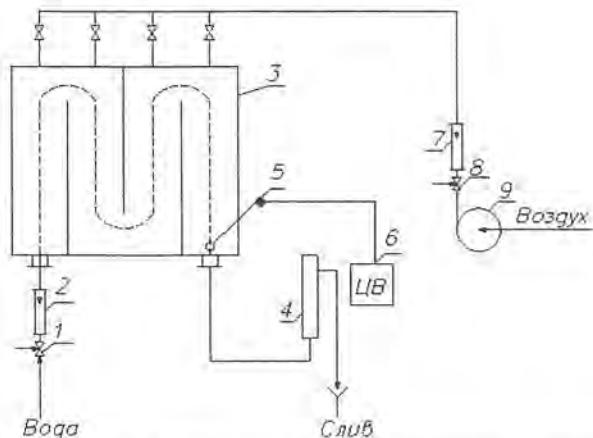


Рис. 2. Принципиальная схема установки по исследованию структуры потоков в проточном аэротенке:

- 1 – вентиль регулирующий;
- 2 – ротаметр;
- 3 – аэротенк четырёхкоридорный;
- 4 – уравнительный сосуд;
- 5 – кондуктометрический датчик;
- 6 – цифровой вольтметр;
- 7 – ротаметр;
- 8 – вентиль регулирующий;
- 9 – воздуходувка.

Экспериментальная часть работы

В проточный аэротенк (3) подаётся поток водопроводной воды, объёмный расход которой по показаниям ротаметра (2) регулируется вентилем (1). Постоянство объёма воды в аэротенке поддерживается с помощью уравнительного сосуда (4). Аэрация воды в аэротенке осуществляется потоком воздуха от воздуходувки (9), проходящим регулирующий вентиль (8) и ротаметр (7).

Исследование гидродинамики в аэротенке осуществляется путём мгновенного введения во входной поток воды порции раствора хлористого калия, а измерение концентрации этой соли в воде на выходе из аппарата фиксируется кондуктометрическим датчиком (5), который связан с цифровым вольтметром (6).

Порядок выполнения экспериментального исследования

1. Ознакомиться с инструкцией и подготовить установку к работе.
2. Взвесить на электронных весах определённое количество KCl и приготовить в мерном сосуде водный раствор этого индикатора заданной концентрации.
3. Открыть вентиль (1) и по ротаметру (2) установить требуемый расход воды.
4. Установить (и далее поддерживать) постоянный уровень воды в аэротенке при помощи уравнительного сосуда (4).
5. Включить воздуходувку (9).

6. Подключить цифровой вольтметр (6) к кондуктометрическому датчику (5).
7. Включить воздуходувку (9) для подачи в аэротенк воздуха.
8. Провести быстрый (импульсный) ввод во входной водный поток приготовленного объёма раствора индикатора (KCl) и в момент ввода включить секундомер на время проведения опыта.
9. Через определённые промежутки времени, регистрируемые секундомером, записывать в рабочую тетрадь текущие показания цифрового вольтметра (6).
10. По истечении основного времени проведения эксперимента, когда показания цифрового вольтметра перестанут меняться, т.е. весь индикатор будет вымыт из объёма аэротенка, можно завершить проведение эксперимента.
11. Выключить воздуходувку (9), отключить цифровой вольтметр (6) и при помощи вентиля (1) прекратить подачу воды в аэротенк.
12. Показать результаты опыта преподавателю.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальная кривая отклика (U - кривая) представляет собой зависимость электропроводности (измеряется в вольтах) водного потока с растворённым в нём индикатором (хлоридом калия) от времени его вымывания из объёма аэротенка, т.е. $U(t)$, как показано на рис. 3.

В области малых концентраций хлорида калия в воде имеет место линейная зависимость электропроводности водного раствора хлорида калия от его концентрации в воде, т.е. $U = k \cdot C$. Но электропроводность раствора зависит также от его температуры. Поэтому разрешить такую двойную зависимость довольно трудно.

Малой электропроводностью обладает и чистая вода, поэтому надо из полученных экспериментальных значений электропроводности U_i (в i -ые моменты времени) вычесть величину электропроводности чистой воды U_w и зафиксировать новые значения U_i^* зависимости $U^*(t)$, которая начинается от нуля.

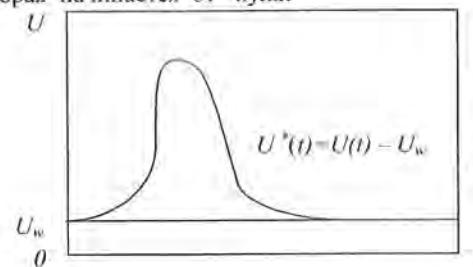


Рис. 3. Типичная зависимость $U(t)$

Для определения коэффициента прямой пропорциональной зависимости электропроводности $U^*(t)$ от концентрации хлористого калия в воде $C(t)$ воспользуемся известным уравнением

$$g = v \int_0^\infty C(t) dt, \quad (1)$$

где g – масса навески хлорида калия, г; v – объёмная скорость потока воды через объём аэротенка, мин, $C(t)$ – размерная плотность функции распределения элементов потока воды по времени пребывания в объёме аэротенка (г / л).

Очевидно, что при линейной зависимости $C(t) = k \cdot U^*(t)$ имеем $\int_0^\infty C(t) dt = k \int_0^\infty U^*(t) dt$, откуда находится коэффициент k (г / (л · В)), так как $\int_0^\infty C(t) dt = g / v$, а $\int_0^\infty U^*(t) dt$ представляется в виде конечной суммы, вычисленной с использованием экспериментальных ординат временных точек t_i :

$$\int_0^\infty U^*(t) dt \cong \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (U_i^* + U_{i+1}^*) \cdot (t_{i+1} - t_i), \quad (2)$$

где n – число экспериментальных точек U_i^* .

Таким образом, определив коэффициент k , надо вычислить ординаты размерной функции $C(t)$, привести эту функцию к нормированному виду $C_{\text{норм}}(t)$ и построить график функции $C_{\text{норм}}(t)$.

Расчёт моментов плотности функции распределения по времени пребывания $C_{\text{норм}}(t)$ и параметра ячеичной модели структуры потоков в аэротенке непрерывного действия

Используя значения ординат функции $C_{\text{норм}}(t)$, надо рассчитать по известным уравнениям её размерные начальные моменты 1-го и 2-го порядков (M_1^t и M_2^t) и безразмерную дисперсию: $\sigma_\theta^2 = M_2^t / (M_1^t)^2 - 1$.

Определив величину среднего времени пребывания $\bar{t} = M_1^t$, необходимо вычислить ординаты безразмерной функции $C(\theta)$, где $\theta = t / \bar{t}$, по уравнению: $C(\theta_i) = C_{\text{норм}}(t_i) \cdot \bar{t}$. (3)

Предложим для математического описания структуры потоков в проточном аэротенке ячеичную модель, в которой число ячеек $N = 1 / \sigma_\theta^2$.

Вычислить ординаты теоретической функции отклика ячеичной модели на импульсное возмущение по уравнению:

$$C^*(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} e^{-N\theta}. \quad (4)$$

Разрешим вопрос о возможности целесообразного использования предложенной N -ячеичной модели для математического описания структуры потоков в четырёхкоридорном аэротенке, воспользовавшись для этого критерием Фишера:

$$F_{\text{расч.}} = \frac{s_{\text{ср}}^2}{s_{\text{ад}}^2} > F_{\text{табл.}}(f_{\text{ср}}, f_{\text{ад}}) \text{ при } p = 0,05. \quad (5)$$

где $s_{\text{ср}}^2, s_{\text{ад}}^2$ – дисперсии относительного среднего значения $C(\theta)$ и дисперсия адекватности; числа их степеней свободы $f_{\text{ср}} = f_{\text{ад}} = n - 1$.

Расчёт процесса биохимической очистки сточной воды в проточном аэротенке с использованием кинетической модели Моно

На станциях очистки сточных вод процесс утилизации из воды содержащихся в ней отходов, так называемого субстрата, проводится биомассой активного ила в аппаратах с принудительной аэрацией, структуру потоков в котором можно интерпретировать ячеичной моделью. Упрощенную принципиальную схему такого процесса можно представить в виде N -ячеичной структуры (рис.4):

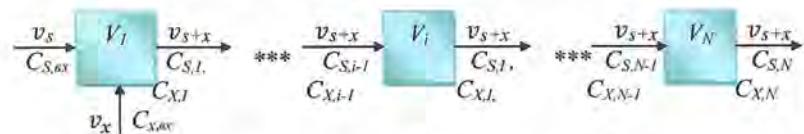


Рис. 4. N -ячеичная структура модели процесса биохимической очистки сточной воды в проточном аэротенке

где $V_1 = V_2 = \dots = V_N$, м³; v_s и v_x – объёмные расходы потоков воды с субстратом и активного ила, $v_{s+x} = v_s + v_x$, м³/ч; C_S и C_X – концентрации субстрата и активного ила в воде (кг/м³); индексы: s – субстрат, x – активный ил, i – номер ячейки.

Для математического описания кинетики биохимического взаимодействия активного ила с субстратом используется модель Моно:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu_m \frac{C_X \cdot C_S}{K_S + C_S}, \quad (4)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{1}{Y} \mu_m \frac{C_X \cdot C_S}{K_S + C_S}, \quad (5)$$

где $\mu_m = 0,25$ ч⁻¹, $K_S = 0,25$ кг / м³, $Y = 0,43$.

Динамика изменения концентраций активного ила и субстрата в i -й ячейке (кроме первой, которая имеет два входных и один выходной потоков) идеального смешения с учётом кинетической модели Моно описывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dC_{X,i}}{dt} = \frac{v_{s+x}}{V_i} (C_{X,i-1} - C_{X,i}) + \mu_m \frac{C_{X,i} \cdot C_{S,i}}{K_S + C_S}, \quad (6)$$

$$\frac{dC_{S,i}}{dt} = \frac{v_{s+x}}{V_i} (C_{X,i-1} - C_{X,i}) - \frac{1}{Y} \mu_m \frac{C_{X,i} \cdot C_{S,i}}{K_S + C_S}, \quad (7)$$

где $i = 2, 3, \dots, N$.

Исходные данные для расчёта:

N – число ячеек идеального смешения в аэротенке, объём которого надо будет определить;

$C_{s,\text{вх}}$ – входная концентрация субстрата в объёмном потоке загрязнённой воды, кг/ м³;

$C_{s,\text{вых}}$ – заданная, максимально допустимая концентрация субстрата в объёмном потоке на выходе из аэротенка, кг/ м³;

$C_{x,\text{вх}}$ – входная концентрация в объёмном потоке активного ила, кг/м³;

v_s – объёмный расход потока загрязнённой воды, м³/ч;

v_x – объёмный расход потока активного ила, м³/ч;

μ_m, K_s, Y – значения параметров кинетической модели Моно.

Используя исходные данные и параметры кинетической модели Моно, рассчитать объём аэротенка V , при котором достигается требуемая степень утилизации субстрата при стационарном режиме организации процесса биохимической очистки сточной воды активным илом.

Для представленной на рис. 4 принципиальной структурной схемы ячеичной модели проточного аэротенка необходимо составить уравнения математического описания установившегося режима проведения процесса биохимической очистки сточной воды с учётом конкретных исходных данных.

Провести расчёт статики рассматриваемого процесса, используя метод решения системы нелинейных алгебраических уравнений (метод Ньютона – Рафсона).

Построить графики изменения массовых концентраций активного ила и утилизируемого субстрата в ячейках модели для установившегося режима работы проточного аэротенка.

Библиографический список

1. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 343 с.
2. Лабораторный практикум и методики расчётов массообменных процессов в системе автоматизированного эксперимента / Ю.А Комиссаров, М.Б. Глебов, Л.С. Гордеев, Е.В. Лучихин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1994. – 151 с.
3. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с. (С. 134 – 141).

Заключение

Лабораторный практикум по моделированию основных процессов химической технологии предусматривает применение при выполнении отдельных работ бригадно-маршрутной схемы, в которой количество маршрутов зависит от численности студентов в группе, а в одной бригаде работают 2 – 3 студента.

Учебное занятие начинается с допуска после предварительного собеседования с преподавателем каждого студента к лабораторной работе, представившего личную рабочую тетрадь с материалом подготовки к занятию, показавшего необходимый уровень знаний о рассматриваемом в работе процессе и задачи его исследования и математического моделирования.

Ход выполнения бригадой студентов экспериментальной части лабораторной работы периодически контролируется преподавателем.

Выполнение каждой работы завершается её защитой в процессе устного собеседования с преподавателем, который определяет качество ориентации студента в представленном материале работы, оценивает усвоенные студентом знания и полученные практические навыки.

Каждая работа оценивается определённой суммой баллов, максимум которой различается в зависимости от её объёма и сложности. Максимальная оценка за выполненную работу может быть выставлена только при отличном выполнении задания с соблюдением всех требований и успешной защиты работы.

Полученные в ходе выполнения экспериментальных и расчёто-практических работ навыки применения методов исследований и компьютерного моделирования конкретных процессов химической технологии могут быть использованы студентами в дальнейшем при выполнении ими курсовых научно-исследовательских и выпускных квалификационных работ.

Приложение 2

Приложение 1

Список общих контрольных вопросов по содержанию работ лабораторного практикума

1. Какие основные задачи и вопросы решаются в данной работе ?
2. Общая характеристика используемого в лабораторной работе метода экспериментального исследования процесса.
3. Описание лабораторной установки, используемой в данной работе для экспериментального исследования изучаемого процесса.
4. Как оценить порядок значимости полученных экспериментальных результатов ?
5. Блочный состав математического описания исследуемого в данной работе процесса.
6. Какие допущения и ограничения используются при составлении математического описания исследуемого в работе процесса ?
7. Какие математические модели (фазового равновесия, кинетики превращений, структуры потоков, тепло- и массообмена) используются при компьютерном моделировании изучаемого процесса ?
8. Какие параметры математических моделей исследуемого процесса идентифицируются с использованием экспериментальных данных ?
9. Какой метод компьютерного расчёта используется при обработке результатов экспериментального исследования процесса ?
10. Общая характеристика численного метода расчёта, используемого в работе при компьютерном моделировании процесса.
11. Формулировка основных выводов и практических рекомендаций.

Рекомендации по ведению рабочей тетради студента и составлению отчёта по выполненной работе

Каждый студент группы ведёт индивидуальную рабочую тетрадь, в которую он при подготовке к учебному занятию записывает следующие части будущего отчёта по работе и предъявляет этот необходимый материал преподавателю для получения допуска к работе:

1. Цель и задача работы.

Для лабораторных работ 1, 2, 6, 8 – 11:

2. Принципиальная схема экспериментальной установки с указанием оборудования и приборов.

3. Методика проведения экспериментальных исследований и обработка опытных данных.

Для всех работ лабораторного практикума:

4. Основные теоретические положения и уравнения математического описания процесса.

После допуска студента преподавателем к выполнению работы, получения исходных данных (*и проведения им экспериментальных исследований в работах 1,2, 6, 8 – 11*) студент в домашних условиях должен выполнить следующие части работы:

5. Обработка экспериментальных результатов, полученных в работах 1,2, 6, 8 – 11.

6. Идентификация параметров моделей с использованием данных экспериментальных исследований.

7. Выбор метода решения уравнений математического описания изучаемого процесса.

8. Разработка блок-схемы алгоритма расчёта и программы компьютерного моделирования процесса

9. Реализация компьютерного моделирования исследуемого процесса.

10. Оценка полученных результатов математического моделирования.

11. Представление (если требуется) результатов моделирования в виде таблиц, графиков.

12. Основные выводы и предложения по результатам работы.

Приложение 3

Образец титульного листа отчёта по работе

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга

Кафедра кибернетики химико-технологических процессов

Лабораторная работа № 8

Определение кинетических параметров математической модели процесса массовой кристаллизации сульфата калия из его водного раствора

Выполнили студенты группы К-41:

Сидоров А. В.
(подпись)

Петрова Г. А.
(подпись)

Проверил и оценил:

профессор Глебов М.Б.
(подпись)

или доцент Дудоров А.А.
(подпись)

Дата защиты работы :
число месяц год

Зачётная оценка работы : баллов
(подпись преподавателя)

Москва
202...

Учебное издание

ДУДОРОВ Александр Александрович
ГЛЕБОВ Михаил Борисович

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКИКУМ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 25.06.2020 г. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 5,0. Уч.-изд. л. 6,4. Тираж 100 экз.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9