

А. Г. Ветошкин



ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ



ТЕОРИЯ • ПРИМЕРЫ • ЗАДАЧИ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
• МОСКВА
• КРАСНОДАР
2014



А. Г. ВЕТОШКИН

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

ТЕОРИЯ, ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

РЕКОМЕНДОВАНО

*ГОУ ВПО «Московский государственный
технический университет им. Н. Э. Баумана»
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлениям подготовки
«Техносферная безопасность»
и «Защита окружающей среды»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2014

Ветошкин А. Г.

В 39 Основы процессов инженерной экологии. Теория, примеры, задачи: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 512 с. (+ CD). — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1525-0

Предлагаемая книга является учебно-практическим курсом по теоретическим основам процессов инженерной экологии. Изложение теоретического материала и расчетных методик сопровождается многочисленными типовыми примерами, контрольными вопросами и заданиями для самоподготовки, а также задачами для самостоятельного решения, отдельно представленными на CD.

Пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по профилю «Инженерная защита окружающей среды» направления подготовки «Техносферная безопасность», а также по направлениям подготовки «Природообустройство и водопользование» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Пособие может быть использовано преподавателями вузов при проведении учебных занятий, студентами при изучении теоретического курса инженерной экологии, подготовке к практическим занятиям, выполнении курсовых, выпускных квалификационных работ, дипломных работ и проектов, а также магистрантами и аспирантами для углубленного изучения теории технологических процессов инженерной экологии.

ББК 20.1я73**Рецензенты:**

А. А. АЛЕКСАНДРОВ — доктор технических наук, ректор МГТУ им. Н. Э. Баумана; *Д. А. БАРАНОВ* — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Процессы и аппараты химических производств» Московского государственного университета инженерной экологии; *К. Р. ТАРАНЦЕВА* — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Биотехнология и техносферная безопасность» Пензенской государственной технологической академии.

Обложка**Е. А. ВЛАСОВА**

*Охраняется Законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2014

© А. Г. Ветошкин, 2014

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебный курс по теоретическим основам защиты окружающей среды как составной части инженерной экологии является комплексной научно-технической дисциплиной, изучающей теоретические аспекты создания ресурсосберегающих технологий, экологически безопасных промышленных производств, реализации инженерно-экологических решений по рациональному природопользованию и защите окружающей среды.

Знание содержания этого курса необходимо для более глубокого изучения и усвоения дисциплин профессионального цикла (вариативная часть) бакалавров по профилю подготовки «Инженерная защита окружающей среды» направления подготовки «Техносферная безопасность» и профессиональных дисциплин «Процессы и аппараты защиты окружающей среды», «Техника защиты окружающей среды», «Промышленная экология», а также дисциплин специализации при подготовке инженеров-экологов по специальности «Инженерная защита окружающей среды».

Цель данного учебно-практического пособия состоит в закреплении теоретических знаний и приобретении практических навыков обоснования выбора технологий инженерной защиты окружающей среды и расчета параметров основных физико-химических процессов очистки промышленных выбросов в атмосфере и стоков в гидросфере, переработки и утилизации промышленных и бытовых отходов, защиты окружающей среды от негативных энергетических воздействий.

Настоящее пособие представляет собой сборник теоретических и практических сведений, примеров и задач по теоретическим основам технологических процессов инженерной экологии, он составлен в дополнение к учебным пособиям А. Г. Ветошкина «Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы)» (Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005), «Теоретические основы защиты окружающей среды» (М.: Изд-во «Высшая школа», 2008). В усвоении материала этих учебных пособий как составных частей учебного курса по теоретическим основам защиты окружающей среды существенную роль играют семинарские и практические занятия, на которых

студенты овладевают навыками обоснования и расчета основных процессов и элементов ресурсосберегающих технологий инженерной экологии.

Предлагаемая книга является учебно-практическим курсом по теоретическим основам инженерной экологии, в первой части которого представлены: сведения о физико-химических свойствах газов, паров, жидкостей и растворов; физико-химические свойства дисперсных систем и поверхностные явления; теплофизические свойства выбросов, сбросов и отходов; свойства явлений переноса в окружающей среде; химические и биохимические процессы инженерной экологии; основы диффузионных (массообменных) процессов; основы сорбционных процессов; электрофизические процессы; во второй части представлены основные гидромеханические, массообменные, тепловые процессы и основы защиты окружающей среды от негативного воздействия физических полей.

В начале каждой главы приведены сведения о теоретических основах рассматриваемых экобиозащитных процессов и расчетные формулы, необходимые для решения задач, на CD для каждой из глав приводятся типовые примеры, контрольные вопросы и задания для самоподготовки, задачи для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров, обучающихся по профилю «Инженерная защита окружающей среды» направления подготовки «Техносферная безопасность», и для подготовки инженеров-экологов по специальности «Инженерная защита окружающей среды». Оно может быть использовано также при реализации образовательных программ бакалавриата по направлениям подготовки «Природообустройство и водопользование» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Пособие может быть использовано преподавателями вузов при проведении учебных занятий, студентами при изучении теоретического курса инженерной экологии, подготовке к практическим занятиям, выполнении курсовых, выпускных квалификационных работ, дипломных работ и проектов, а также магистрантами и аспирантами для углубленного изучения теории технологических процессов инженерной экологии.

Содержание пособия составлено на основе опыта проведения лекционных и практических занятий по дисциплине «Теоретические основы защиты окружающей среды» на кафедре «Экология и безопасность жизнедеятельности» Пензенского государственного университета, на кафедре «Инженерная экология» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на кафедре «Технологии и инженерные средства защиты окружающей среды» Пензенской государственной технологической академии.

Автор выражает благодарность коллективу кафедры «Экология и безопасность жизнедеятельности» Пензенского государственного университета за помощь и поддержку при написании и оформлении материала учебно-практического пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды является составной частью концепции устойчивого развития человеческого общества, означающей длительное непрерывное развитие, обеспечивающее потребности ныне живущих людей без ущерба удовлетворению потребностей будущих поколений. Концепция устойчивого развития не сможет реализоваться, если не будут разработаны конкретные программы действий по предотвращению загрязнения окружающей среды, включающие в себя также организационные, технические и технологические разработки по развитию ресурсо-, энергосберегающих и малоотходных технологий, снижению газовых выбросов и жидкостных сбросов, переработки и утилизации хозяйственных отходов, уменьшению энергетического воздействия на окружающую среду, усовершенствованию и использованию средств защиты окружающей среды.

Организационно-технические методы охраны окружающей среды можно условно разделить на активные и пассивные методы.

Активные методы защиты окружающей среды представляют собой технологические решения по созданию ресурсосберегающих и малоотходных технологий.

Пассивные методы защиты окружающей среды делятся на две подгруппы:

- 1) рациональное размещение источников загрязнения;
- 2) локализация источников загрязнения.

Рациональное размещение предполагает территориальное рациональное размещение объектов экономики, снижающее нагрузку на окружающую среду, а локализация по существу является флегматизацией источников загрязнений и средством снижения их выбросов. Локализация достигается применением различных средозащитных технологий, технических систем и устройств.

Процессы инженерной экологии для защиты окружающей среды связаны с разнообразными физическими и химическими явлениями. Применение основных физических и физико-химических законов к изучению технологических процессов защиты окружающей среды составляет теоретическую основу инженерной экологии.

В теоретических основах инженерной экологии, базирующихся на общих законах физики, химии, физической и коллоидной химии, термодинамики, гидро- и аэродинамики, теоретических основах химической технологии, изучается физико-химическая сущность основных процессов экобиозащитных технологий. Такой системный подход к средозащитным процессам позволяет сделать обобщения по теории таких процессов, применить к ним единый методологический подход.

В зависимости от основных закономерностей, характеризующих протекание средозащитных процессов, последние подразделяют на следующие группы:

- химические;
- физико-химические;
- гидромеханические и механические;
- диффузионные (массообменные);
- биохимические;
- тепловые процессы;
- физико-энергетические.

Химические процессы, протекающие с изменением физических свойств и химического состава исходных веществ, характеризуются превращением одних веществ в другие, изменением их поверхностных и межфазных свойств. К этим процессам можно отнести процессы нейтрализации, окисления и восстановления. Движущей силой химических процессов является разность химических (термодинамических) потенциалов.

Физико-химические процессы характеризуются взаимосвязанной совокупностью химических и физических процессов. К физико-химическим процессам разделения можно отнести коагуляцию и флокуляцию, флотацию, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрацию, катализ, электрохимические методы, в частности, электрическую очистку газов. В эту группу можно также отнести часть массообменных процессов (экстрагирование, кристаллизацию). Движущей силой этих процессов является разность физических и термодинамических потенциалов разделяемых компонентов на границах фаз.

К гидромеханическим процессам, основой которых является гидростатическое или гидромеханическое воздействие на среды и материалы, относят перемешивание, отстаивание (осаждение), фильтрование, центрифугирование, рассеивание выбросов и разбавление стоков в окружающей среде. Движущей силой этих процессов является гидростатическое давление или центробежная сила.

К механическим процессам, основой которых является механическое воздействие на твердые и аморфные материалы, относят измельчение (дробление), сортирование (классификация), прессование и смешивание сыпучих материалов. Движущей силой этих процессов являются силы механического давления или центробежная сила.

К массообменным (диффузионным) процессам, в которых большую роль наряду с теплопередачей играет переход вещества из одной фазы в другую за счет диффузии, относят сорбционные процессы (абсорбцию, адсорбцию, де-

сорбцию), экстрагирование, ректификацию, сушку и кристаллизацию. Движущей силой этих процессов является разность концентраций переходящего вещества во взаимодействующих фазах.

Биохимические процессы, в основе которых лежат каталитические ферментативные реакции биохимического окисления и разложения органических веществ в процессе жизнедеятельности микроорганизмов, характеризуются протеканием биохимических реакций и синтезом веществ на уровне живой клетки. Движущей силой этих процессов является энергетический уровень (потенциал) живых организмов.

К тепловым процессам, основой которых является изменение теплового состояния взаимодействующих сред, относят нагревание, охлаждение, выпаривание и конденсацию. В эту группу можно отнести также ректификацию и сушку. Движущей силой этих процессов является разность температур (термических потенциалов) взаимодействующих сред.

В отдельную группу выделены физические процессы защиты от энергетических воздействий, в основном базирующиеся на принципах отражения и поглощения избыточной энергии основных технологических процессов природопользования.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ

В технологиях инженерной экологии широко используются вещества и их смеси в газообразном, жидком и твердом состоянии. Для рационального проведения технологических процессов переработки и утилизации газовых выбросов, жидкостных сбросов и различных отходов необходимо знание основных закономерностей изменения их параметров при технологической переработке.

При исследовании и расчете процессов инженерной защиты окружающей среды широко используются такие физико-технические свойства газов, жидкостей и их смесей, как давление, объем и плотность.

1.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Каждое вещество в зависимости от внешних условий (температуры и давления) может находиться в газообразном, жидком и твердом видах, получивших название «агрегатные состояния». Вместе с тем возможны условия, при которых вещество может находиться одновременно в двух или даже трех агрегатных состояниях. В частности, вода при температуре 0,01°C и давлении 4,58 мм рт. ст. находится в равновесном устойчивом состоянии в виде льда, жидкости и водяных паров.

Каждому химическому соединению или простому веществу соответствуют одна форма газообразного состояния и одна — жидкого (не считая жидких кристаллов).

В твердом состоянии одно и то же вещество может иметь две и более формы (модификации), отличающиеся внутренним строением и свойствами. Явление существования нескольких модификаций твердого состояния данного соединения или простого вещества называется *полиморфизмом*.

Сравнительная устойчивость конкретной фазы или модификации зависит от условий, в которых они находятся, в частности от температуры и давления. При их изменении вещество может перейти из одного агрегатного состояния или полиморфной формы в другие.

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*. В частном случае, когда парообразование происходит только на поверхности жидкости, процесс называется *испарением*. Обратный переход газа в жидкое состояние есть *сжижение*.

Переход из твердого состояния в газообразное определяется как *возгонка* или *сублимация*. Обратный переход из газообразного состояния в твердое именуется *десублимацией*.

Переход газообразного вещества в жидкое или твердое состояние (сжижение и десублимация) объединяются общим понятием *конденсация пара*. В связи с этим твердое и жидкое рассматриваются как *конденсированное состояние*.

Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный процесс — *отвердеванием* (или *замерзанием*, если оно имеет место при невысокой температуре). Переход из одной модификации твердого состояния в другую называется *полиморфным превращением*, или *переходом*.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, или полиморфное превращение, сопровождаются выделением или поглощением теплоты (парообразования или испарения, сублимации, плавления, полиморфного превращения и т. д.).

По характеру теплового явления (поглощение или выделение тепла) можно судить, в каких температурных условиях то или иное агрегатное состояние и полиморфные формы вещества устойчивее. При более высоких температурах устойчивее те состояния и формы, переход в которые протекает с поглощением тепла, а при более низких те, переход в которые обусловлен выделением тепла. В рассмотренных выше случаях плавление и испарение сопровождаются поглощением теплоты, поэтому жидкое состояние заметно устойчивее твердого при более высоких температурах, а газообразное состояние устойчивее жидкого при еще более высоких температурах.

Газы. Характерной особенностью газообразного состояния является то, что практически отсутствуют силы взаимного притяжения между молекулами вещества, и они не способны удерживаться друг возле друга. Поэтому газы могут неограниченно расширяться, занимая весь предоставленный им объем.

Жидкости — это вещества, которые сохраняют свой объем, но не имеют постоянной формы, принимая форму сосуда, в котором находятся.

Сохранение объема жидкости показывает, что между ее молекулами действуют силы притяжения, а расстояние между молекулами меньше радиуса молекулярного взаимодействия. В объеме, размеры которого меньше радиуса действия сил молекулярного взаимодействия, наблюдается упорядоченное расположение молекул жидкости. Однако в объеме с размерами больше радиуса взаимодействия сил молекулярного притяжения доминируют силы броуновского движения молекул, что приводит к их хаотическому перемещению. Таким образом, все пространство, занятое жидкостью, состоит как бы из множества зародышей кристаллов, которые, однако, неустойчивы, распадаются в одном месте, но снова возникают в другом. В этом смысле говорят, что в жидкости существует *ближний порядок*. По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Твердые тела. Обычно вещество называют твердым, если оно сохраняет свою форму и объем. Однако это лишь внешние признаки твердого состояния. Наличие только их не дает возможности четко разграничить твердое и жидкое. По этим признакам, например, аморфные вещества являются твердыми, хотя по внутреннему строению относятся к жидкостям.

Под *твердыми телами* в физике подразумеваются только такие, у которых имеется кристаллическое строение.

Под *кристаллами* понимается элементарная естественно образованная часть тела, которая сохраняет все его физические свойства и размеры которой ограничены гладкими плоскими поверхностями, расположенными под определенными углами. Такие части тела называют *монокристаллами*. Обычно монокристаллы имеют очень маленькие размеры, хотя в отдельных случаях они весьма значительны, как, например, кристаллы горного хрусталя, достигающие величины человеческого роста (сросток крупных кристаллов называют друзой).

Частицы в кристаллах (атомы, молекулы, ионы) образуют *кристаллическую* (пространственную) *решетку*.

В кристаллической решетке точки, соответствующие наиболее устойчивому (равновесному) положению частиц, составляют *узлы решетки*. Они имеют правильное расположение, периодически повторяющееся внутри кристалла. Данное расположение частиц в узлах решетки кристаллов называют *дальним порядком*.

Таким образом, у твердого тела обязательно должен быть дальний порядок в расположении его частиц.

Правильное расположение частиц в решетке кристаллов является причиной их *анизотропии*, т. е. неодинаковости свойств кристаллов в различных направлениях.

Многие кристаллы имеют явную анизотропию механических свойств.

Однако в реальных твердых телах всегда имеются отступления от идеального правильного расположения частиц в пространстве, что отклоняет их строение от монокристаллического и нарушает дальний порядок.

Большинство твердых веществ имеет не монокристаллическое, а *поликристаллическое* строение, т. е. состоит из множества очень мелких кристалликов, хаотично расположенных по отношению друг к другу. Поэтому поликристаллические твердые тела в целом являются изотропными, иначе говоря, обладают одинаковыми свойствами по всем направлениям, хотя каждый отдельный кристаллик анизотропен.

Дефекты кристаллической решетки и некоторые другие отклонения, появляющиеся в результате формирования кристалла или последующего механического воздействия на него, называют *дислокацией* кристаллов.

Дефекты кристаллических решеток и дислокации, их характер и концентрация сильно влияют на многие свойства твердых тел, существенно ухудшая, например, их прочность, пластичность, электропроводность и другие характеристики.

Аморфные (стекловидные) вещества. Некоторые жидкости обладают большой вязкостью (глицерин, мед и т. д.). Еще большую вязкость имеют

смола, вар, жидкое стекло (силикаты натрия и калия). При охлаждении вязкость этих жидкостей настолько возрастает, что молекулы теряют свою подвижность, т. е. время их оседлой жизни становится очень большим. Данные вещества внешне ничем не отличаются от твердых веществ, сохраняют объем и форму. Однако в расположении их молекул присутствует только ближний порядок, но отсутствует дальний порядок. Следовательно, такие вещества по своему внутреннему строению являются жидкостью, но имеют очень большую вязкость.

Твердые вещества, не имеющие кристаллического строения, называются *аморфными*, или *стекловидными*, поскольку типичным их представителем является стекло.

1.2. СОСТАВЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Наиболее часто при решении научных и прикладных задач в инженерной экологии встречаются не чистые вещества, а их смеси.

Раствор — гомогенная смесь переменного состава. Различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Состав растворов обычно выражают в массовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях. Наиболее распространены следующие способы выражения состава.

1. Состав выражают в мольных (или массовых) долях компонента по отношению к общему количеству вещества в данной фазе. Состав, выраженный в мольных (или массовых) долях, будем обозначать для газовой фазы через y (или \bar{y}), для жидкой — через x (или \bar{x}).

2. Состав выражают в виде объемной концентрации, т. е. числа молей (киломолей) или килограммов компонента, содержащихся в единице объема фазы. Размерность объемной концентрации C (или \bar{C}) равна моль/м³, (кмоль/м³) или кг/м³.

3. В системах с носителем состав можно выразить в виде относительной концентрации, т. е. в виде отношения числа молей (киломолей) или килограммов компонента к числу молей (киломолей или килограммов) носителя. Мольную (или массовую) относительную концентрацию будем обозначать для газовой фазы через Y (или \bar{Y}), для жидкой — через X (или \bar{X}). Этот способ выражения концентраций в некоторых случаях удобнее других, так как, например, в массообменных сорбционных процессах количество носителя остается неизменным.

Массовый и мольный состав. В технике состав выражают в массовых долях (или массовых процентах), т. е. в виде отношения массы компонента в данной фазе к массе всей фазы.

Если масса фазы G кг, а масса содержащихся в ней компонентов i составляют G_i кг, то массовые доли компонентов m_i будут

$$m_i = G_i/G,$$

причем $\sum m_i = 1$.

Состав выражают также в мольных долях, т. е. в виде отношения числа молей (киломолей) компонента в данной фазе к общему числу молей (киломолей) в этой фазе.

Если всего в фазе содержится N моль (кмоль), а число молей (киломолей) компонентов i составляет N_i , то мольные доли компонентов n_i будут

$$n_i = N_i / N, \quad (1.1)$$

причем $\sum n_i = 1$.

Пересчет массового состава в мольный или обратный пересчет для i -го компонента, производится следующим образом:

$$n_i = \frac{m_i / M_i}{\sum m_i / M_i}; \quad (1.2)$$

$$m_i = \frac{M_i n_i}{\sum M_i n_i}, \quad (1.3)$$

где M_i — молярные массы компонентов, кг/кмоль.

Знаменатель формулы (1.3), представляющий собой массу 1 моль (кмоль) смеси, называется *средней молярной массой* смеси:

$$M_{\text{ср}} = \sum M_i n_i. \quad (1.4)$$

Состав смеси двух компонентов (бинарные смеси) полностью характеризуется содержанием в ней лишь одного из компонентов, например массовой m_1 или мольной долей n_1 одного из компонентов. Массовая и мольная доли другого компонента $m_2 = 1 - m_1$ и $n_2 = 1 - n_1$. Тогда для одного компонента его состав можно выразить по составу другого компонента в соответствии с формулами (1.2) и (1.3):

$$n_1 = \frac{m_1 / M_1}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{1 - m_1}{M_2}}; \quad (1.5)$$

$$m_1 = \frac{M_1 n_1}{M_1 n_1 + M_2 (1 - n_1)}, \quad (1.6)$$

где M_1 и M_2 — молярные массы компонентов.

Объемная концентрация. Состав выражают также через массу или число молей компонента, содержащегося в 1 м³ смеси (объемная концентрация). Объемная массовая концентрация \bar{C} имеет размерность кг/м³, а объемная мольная концентрация C с размерностью моль/м³ (кмоль/м³).

Сумма объемных массовых концентраций всех компонентов $\sum \bar{C}$ равна массе 1 м³ смеси, т. е. плотности смеси ($\rho_{\text{см}}$). Таким образом, массовая доля i -го компонента смеси:

$$m_i = \frac{\bar{C}_i}{\sum \bar{C}} = \frac{\bar{C}_i}{\rho_{\text{см}}}.$$

Относительный мольный и массовый составы. Состав бинарной смеси можно выразить в виде отношения количества молей или массы распреде-

ляемого компонента к массе носителя. Отношение называется относительным мольным или массовым составом (относительной мольной или массовой концентрацией). Связь между относительным мольным составом \bar{n} (массовым составом \bar{m}) и мольной долей n (массовой долей m) выражается соотношениями:

$$\bar{n} = \frac{n}{1-n}$$

или

$$n = \frac{\bar{n}}{1+\bar{n}};$$

$$\bar{m} = \frac{m}{1-m}$$

или

$$m = \frac{\bar{m}}{1+\bar{m}}. \quad (1.7)$$

Относительные концентрации выражаются числами большими, чем мольная (или массовая) доля. При небольшом содержании компонента (при $y < 0,03$ и $x < 0,03$) можно с достаточной точностью считать эти величины равными ($y = \bar{Y}$, $\bar{y} = \bar{Y}$, $x = \bar{X}$, $\bar{x} = \bar{X}$).

Относительными концентрациями (\bar{X} и \bar{Y}) удобно пользоваться при составлении материального баланса и при низких концентрациях компонента, когда относительные концентрации и мольные доли практически равны.

Способы выражения составов газовых смесей. Гомогенную газовую смесь представляют в виде смеси идеальных газов, считая возможным применять к ней и к каждому ее компоненту законы идеальных газов.

Состав газовой фазы часто выражают через парциальные давления. Под парциальным давлением компонента понимают давление, под которым находился бы данный компонент, если бы в отсутствие других компонентов он занимал весь объем смеси при ее температуре.

Согласно закону Дальтона, полное давление P газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов p_i :

$$P = \sum_{i=1}^m p_i,$$

где m — число компонентов газовой смеси.

Задание состава идеальной газовой смеси набором парциальных давлений ее компонентов равносильно заданию количества (числа молей) каждого компонента n_i в долях от общего количества N (числа молей) смеси.

Если P — общее давление газовой смеси и y_i мольная (объемная) доля компонента, то парциальное давление компонента

$$p_i = Py_i, \quad (1.8)$$

а парциальное давление инертного газа-носителя (при содержании в бинарной смеси лишь одного компонента):

$$p_0 = P(1 - y).$$

Для идеальных газов мольная доля компонента y_i численно равна его объемной доле v_i ; связь между мольной долей компонента и его объемной концентрацией C_i , моль/м³ (кмоль/м³), выражается в этом случае уравнением

$$y_i = \frac{C_i RT}{P},$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Па·м³/(моль·К); T — абсолютная температура, К; P — общее давление, Па.

Объем V газовой смеси, в котором находится 1 кг i -го компонента, определяется по уравнению состояния газа:

$$V = \frac{RT}{M_i p_i}.$$

Объемная массовая концентрация i -го компонента $\bar{C}_i = \frac{1}{V}$, или

$$\bar{C}_i = \frac{M_i p_i}{RT}. \quad (1.9)$$

При расчете состав газовой смеси, выраженный через парциальное давление компонента p_i , часто пересчитывают в относительный массовый состав (относительную концентрацию) следующим образом:

$$\bar{Y}_i = \frac{G_i}{G_H} = \frac{M_i}{M_H} \cdot \frac{p_i}{P - p_i}. \quad (1.10)$$

Используемые в дальнейшем изложении и расчетах обозначения концентраций компонента, выраженных различными способами и пересчет концентраций компонента в газовой и жидкой фазах, приведены в таблицах П.1 и П.2 приложения.

В этих соотношениях M_K — молярная масса компонента, кг/кмоль; M_r и $M_{ж}$ — средние молярные массы газовой и жидкой фаз, кг/кмоль; M_{0r} и $M_{0ж}$ — молярные массы носителя в газовой и жидкой фазах, кг/кмоль; $\rho_{ж}$ — плотность жидкой фазы, кг/м³.

Входящая в приведенные соотношения средняя молярная масса фазы определяется по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} M_r &= M_{0r} - \frac{RT}{P} \sum (M_{0r} - M_K) C = \sum M_K y + M_{0r} (1 - \sum y) = \frac{M_{0r} + \sum M_K Y}{1 + \sum Y} = \\ &= \frac{1 + \sum \bar{Y}}{\frac{1}{M_{0r}} + \sum \frac{\bar{Y}}{M_K}} = M_{0r} \left[1 - \frac{RT}{P} \left(\sum \frac{\bar{C}}{M_K} - \frac{\sum \bar{C}}{M_{0r}} \right) \right] = \frac{1}{P} \sum M_K p + M_{0r} \left(1 - \frac{\sum p}{P} \right); \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} M_{ж} &= \frac{\rho_{ж} M_{0ж}}{\rho_{ж} + \sum (M_{0ж} - M_K) C} = \sum M_K + M_{0ж} (1 - \sum x) = \frac{1}{\sum \frac{\bar{x}}{M_K} + \frac{1 - \sum \bar{x}}{M_{0ж}}} = \\ &= \frac{M_{0ж} + \sum M_K X}{1 + \sum X} = \frac{1 + \sum \bar{X}}{\frac{1}{M_{0ж}} + \sum \frac{\bar{X}}{M_K}} = \frac{\rho_{ж}}{\sum \frac{\bar{C}}{M_K} + \frac{\rho_{ж} - \sum \bar{C}}{M_{0ж}}}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Способы выражения составов жидких смесей. Массовая доля компонента \bar{x} в бинарной жидкой смеси при известном мольном составе (доле), равной $x = \frac{\bar{C}_x}{\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{M_2}{M_1}$, определяется по формуле

$$\bar{x} = \frac{M_1 x}{M_1 x + M_2(1 - x)}, \quad (1.13)$$

где \bar{C}_x — объемная массовая концентрация компонента в жидкости, кг/м³; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, кг/м³; M_1 и M_2 — молярные массы компонентов жидкой смеси, кг/кмоль.

1.3. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ

В технологических расчетах инженерной экологии широко пользуются газовыми законами, выражающими взаимную связь трех параметров (давление, объем, температура), характеризующих физическое состояние газа.

1.3.1. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Если можно пренебречь силами взаимодействия между частицами газа и частью объема, который они занимают, то такое состояние газа называется *идеальным*. Такому состоянию при нормальных условиях соответствуют все одноатомные газы, при сравнительно высоких температурах (100...200°C) — двухатомные газы и при некотором разрежении или достаточно высокой температуре (порядка 300...400°C и выше) — трехатомные и четырехатомные газы.

В практике идеальными называются такие газы, которые подчиняются уравнению Клапейрона в пределах допустимых ошибок измерения.

Газы, которые отклоняются от идеального состояния, носят название реальных газов. Чем больше плотность и давление газа, тем больше взаимодействие между частицами, а следовательно, тем больше газ отклоняется от идеального состояния.

При рассмотрении свойств газов в условиях средних температур и давлений широко используются закономерности идеальных газов. При расчетах свойств газов допустимо применять законы идеальных газов для условий, при которых мольный объем не менее 5 л для одно- и двухатомных газов и не менее 20 л для более высокомолекулярных газов при 298 К.

В соответствии с *законом Бойля — Мариотта* при постоянной температуре для данной массы газа произведение давления (P) на объем (V) есть величина постоянная

$$(PV)_t = \text{const}, \quad (1.14)$$

где t указывает, что уравнение (1.14) справедливо только при постоянной температуре.

Уравнение (1.14) можно представить в другой форме

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

или

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.15)$$

На основании уравнения (1.14) устанавливается связь между плотностью газа (ρ), концентрацией (c) и его давлением (P):

$$\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)_t = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)_t;$$
$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_t = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)_t.$$

Закон Гей-Люссака выражает зависимость между объемом и температурой идеального газа при постоянном давлении, а также между температурой и давлением этого газа при постоянном объеме. По закону Гей-Люссака при постоянном давлении изменение температуры на 1° изменяет объем данного количества газа на $\frac{1}{273}$ (0,003661) его объема при 0°C :

$$V_t = V_0 + \frac{V_0 t}{273} V_0 = \left(V_0 + \frac{t}{273}\right) = V_0(1 + \alpha t), \quad (1.16)$$

где V_t и V_0 — объемы газа соответственно при любой температуре t° и 0°C ; α определяется из соотношения

$$\alpha = \frac{1}{273,16^\circ} = 0,003661.$$

При замене шкалы Цельсия абсолютной температурной шкалой, для которой

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,16,$$

уравнение (1.16) принимает более простую форму

$$V = \frac{V_0 T}{273,16} = \text{const} \cdot T. \quad (1.17)$$

Тем же путем находим величину давления газа при постоянном объеме

$$P = \frac{P_0 T}{273,16} = \text{const} \cdot T. \quad (1.18)$$

Из уравнения (1.17) вытекает

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)_P = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_P,$$

т. е. при постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

Аналогично, из уравнения (1.18) имеем

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_V = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_V,$$

т. е. при постоянном объеме давление данной массы газа прямо пропорционально его абсолютной температуре.

Из законов Бойля и Гей-Люссака можно получить формулу для приведения объема газа к нормальным условиям (0°C и 760 мм рт. ст.):

$$V_0 = \frac{VB}{760(1+0,00367t)} \quad (1.19)$$

или

$$V_0 = \frac{T_0 VB}{760 \cdot T},$$

где B — давление газа в мм рт. ст.

Если давление (P) выражено в атмосферах (ата), то

$$V_0 = \frac{VP}{1+0,00367 \cdot t} = \frac{T_0 PV}{P_0 T}. \quad (1.20)$$

Для влажных газов в формуле (1.19) учитывают также давление водяного пара (b):

$$V_0 = \frac{(B-b)}{760(1+0,00367t)} = \frac{T_0 V(B-b)}{760 \cdot T}.$$

В соответствии с *законом Амага* объем смеси газов, не реагирующих друг с другом, равен сумме парциальных объемов составных частей

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i = \sum_{i=1}^i v_i; \quad (1.21)$$

$$v_i = V \cdot y_i,$$

где V — общий объем смеси газов; v_i — парциальный объем i -го компонента; y_i — молярная доля i -го компонента:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{v_i}{V},$$

где n_i — число молей i -го компонента;

$$v_i \cdot P = p_i \cdot V.$$

Парциальный объем газа определяется из уравнения

$$v_i = \frac{p_i \cdot V}{P}.$$

По *закону Авогадро* равные объемы различных газов, находящихся при одинаковых температуре и давлении, содержат одинаковое количество молекул. Из этого закона следует

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)_{P,T} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{P,T},$$

где V_1, V_2 — объемы газа; n_1, n_2 — числа молей газа в данном объеме.

При этом установлено, что при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм, 760 мм рт. ст.) и температуре 0°C 1 моль любого вещества занимает объем 22,4 л и содержит

$6,0238 \cdot 10^{23}$ молекул. Эти величины носят название: 22,4 — молярный объем, $6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро. Отсюда вытекает, что, зная молярную массу (M) газа, можно вычислить его плотность (ρ_0), выраженную в кг/м³ или г/л при 0°C и $1,01 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.):

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4}. \quad (1.22)$$

Так, например, плотность окиси углерода СО (относительная молекулярная масса 28) по уравнению (1.22) определится:

$$\rho_0^{\text{CO}} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ кг/м}^3 \text{ (г/л)}.$$

1.3.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Математическое обобщение законов Бойля и Гей-Люссака приводит к уравнению, связывающему объем газа с его температурой и давлением и характеризующему полное состояние газа:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{const}$$

для любого вещества, находящегося в идеальном газовом состоянии, получаем уравнение *Клапейрона* для 1 моля

$$\frac{PV}{T} = R$$

или

$$PV = RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Для n молей газа

$$PV = nRT. \quad (1.23)$$

Число молей $n = \frac{m}{M}$, где m — масса, г; M — молярная масса газа, г/моль. Тогда

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT, \quad (1.24)$$

откуда

$$m = M \cdot \frac{PV}{RT} = \frac{22,4 \cdot \rho_0 P}{T} \quad (1.25)$$

или

$$M = m \cdot \frac{RT}{PV},$$

где ρ_0 — плотность газа при нормальных условиях, кг/м³ (г/л).

Числовое значение R зависит от того, в каких единицах выражены давление и объем газа. Так, например, если давление P выражено в абсолютных атмосферах (ата), а объем V — в дм³, то R определится следующим образом: 1 моль любого газа при температуре 0°C ($T = 273$ К) и давлении 760 мм рт. ст.

(или 1 ата) занимает объем, равный 22,4 л. Подставляя эти величины в уравнение (1.23), получим:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273} = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

В системе СИ универсальная газовая постоянная определится (1 атм = 1,01325 · 10⁵ Па, V₀ = 22,4 л = 0,0224 м³, n = 1 моль):

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,0224}{1 \cdot 273} = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

В тепловых единицах (1 Дж = 0, 239 кал) R примет следующее значение:

$$R = 8,314 \cdot 0,239 = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Пользуясь уравнением (1.25), можно вывести формулу для подсчета плотности газа (ρ) для любых давлений и температур:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 P}{T P_0}, \quad (1.26)$$

где ρ₀ — плотность газа при нормальных условиях.

По закону *Дальтона* давление смеси газов, не реагирующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений составных частей

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i = \sum_{i=1}^i p_i; \quad (1.27)$$

$$p_i = P \cdot y_i,$$

где P — общее давление смеси газов; p_i — парциальное давление i-го компонента смеси; y_i — молярная доля i-го компонента смеси.

Парциальным давлением называется давление отдельного газа, объем которого равен объему смеси.

На основании зависимости (1.27), а также из закона Бойля получаем следующее равенство:

$$p_1 = v_1 P,$$

где p₁ — парциальное давление отдельного газа, входящего в состав газовой смеси; v₁ — парциальный объем этого газа в единице объема смеси; P — общее давление смеси.

Парциальные давления отдельных газов можно выразить уравнениями:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V};$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V};$$

$$p_3 = \frac{n_3 RT}{V}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (1.27), получим закон Дальтона в другом виде

$$P = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} = \frac{RT}{V}(n_1 + n_2 + n_3),$$

где V — объем смеси, л; T — абсолютная температура, К; n_1, n_2, n_3 — числа молей газов, составляющих смесь.

Из закона Дальтона вытекает важное следствие: если известен объемный (или мольный) состав смеси газов, то все ее физические константы (мольная масса, плотность, удельный объем, теплоемкость и т. д.) подчиняются правилу аддитивности, т. е. их можно вычислить по правилу смешения.

Пользуясь законом Дальтона и уравнением Клапейрона, можно подсчитать концентрации отдельных компонентов газовой смеси в моль/л или в кмоль/м³, зная их процентное содержание. Если общее давление газовой смеси равно P , а количество какого-либо компонента A в ней равно $v_0\%$ (объемных, или, что то же, мольных), то парциальное давление этого компонента составит:

$$p_A = \frac{v_0}{100} \cdot P. \quad (1.28)$$

Отсюда, согласно уравнению (1.23), получим:

$$p_A V = n_A RT, \quad (1.29)$$

где p_A — парциальное давление компонента A в смеси; V — общий объем газовой смеси (моль/л), который в данном случае принимаем равным 1 л, так как расчетная формула выводится для 1 л газа; n_A — число молей компонента A в общем объеме смеси (в 1 л); R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура газа, К.

Подставляя указанные величины в уравнение (1.29), получаем значение n , т. е. количество компонента A в моль на 1 л смеси в зависимости от процентного содержания, его температуры (К) и общего давления P (Па) смеси:

$$n = \frac{p_A V}{RT} = \frac{v_0 P V}{100 \cdot RT}$$

или

$$n = \frac{v_0 P}{8,21 \cdot T} \text{ моль/л.}$$

1.3.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Уравнения Амага (1.21), Клапейрона (1.23) и Дальтона (1.28) применимы к реальным газам при высоких температурах и низких давлениях. При расчетах свойств газов допустимо применять законы идеальных газов для условий, при которых молярный объем не менее 5 л для одно- и двухатомных газов и не менее 20 л для более высокомолекулярных газов при 298 К.

Свойства реальных газов описываются уравнением Ван-дер-Ваальса:

1) для одного моля газа

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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{1}{V^2}; \quad (1.30)$$

2) для n молей:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT;$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2},$$

где a — постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}};$$

b — постоянная, учитывающая собственный объем молекул:

$$b = \frac{2}{3} \cdot \pi \sigma^3 N_A; \quad (1.31)$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}},$$

где $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$ — критическая температура и критическое давление газа соответственно (см. табл. П.4 приложения); N_A — постоянная Авогадро; σ — кинетический диаметр газов и молекул газов.

Значения постоянных a и b для некоторых реальных газов приведены в таблице П.5 приложения.

Из этих уравнений можно получить ряд соотношений:

$$a = 3P_{\text{кр}} V_{\text{кр}}^2 T_{\text{кр}};$$

$$b = \frac{V_{\text{кр}}}{3};$$

$$P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2};$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{8a}{27b};$$

$$R = \frac{8P_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{3T_{\text{кр}}},$$

где $V_{\text{кр}}$ — критический объем.

Уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно точно описывает состояние газа, если газ находится при температуре выше критической и 1 моль его занимает объем не менее 0,3 л.

Другое широко применяемое уравнение, которое описывает свойства реальных газов,

$$Z = \frac{PV}{nRT}, \quad (1.32)$$

где Z — коэффициент сжимаемости. Для идеальных газов $Z = 1$.

Химический потенциал газа может быть выражен через фугитивность (летучесть) чистого газа, f , которая определяется уравнением

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}}, \quad (1.33)$$

где P — давление реального газа; $P_{\text{ид}}$ — давление, которым обладал бы газ при данном объеме и температуре, если бы он подчинялся законам идеальных газов.

Уравнение (1.33) применимо только для небольших давлений.

Коэффициент фугитивности (активности), γ_f , выражается соотношением:

$$\gamma_f = f/P. \quad (1.34)$$

Для идеальных газов $\gamma_f = 1$. Коэффициенты Z и γ_f для заданных температуры и давления вычисляют приближенно графически (рис. 1.1, 1.2). Данные коэффициенты представляют собой функции приведенного давления π и приведенной температуры τ :

$$\pi = P/P_{\text{кр}},$$

$$\tau = T/T_{\text{кр}}.$$

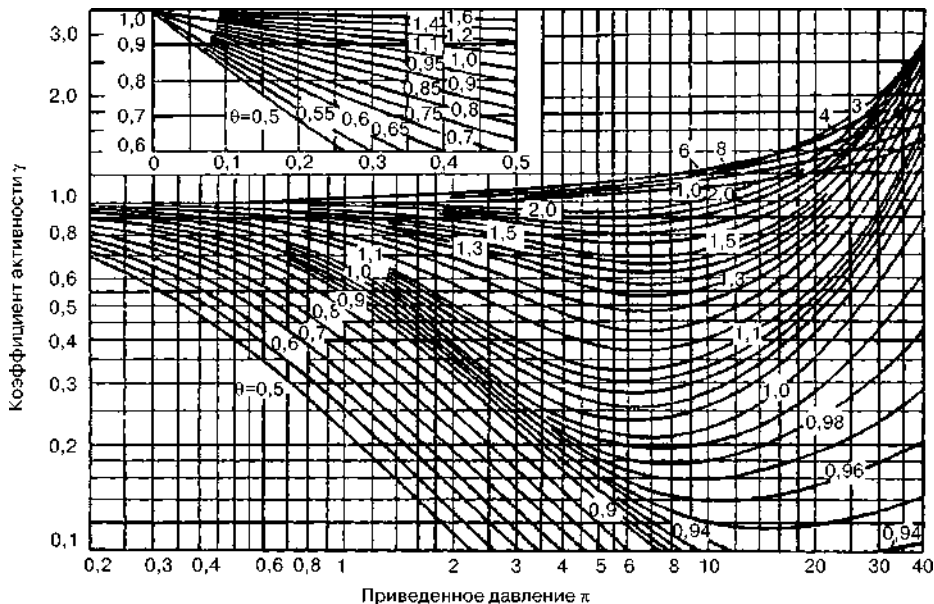


Рис. 1.1
Коэффициенты активности газов γ в зависимости
от приведенных температур τ и давлений π

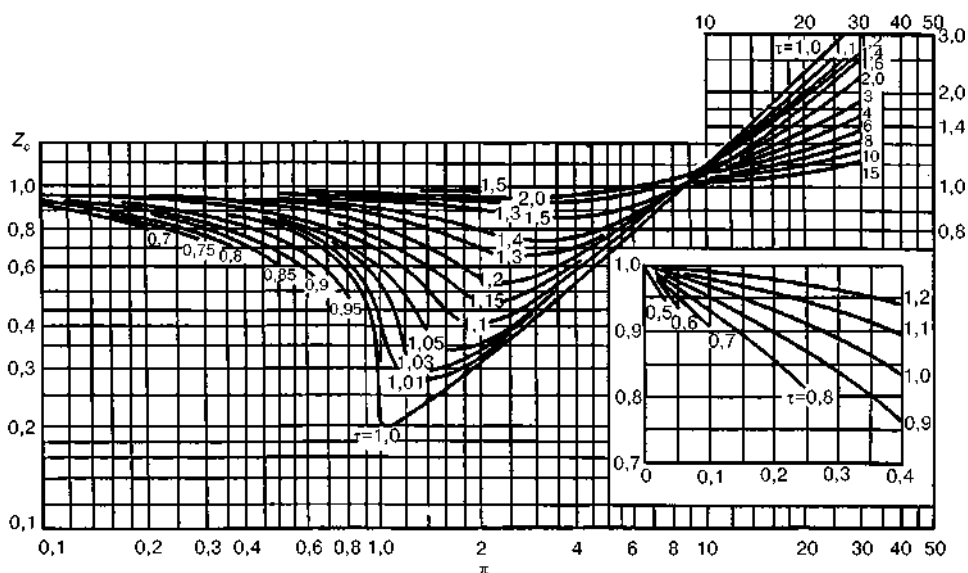


Рис. 1.2
Зависимость коэффициента сжимаемости Z
от приведенного давления π и приведенной температуры τ

Уравнение состояния в вириальной форме:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots,$$

где B и C — второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

1.3.4. ДИССОЦИАЦИЯ ГАЗОВ

Если газ диссоциирует, то степень диссоциации является мерой полноты протекания реакции диссоциации.

Степень термической диссоциации (α) определяют из уравнения

$$\alpha = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2(m-1)} = \frac{M_1 - M_2}{M_2(m-1)}, \quad (1.35)$$

где ρ_1 и M_1 — плотность и относительная молекулярная масса (безразмерная величина) недиссоциированного газа; ρ_2 и M_2 — плотность и средняя относительная молекулярная масса газа при частичной диссоциации; m — число частиц, на которое диссоциирует молекула газа.

Если газ находится в состоянии термической диссоциации, то в уравнении Клапейрона (1.23) должна быть введена поправка i , равная

$$i = \frac{n'}{n} = 1 + \alpha(q-1),$$

где n и n' — общее число молей газа до (n) и после (n') диссоциации; α — степень диссоциации газа; q — число частиц, на которое распадается 1 молекула исходного газа.

С учетом указанной поправки уравнение Клапейрона для диссоциированных газов принимает следующий вид (для n молей газа):

$$PV = inRT = [1 + \alpha(q - 1)]nRT. \quad (1.36)$$

Таким образом, пользуясь уравнением (1.36), можно подсчитать степень диссоциации газа.

1.4. ПЛОТНОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Объемной характеристикой движущейся сплошной среды является объемный расход, определяемый как объем газа, проходящий в единицу времени через контрольное сечение потока.

Для обеспечения однозначности расчетов значения объемов и расходов, входящие в расчетные зависимости, привязывают к определенным температурам и давлениям. Наиболее часто для этих целей используются так называемые нормальные ($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 101,3$ кПа) и стандартные ($t = 20^\circ\text{C}$ или 25°C , $p = 101,3$ кПа) условия.

В расчетах характеристик термодинамически равновесных систем удобно использовать не абсолютную, а относительную величину объема газа, приходящуюся на единицу его массы. Такую величину называют удельным объемом υ , $\text{м}^3/\text{кг}$. Объем единицы молярной массы идеального газа V_0 является постоянной величиной; объем 1 моля в нормальных условиях V_M составляет $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (22,4 л).

В расчетах параметров движущихся газовых систем для придания универсального характера исходным соотношениям применяют характеристику, обратную удельному объему — плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$. Для индивидуального газа плотность является однозначной физической величиной, пропорциональной молярной массе. Плотность и массу смесей не реагирующих газов в состояниях, близких к идеальному, подсчитывают по правилу аддитивности.

Плотность ρ вещества — это масса единицы объема вещества ($\text{кг}/\text{м}^3$):

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m — масса вещества, кг; V — объем вещества, м^3 .

1.4.1. ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ И ПАРОВ

Плотность газообразных веществ и паров определяют следующим образом.

Так как число молей $n = \frac{m}{M}$ связано с молярным объемом υ соотношением $\upsilon = \frac{V}{n}$ ($\text{м}^3/\text{моль}$), то для плотности имеем

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{M}{\upsilon}.$$

Плотность ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$) газа или пара при температуре T (К) и давлении P (Па) на основании уравнения Клапейрона рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{P}{R_i T}, \quad (1.37)$$

где $R_i = R/M_i$ — газовая постоянная; Дж/(кг·К), $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; M_i — молярная масса газа (пара), г/моль (кг/кмоль).

На основании уравнения Клапейрона, плотность ρ любого газа при температуре T и давлении P может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0 P}{T P_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273 P}{T P_0}, \quad (1.38)$$

где

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} \text{ кг/м}^3$$

— плотность газа при нормальных условиях ($P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па = 760 мм рт. ст. и $T_0 = 273$ К); M — молярная масса газа, г/моль (кг/кмоль); 22,4 — объем одного моля (киломоля) идеального газа при нормальных условиях, л (м^3).

Значения плотности некоторых газов приведены в таблицах П.5 и П.6 приложения.

Плотность смеси $\rho_{\text{см}}$, кг/м³, газов или паров

$$\rho_{\text{см}} = \sum v_i \rho_i, \quad (1.39)$$

где v_i — объемные (мольные) доли компонентов газовой или паровой смеси; ρ_i — плотности соответствующих компонентов, кг/м³.

Если известен химический состав газовой смеси, то плотность ее (кг/м³) при нормальных условиях можно определить по формуле

$$\rho_{\text{см}0} = \frac{M_{\text{см}}}{22,4},$$

где $M_{\text{см}}$ — молярная масса одного киломоля смеси, определяемая из выражения

$$M_{\text{см}} = \frac{M_1 v_1 + M_2 v_2 + \dots + M_n v_n}{100}.$$

Здесь M_1, M_2, \dots, M_n — молярная масса киломоля газового компонента смеси; v_1, v_2, \dots, v_n — объемные проценты каждого компонента газа в смеси.

Поскольку плотность смеси газов является аддитивной величиной, то ее величина может быть определена по уравнению

$$\rho_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{22,4} \cdot \frac{P T_0}{P_0 T}. \quad (1.40)$$

1.4.2. ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Плотность жидкости для неширокого интервала температур, далеких от их критической, выражается уравнением

$$\rho_T = \rho_{273} [1 - \beta_t (T - 273)], \quad (1.41)$$

где ρ_T — плотность при температуре T ; ρ_{273} — плотность при 273 К; β_t — коэффициент объемного термического расширения

$$\beta_t = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.42)$$

где V — объем жидкости. Если принять, что в узком интервале температур $\beta_t = \text{const}$, то

$$\beta_t = \Delta V / V,$$

где ΔV — изменение объема жидкости при нагревании ее на 1° .

Относительной плотностью Δ называется отношение плотности вещества к плотности воды:

$$\Delta = \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}}. \quad (1.43)$$

В интервале температур от 0 до 100°C плотность воды $\rho_{\text{в}}$ с достаточной для технических расчетов точностью можно считать равной $\rho_{\text{в}} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

Зависимость между плотностями жидкости при различных температурах выражается формулой

$$\rho_2 = \rho_1 [1 - \beta_t(t_2 - t_1)],$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности жидкости при температурах t_1 и t_2 , кг/м^3 ; β_t — коэффициент температурного расширения, выражающий относительное увеличение объема жидкости при увеличении температуры на 1°C .

При температуре, отличающейся от 20°C , плотность жидкости рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{ж}} = \rho_0 \frac{1}{1 + \beta_t(T - T_0)},$$

где T — абсолютная температура среды, K ; $T_0 = 273 \text{ K}$.

Коэффициент температурного расширения капельных жидкостей незначителен. Так, для воды при температуре $10 \dots 20^\circ\text{C}$ и давлении 100 кПа

$$\beta_t = 0,00015, 1/^\circ\text{C}.$$

Значения плотности некоторых жидких веществ и растворов приведены в таблице П.3 и П.8 приложения.

Плотность смеси жидкостей, при смешении которых не происходит существенных физико-химических изменений, приближенно можно рассчитывать, принимая, что объем смеси равен сумме объемов компонентов:

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{\bar{m}_1}{\rho_1} + \frac{\bar{m}_2}{\rho_2} + \dots + \frac{\bar{m}_n}{\rho_n}$$

или по формуле

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{\sum (\bar{m}_i / \rho_i)}, \quad (1.44)$$

где $\bar{m}_1, \bar{m}_2, \dots, \bar{m}_n$ — массовые доли компонентов смеси; $\rho_{\text{см}}, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ — плотности смеси и ее компонентов, кг/м^3 .

1.4.3. ПЛОТНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Для бинарной суспензии, состоящей из воды и твердой фазы, плотность ρ_c (кг/м³):

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{m_t}{\rho_t} + \frac{1-m_t}{\rho_{\text{ж}}}}, \quad (1.45)$$

где m_t — массовая доля твердой фазы в суспензии; ρ_t и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности твердой фазы и воды, кг/м³.

По аналогичной формуле плотность суспензии ρ_c :

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{m_t}{\rho_t} + \frac{1-m_t}{\rho_{\text{ж}}}.$$

Объемная доля твердых частиц в суспензии

$$q_t = \frac{\frac{m_t}{\rho_t}}{\frac{1}{\rho_c}} = \frac{m_t \rho_c}{\rho_t}. \quad (1.46)$$

Плотность бинарных суспензий ρ_c (кг/м³) можно рассчитать по формуле

$$\rho_c = \rho_t \varphi_t + \rho_{\text{ж}}(1 - \varphi_t),$$

где φ_t — объемная доля твердой фазы в суспензии:

$$\varphi_t = m_t \cdot \frac{\rho_c}{\rho_t}. \quad (1.47)$$

При известной плотности водной суспензии ρ_c и плотности твердой фазы ρ_t массовую концентрацию суспензии m_t (%) рассчитывают по формуле

$$m_t = \frac{\rho_t(\rho_c - 1000)}{\rho_c(\rho_t - 1000)} \cdot 100. \quad (1.48)$$

Значения плотности некоторых твердых веществ приведены в таблице П.9 приложения.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Физико-химические свойства дисперсных систем играют огромную и подчас решающую роль при проведении технологических процессов инженерной экологии. Большинство технологических сред в той или иной мере являются дисперсными системами.

Общим признаком дисперсных систем является наличие поверхности раздела фаз, т. е. гетерогенность системы. Так как дисперсные системы гетерогенны, то они состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется *дисперсионной средой*. Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют *дисперсной фазой*.

Важнейшее значение для исследования исходных веществ и продуктов переработки процессов инженерной экологии имеют условия формирования дисперсных систем, их устойчивость, поверхностные явления на границе раздела фаз и равновесие фаз.

Классификация дисперсных систем. Дисперсные системы весьма многообразны, отличаются по составу дисперсной фазы и дисперсионной среды, размерам, свойствам, что затрудняет их единую классификацию.

Т а б л и ц а 2.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Система	Название системы
Жидкость	Газ	ж — г	Туманы
Твердое тело	То же	т — г	Дым, пыли
Газ	Жидкость	г — ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	То же	ж — ж	Эмульсии
Твердое тело	То же	т — ж	Коллоидные растворы, суспензии
Газ	Твердое тело	г — т	Твердые пены, пористые тела
Жидкость	То же	ж — т	Твердые эмульсии
Твердое тело	То же	т — т	Твердые золи, сплавы

Наиболее общая классификация дисперсных систем, разработанная В. О. Оствальдом, основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Она исходит из того, что каждая из фаз дисперсной системы может существовать в любом из трех агрегатных состояний (твердом, жидком или газообразном), т. е. теоретически возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды. Практически реализуются только восемь из них, так как газы в обычных условиях растворимы друг в друге неограниченно и образуют гомогенную систему. В науке и технике каждая из возможных комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды получила свое название (табл. 2.1).

2.1. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы представляют частный случай дисперсий, в которых поверхностные свойства вещества, отличающиеся от свойств в объеме, играют значительную роль. Сильное развитие поверхности (количественное изменение) приводит в данном случае к появлению новых качеств, новых свойств, присущих только коллоидам. Эти свойства позволяют рассматривать коллоидные системы как особое состояние вещества (качественное изменение), характеризующее, в частности, сильным развитием адсорбционных процессов.

Разделение коллоидной системы на дисперсную фазу и дисперсионную среду достаточно условно. Обычно придерживаются правила, что дисперсионной среды должно быть больше, чем дисперсной фазы.

Коллоидные системы чрезвычайно разнообразны. Они весьма распространены в природе и широко используются во многих производствах. Ряд видов промышленной продукции относится к коллоидным или несколько более грубодисперсным системам.

Коллоидные частицы, отличаясь максимально развитой поверхностью и вместе с тем максимальным энергетическим пересыщением, являются наиболее активными катализаторами (коллоидные платина, палладий, иридий, осмий, порошки железа). Коллоидные катализаторы по активности во много раз превышают гетерогенные катализаторы и активны уже при комнатной температуре.

Ряд процессов инженерной защиты окружающей среды от промышленных выбросов и сбросов во многих случаях основаны на коллоидных процессах. Сюда относится водо- и газоочистка. Водоочистка сводится к коагуляции взвешенных в воде мельчайших частиц электролитами или к извлечению из воды адсорбцией ненужных примесей. Газоочистка в электрофильтрах основана на дестабилизации и оседании мельчайших заряженных жидких или твердых частиц на электроде с противоположным зарядом.

Размер частиц коллоидной фазы лежит в пределах $10^{-7} \dots 10^{-5}$ см. Верхний их предел ограничен тем, что за ним идут уже обычные молекулярные растворы, размеры отдельных молекул которых имеют порядок 10^{-8} см. Нижний предел обусловлен тем, что при больших чем 10^{-5} см размерах коллоидные системы теряют одно из основных своих качеств — способность к тепловому

(броуновскому) движению частиц дисперсной фазы в газообразной и жидкой дисперсионных средах. В связи со столь малыми размерами дисперсной фазы коллоидные системы часто называют *ультрамикрогетерогенными системами*, а также *коллоидными растворами*.

Близки к коллоидным по свойствам и более грубые системы (размеры частиц $10^{-4} \dots 10^{-3}$ см), называемые *микрогетерогенными*.

В целом по размерам частиц коллоидные и микрогетерогенные системы занимают промежуточное положение между молекулярно-дисперсными системами (растворами) и системами с более крупными (*грубодисперсными*) частицами.

В коллоидной химии все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, называют золями. Золи с газовой дисперсионной средой известны как аэрозоли (системы ж — г и т — г), а с жидкой — как лиозоли или гидрозоли, если дисперсионная среда представлена водой. Дисперсность аэрозолей большей частью ниже коллоидной, поэтому их правильнее было бы именовать аэродисперсными системами. По крупности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяют на дымы с частицами $10^{-7} \dots 10^{-3}$ см и на пыли, размер частиц которых обычно больше 10^{-3} см. Туманы, т. е. аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, как правило, содержат довольно крупные капельки размером $10^{-5} \dots 10^{-3}$ см. Их плотность из-за рыхлости значительно меньше плотности крупных частиц веществ, из которых они состоят.

К аэрозолям по своим свойствам примыкают порошки, которые можно рассматривать как аэрозоли со скоагулировавшей твердой дисперсной фазой, образовавшей осадок (аэрогель). Большая часть порошков имеет частицы с размерами, превышающими коллоидные. Твердые эмульсии встречаются редко.

Важным свойством коллоидных систем являются характер и интенсивность взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Многие основные свойства коллоидных систем в немалой степени определяются этим обстоятельством. Особенно сильно взаимодействие может быть выражено в системах с жидкой дисперсионной средой.

Аэрозоли. Условное обозначение т — г, ж — г. Представляют собой дисперсную систему, в которой дисперсной средой является газ, в частности, воздух, а дисперсной фазой — твердые или жидкие частицы.

Интервал дисперсности аэрозольных частиц весьма велик: от 10^{-7} до 1 см. Нижний предел определяется возможностью длительного самостоятельного существования весьма малых частиц; верхний предел ограничен тем, что крупные частицы весьма быстро осаждаются под действием сил тяжести и во взвешенном состоянии практически не наблюдаются. Наиболее мелкие (тонкие) аэрозольные частицы по размерам близки к крупным молекулам, а для наиболее крупных наибольший размер определяется их способностью более или менее длительное время находиться во взвешенном состоянии. Обычно речь идет о частицах размером до 100...200 мкм, а по некоторым представлениям до 500 мкм.

По механизму своего образования различают диспергационные и конденсационные аэрозоли. Диспергационные аэрозоли образуются при измель-

чении (диспергировании) твердых и жидких веществ. Конденсационные аэрозоли образуются при конденсации насыщенных паров, а также в результате газовых реакций.

Конденсационные аэрозоли. Некоторые газы и пары взаимодействуют друг с другом с образованием продуктов, имеющих при обычных температурах низкое давление пара. Так образуется дым NH_4Cl при взаимодействии HCl и NH_3 или туман H_2SO_4 при взаимодействии паров SO_2 и воды. Поскольку газы состоят из свободных молекул, то и реакция должна происходить между последними, и только что возникший продукт реакции также должен находиться в виде свободных молекул. Из них путем агрегации и конденсации образуются очень мелкие жидкие или твердые первичные частицы, скорость возникновения которых определяется степенью пересыщения продукта реакции. Таким образом, образование тумана или дыма при химическом взаимодействии газообразных веществ является по существу конденсационным процессом.

При получении гигроскопичных аэрозолей конденсация начинается с взаимодействия пара вещества с атмосферной влагой. При этом образуются гигроскопичные ядра, на которых вода продолжает конденсироваться до тех пор, пока давление пара образованного таким образом раствора не придет в равновесие с парциальным давлением водяного пара в атмосфере. На самой ранней стадии процесса увеличение массовой концентрации аэрозолей, например при возрастании относительной влажности воздуха, приводит не к укрупнению отдельных частиц, а к увеличению их числа. Однако спустя очень короткое время основным фактором, определяющим размер частиц, становится коагуляция, скорость которой пропорциональна квадрату числа частиц в единице объема и поэтому тем больше, чем выше массовая концентрация аэрозоля.

Образование аэрозолей при горении. При сжигании различных видов топлива возникают сложные аэрозоли. Основной механизм образования дыма при горении также заключается в конденсации пара. В зоне реакции молекулы сталкиваются между собой, образуя ядра, из которых путем захвата других молекул вырастают первичные частицы. Можно различить два типа таких частиц:

а) кристаллические первичные частицы, образующиеся в том случае, когда отношение энергии активации диффузии молекул к фактору $k_B T$ достаточно мало и возможна перегруппировка молекул в кристаллическую форму;

б) аморфные первичные частицы, образующиеся в условиях, когда это отношение слишком велико, чтобы допустить такую перегруппировку.

Диспергационные аэрозоли обычно значительно грубее, чем конденсационные, обладают большей полидисперсностью, имеют неправильную форму. Конденсационные аэрозоли имеют часто правильную шарообразную или кристаллическую форму и при коагуляции, сливаясь, снова получают шарообразную форму.

На практике часто приходится встречаться с аэрозолями, включающими ультрамикроскопические частицы как диспергационного, так и конденсационного происхождения.

К аэрозолям относятся пыли, туманы и дымы.

Туман представляет собой газообразную среду с жидкими частицами как конденсационными, так и диспергационными, независимо от их дисперсности. Частицы тумана представляют собой сферические капли, размер которых зависит от способа их образования (от субмикроскопических размеров до сотен микрометров).

Дымы являются конденсационными аэрозолями с твердой дисперсной фазой или включающие частицы и твердые, и жидкие. Крупность частиц дыма лежит в пределах от 5 мкм до субмикроскопических размеров ($< 0,1$ мкм).

Основное внимание уделено рассмотрению пыли, так как в большинстве случаев воздух приходится очищать от данного вида аэрозоля. Большинство систем санитарной очистки предназначено для улавливания пыли.

Пыль представляет собой дисперсную систему (условное обозначение τ — г), состоящую из газообразной дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы, частицы которой по размерам находятся в диапазоне от близких к молекулам до видимых невооруженным глазом (примерно от 0,001 до 100 мкм) и обладают свойством находиться во взвешенном состоянии более или менее продолжительное время.

Пылью обычно также называют совокупность осевших из воздуха частиц (гель или аэрогель). Твердые частицы в дисперсных системах могут образовываться в результате процессов измельчения (диспергации), конденсации и различных химических реакций. Под действием газовых или воздушных потоков они переходят во взвешенное состояние и при определенных условиях образуют то, что принято называть пылью.

Пыль может быть классифицирована по нескольким признакам.

В зависимости от происхождения различают пыль естественного происхождения и промышленную.

К пыли естественного происхождения относят пыль, образующуюся в результате эрозии почвы, а также пыль, возникающую при выветривании горных пород, пыль космического происхождения и т. д. Естественное происхождение имеют также органические пылевидные частицы — пыльца, споры растений.

Промышленная пыль возникает в процессе производства. Каждому виду производства, каждому материалу или виду сырья сопутствует определенный вид пыли.

Гетерогенные газовые выбросы рассматривают как неравновесные системы. Поэтому свойства газовой среды (дисперсионной фазы) и взвешенных частиц (дисперсной фазы) рассматривают отдельно. Для описания характеристик газовой фазы применяется приближение смеси идеальных газов, а для дисперсных частиц — нормальное распределение случайных величин.

Состав взвешенных частиц аэрозолей характеризуют концентрацией и дисперсностью. Концентрацию дисперсной фазы чаще всего представляют как массу частиц в единице объема дисперсионной фазы. Масса частиц, содержащихся в единице объема газа или воздуха (г/м^3 , мг/м^3), называется *концентрацией* аэрозоля. Число частиц в единице объема газа или воздуха ($1/\text{м}^3$) представляет собой концентрацию аэрозоля по числу частиц.

Дисперсностью называют совокупность размеров всех частиц гетерогенной системы, которую разбивают на интервалы. Частицы с размерами, составляющих какой-либо интервал, относят к соответствующей фракции. Совокупность всех фракций аэрозоля называют фракционным составом его дисперсной фазы. Дисперсность в значительной мере определяет свойства аэрозолей. В результате измельчения изменяются некоторые свойства вещества и приобретаются новые. Это вызвано, в основном, тем, что при диспергировании вещества многократно увеличивается его суммарная поверхность. В результате резкого увеличения суммарной поверхности вещества повышается поверхностная энергия, что влечет за собой увеличение физической и химической активности. Очень быстро и интенсивно протекают реакции окисления этих веществ. Кроме физических и химических свойств, дисперсный состав определяет в значительной мере характер и условия распространения аэрозолей в воздушной среде. Мелкодисперсный аэрозоль осаждается значительно медленнее, а особо мелкодисперсные аэрозоли практически вообще не осаждаются. Таким образом, рассеивание частиц аэрозолей в воздухе в значительной мере определяется их дисперсным составом.

Электрические свойства (удельное электрическое сопротивление, электрический заряд аэрозоля) оказывают значительное влияние на поведение аэрозольных частиц. Аэрозольные частицы могут иметь положительный или отрицательный заряд, либо быть нейтральными. Электрические силы во многом определяют процесс коагуляции, устойчивость аэрозольных агрегатов, взрывоопасность пыли, воздействие аэрозолей на живые организмы. Способность образовывать с воздухом взрывоопасную смесь и способность к воспламенению и взрывам являются важнейшими отрицательными свойствами многих видов пыли.

Аэрозоль — неустойчивая система. Аэрозольная система не находится в неизменном состоянии, при этом происходит непрерывное взаимодействие частиц. Аэрозоль, как и всякая дисперсная система, характеризуется кинетической устойчивостью против седиментации и агрегативной устойчивостью против коагуляции. В результате взаимодействия частиц происходит их укрупнение (агрегирование, агломерация) в результате коагуляции, разрушение агломератов, осаждение частиц и т. д. Наибольшая роль в коагуляции принадлежит молекулярным силам и силам электрического притяжения.

Порошки. Уловленные или осажденные частицы пыли отождествляют с понятием порошок, т. е. материал, который обладает свойствами, присущими сыпучим материалам.

Порошками (условное обозначение т — г) называются высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой — воздух или другой газ.

В порошках частицы дисперсной фазы находятся в контакте друг с другом. Термин «порошки» применяют к высокодисперсным системам с размером частиц, меньшим некоторого критического значения, при котором силы межчастичного взаимодействия становятся соизмеримыми с массой частиц. Наибольшее распространение имеют порошки с размерами частиц от 1 до

100 мкм. Удельная межфазная поверхность таких порошков меняется в пределах от нескольких м²/г (сажа) до долей м²/г (мелкие пески).

Порошки классифицируют:

- по форме частиц (равноосные, волокнистые, плоские);
- по межчастичному взаимодействию (связнодисперсные, свободнодисперсные);
- по размерам частиц дисперсной фазы: песок ($2 \cdot 10^{-5} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-3}$ м); пыль ($2 \cdot 10^{-6} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-5}$ м); пудра ($d < 2 \cdot 10^{-6}$ м).

Порошки, так же как любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов — диспергационными и конденсационными.

Порошки рассматривают с точки зрения природы вещества дисперсной фазы и размеров частиц.

Также как и у пыли размеры частиц порошка характеризуются *дисперсностью*. От размера частиц зависит удельная площадь межфазной поверхности $S_{уд}$, м⁻¹. Под удельной поверхностью частиц порошка (пыли) понимают отношение поверхности всех частиц к их массе или объему. Значение удельной поверхности позволяет судить о дисперсности частиц порошка (пыли). От удельной поверхности зависят многие свойства порошка, пыли и пылевидных материалов.

Для сферической частицы радиуса r (диаметра d):

$$S_{уд} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d},$$

а для частиц сложной формы

$$S_{уд} = \frac{\beta}{d},$$

где β — коэффициент, зависящий от формы частиц ($\beta > 6$).

Увеличение удельной межфазной поверхности приводит к изменению качественных свойств порошков как положительных, так и отрицательных.

Начиная с некоторого критического размера частиц ($d_{кр}$), сила связи между частицами $F_{св}$ становится равной силе тяжести:

$$\sum_{i=1}^n F_{св} = m g,$$

где n — число контактов; m — масса частицы; g — ускорение силы тяжести.

Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к самопроизвольному образованию пространственных структур.

Для высокодисперсных порошков критический размер

$$d_{кр} \approx 3 \sqrt{\frac{F_{св}}{\Delta \rho g}},$$

где $\Delta \rho$ — эффективная плотность частицы в дисперсионной среде ($\Delta \rho = \rho_{ч} - \rho_{г} \approx \rho_{ч}$).

При расчете реальных значений $d_{кр}$ получается величина около 100 мкм. Для увлажненных порошков, в которых существенную роль играют капил-

лярные силы, значение $d_{кр}$ на порядок больше. Значение $d_{кр}$ служит *критерием агрегируемости* порошка.

Высокодисперсные порошки с диаметром частиц d гораздо меньше $d_{кр}$ являются *связнодисперсными*, в них возникает пространственная структура. Если $d \gg d_{кр}$, то такие порошки являются *свободнодисперсными*.

Свойства частиц порошков и уловленной пыли определяются такими явлениями, как когезия, адгезия, аутогезия.

Взаимодействие частиц порошка (пыли) между собой называется *аутогезией*. Аутогенным воздействием вызывается образование конгломератов порошка и пыли. Взаимодействие порошка и пылевых частиц с поверхностями называется *адгезией*. Обычно, когда речь идет о взаимодействии частиц между собой, явления аутогезии именуют *слипаемостью*. Она обусловлена силами электрического, молекулярного и капиллярного происхождения. В качестве показателя слипаемости принимают прочность слоя частиц на разрыв.

Частицы порошка и пыли характеризуются рядом одинаковых свойств, в частности *плотностью*.

Различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность, кг/м^3 , частиц порошка и аэрогеля (осевшей пыли). Истинная плотность представляет собой массу единицы объема вещества, из которого образована пыль и порошок. Кажущаяся плотность — это масса единицы объема частиц, включая объем закрытых пор. Кажущаяся плотность монолитной частицы равна истинной плотности данной частицы. Насыпная плотность — масса единицы объема порошка (уловленной пыли), свободно насыпанного в емкость. В объеме, занимаемый порошком, входят внутренние поры частиц и промежуточное пространство между ними.

Гигроскопичностью частиц порошка и пыли называется их способность поглощать влагу из воздуха. Поглощение влаги оказывает влияние на такие свойства порошков и пыли, как электрическая проводимость, слипаемость, сыпучесть и др.

Абразивность — способность частиц порошка и пыли вызывать истирание стенок конструкций и аппаратов, с которыми соприкасается пылегазовый поток или порошок при своем движении. Она зависит от твердости и плотности вещества, из которого образовалась пыль или порошок, размера частиц, их формы, скорости потока.

Сыпучесть характеризует подвижность частиц порошков и уловленной пыли относительно друг друга и их способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера частиц, их влажности и степени уплотнения.

Лиозоли. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, обозначаемые г — ж, ж — ж и т — ж, называют *лиозолями*.

В зависимости от взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз дисперсные системы могут быть лиофильными или лиофобными. *Леофильностью* коллоидов называют способность частиц дисперсной фазы сильно и в большом количестве связывать молекулы жидкой дисперсионной среды

с образованием *сольватной* оболочки. В противоположном случае говорят о *лиофобности* коллоида. В частном случае гидрозолей применяют термины *гидрофильность* и *гидрофобность*.

Образование лиофобных дисперсных систем требует затраты работы либо подводимой извне, либо за счет протекания внутренних процессов в самой системе. Возникшие таким образом дисперсные системы являются термодинамически неравновесными и требуют для своего длительного сохранения специальной стабилизации. В противном случае частицы укрупняются, что приводит к разрушению дисперсной системы вплоть до разделения ее на микрофазы.

Энергия образования единицы поверхности раздела фаз определяется величиной удельной поверхностной энергии образования (поверхностным натяжением), σ .

Благодаря гигантским размерам молекул, представляющих очень гибкие и длинные цепи, истинные растворы высокомолекулярных веществ по многим свойствам близки к коллоидным растворам.

Суспензии. Условное обозначение т — ж. Это грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы твердого вещества размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой — жидкость.

Формально суспензии от лиозолей (коллоидных растворов) отличаются только размерами частиц дисперсной фазы. Размеры твердых частиц в суспензиях ($d \geq 10^{-5}$ см) могут быть на несколько порядков больше, чем в лиозолях ($10^{-7} \dots 10^{-5}$ см). Это количественное различие обуславливает чрезвычайно важную особенность суспензий: в большинстве суспензий частички твердой фазы не участвуют в броуновском движении. Поэтому свойства суспензий существенно отличаются от свойств коллоидных растворов; их рассматривают как самостоятельный вид дисперсных систем.

Суспензии классифицируются по нескольким признакам:

- по природе дисперсионной среды (органические суспензии и водные суспензии);
- по размерам частиц дисперсной фазы: грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см), тонкие суспензии ($5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), мути ($10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).

По концентрации частиц дисперсной фазы: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление между частицами отсутствует и каждая частица кинетически независима. Разбавленные суспензии — это *свободнодисперсные бесструктурные системы*.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Таким образом, концентрированные суспензии — это *связнодисперсные структурированные системы*.

Суспензии характеризуются кинетической (седиментационной) устойчивостью, т. е. способностью системы противостоять силе тяжести, и агрегативной устойчивостью — способностью противостоять коагуляции.

Суспензии так же, как и любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: со стороны грубодисперсных систем — *дис-*

пергационными методами, со стороны истинных растворов — *конденсационными методами*.

Суспензии — это взвеси *порошков* в жидкости. Следовательно, наиболее простым и широко распространенным как в промышленности, так и в быту, методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание соответствующего порошка в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т. д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие порошки растирают с небольшим количеством жидкости.

Все методы, которые используются для получения лиозолой, можно применять и для получения суспензий. При этом необходимо, чтобы степень измельчения диспергационными методами была меньше, чем при получении лиозолой. При конденсационных методах конденсацию необходимо проводить так, чтобы образовывались частицы, имеющие размеры $10^{-5} \dots 10^{-2}$ см. Размер образующихся частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей кристаллов и их роста. При *небольших* степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при *больших* — мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию практически монодисперсных суспензий. Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании, когда мелкие кристаллы растворяются, а за их счет растут крупные.

При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать также введением ПАВ.

Эмульсии. Эмульсией (условное обозначение ж — ж) называется микрогетерогенная система, состоящая из взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек.

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется дисперсной фазой. Жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Условно эмульсии обозначают в виде дроби $ж_1/ж_2$, где в числителе указано агрегатное состояние фазы (жидкость 1), а в знаменателе агрегатное состояние среды (жидкость 2).

Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам:

- по концентрации дисперсной фазы c_d : разбавленные ($c_d \leq 0,1\%$ (об.)), концентрированные ($0,1\% \leq c_d < 74\%$ (об.)), высококонцентрированные (желатинированные) ($c_d > 74\%$ (об.));
- по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (прямые) — м/в, эмульсии II рода (обратные) — в/м.

Принято любую полярную жидкость обозначать буквой «в» — «вода», а неполярную буквой «м» — «масло».

В эмульсиях I рода капельки неполярной жидкости (масла) распределены в полярной (воде). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярна.

Капли эмульсии могут быть получены двумя различными путями: *конденсационным* методом, выращивая их из малых центров каплеобразования, и *диспергационным*, дробя крупные капли.

При получении эмульсии чем больше энергии будет затрачено на ее образование, тем более неустойчивой она будет. Чтобы придать эмульсии *относительную* устойчивость, используют специальные вещества — стабилизаторы, называемые *эмульгаторами*. Практически все эмульсии (за исключением некоторых, образующихся самопроизвольно) получают только в присутствии эмульгаторов.

Для оценки свойств эмульсий существует несколько характеристик, основными из которых являются: дисперсность эмульсии; устойчивость во времени; концентрация дисперсной фазы.

Дисперсность эмульсии определяется размерами частиц дисперсной фазы.

Устойчивость во времени обычно характеризуется одной из двух величин — скоростью расслоения эмульсии и временем жизни отдельных капель в контакте с другими.

Концентрация капелек в эмульсиях играет большую роль и во многом определяет их свойства.

Агрегативная устойчивость эмульсий — это способность сохранять во времени неизменными размеры капель дисперсной фазы, т. е. противостоять коалесценции. Существует несколько факторов агрегативной устойчивости: электростатический фактор устойчивости; адсорбционно-сольватный фактор устойчивости; структурно-механический фактор устойчивости.

Пены. Условное обозначение г — ж. Это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой — жидкость в виде тонких пленок.

Термин «грубодисперсные» означает, что пузырьки газа могут иметь и *макроразмеры* вплоть до 10 см. Слово «высококонцентрированная» означает, что в системе концентрация пузырьков газа должна быть больше, чем 74% (об.). В этом случае пузырьки газа имеют не сферическую форму, а форму многогранников. Если пена монодисперсна, т. е. все пузырьки газа имеют одинаковые размеры, то каждый пузырек газа имеет форму правильного

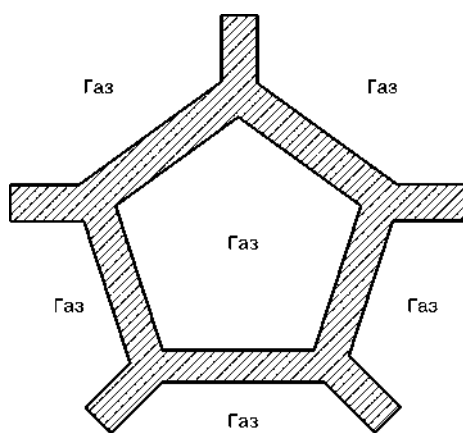


Рис. 2.1
Схемы строения пены

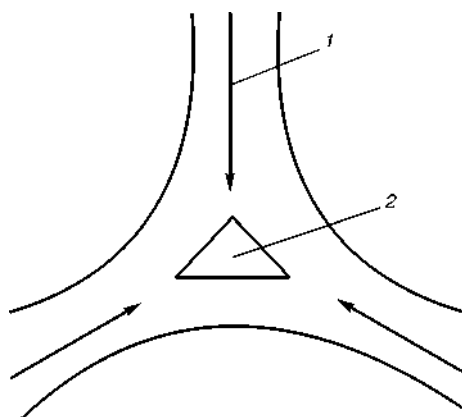


Рис. 2.2
Поперечное сечение канала Плато:
1 — пленка жидкости; 2 — канал.

пентагонального додекаэдра — двенадцатигранника, любая сторона которого представляет собой правильный пятиугольник (рис. 2.1).

Многогранные пузырьки газа разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. В зоне соприкосновения трех пленок, принадлежащих трем соприкасающимся пузырькам, образуется канал Плато. В плоскости рисунка (рис. 2.2) канал имеет форму зазора между тремя соприкасающимися цилиндрами — пузырьками газа.

Поскольку натяжение пленок $\gamma = 2\sigma$ (σ — поверхностное натяжение жидкости) одинаково, силы натяжения их в одной плоскости могут уравновеситься только при одинаковых углах между пленками, равных 120° .

В каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся 4 канала. Место пересечения каналов называется *узлом*. Каналы пронизывают всю структуру пены, представляя собой цельную пространственную систему. Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, а следовательно, она наиболее устойчива.

Если же пена *полидисперсна* (пузырьки газа имеют разные размеры), форма правильного пентагонального додекаэдра нарушается, и это приводит к снижению устойчивости.

При концентрации дисперсной фазы меньше 74% (об.) — пузырьки газа имеют сферическую форму, и толщина жидких прослоек соизмерима с размерами газовых пузырьков. Такая система называется *газовой эмульсией*. Газовые эмульсии, в отличие от пен, являются бесструктурными системами.

Несмотря на то что пузырьки газа могут иметь макроразмеры, пена является *микрогетерогенной системой*. Это обусловлено тем, что дисперсионная среда (жидкость) хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие *микроразмеры* (толщина пленки соизмерима с длиной световой волны).

Пену, как любую дисперсную систему, можно получить двумя путями: из грубодисперсных систем, используя диспергационные методы, и из истинных растворов с помощью конденсационных методов. Пену можно получить только в присутствии специального вещества — стабилизатора, часто называемого *пенообразователем*.

Основные характеристики пен: *кратность пены* (отношение всего объема пены к объему содержащейся в ней жидкости); *дисперсность пены*; *устойчивость во времени*.

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми системами. Их образование сопровождается увеличением свободной энергии. Избыточная энергия вызывает самопроизвольные процессы, которые ведут к уменьшению дисперсности и разрушению ее как дисперсной системы. Минимальное значение свободной энергии достигается при полном разделении пены на две сплошные фазы: жидкость и газ.

Пены обладают только относительной устойчивостью, которая подразделяется на два вида:

а) кинетическая (седиментационная) устойчивость — способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т. е. способность системы противостоять силе тяжести;

б) агрегативная устойчивость — способность сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы (дисперсность) и их индивидуальность.

Из-за негативных последствий пенообразования при проведении ряда технологических процессов пену необходимо уничтожать при очистке сточных вод, при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей и во многих других случаях.

2.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Поверхностные свойства веществ играют важную роль в таких явлениях, как адсорбция, смачиваемость поверхности, капиллярные явления и гетерогенный катализ.

В значительной степени поверхностными явлениями, в частности величиной поверхностного натяжения, определяются процессы перехода примесей из одной фазы в другую (системы «газовый пузырек — коллоидные частицы» при флотации примесей из сточных вод) и кристаллизации (при очистке сточных вод от примесей).

На смачивании пыли распыленной водой основано мокрое пылеулавливание.

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое. Поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. К таким телам относятся поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы.

Для золей, у которых линейные размеры частиц лежат в пределах от 0,1 мкм до 1 мкм, удельная поверхность составляет от $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ до $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ и поэтому поверхностные явления в золях имеют большое значение.

В основе смачиваемости, капиллярности, гетерогенного катализа лежат те или иные свойства поверхности, отличные от объемных свойств тела. Отличие обусловлено тем, что молекулы внутри фазы испытывают в среднем одинаковое притяжение со всех сторон, молекулы же поверхностного слоя подвергаются неравному притяжению со стороны внутренних слоев вещества и со стороны окружающей среды. Так, на границе раздела «жидкость — воздух» молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают большее притяжение со стороны соседних молекул внутренних слоев жидкости, чем со стороны молекул газа. Это обуславливает избыток свободной (нескомпенсированной) энергии в поверхностном слое жидкости. Очевидно, что подобное наблюдается и на поверхности твердой фазы. В этих и аналогичных случаях наличие избытка энергии в поверхностном слое определяет основные особенности последнего.

Если поверхность сравнительно невелика, то ее влияние проявляется слабо. Однако по мере увеличения поверхности, например, при измельчении вещества, влияние поверхностных свойств проявляется все сильнее (в степени пропорциональной квадрату уменьшения линейных размеров частиц). Поверхность некоторых веществ (адсорбентов, катализаторов) может достигать нескольких сотен квадратных метров на один грамм их массы.

2.2.1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Для увеличения поверхности конденсированных веществ требуется разорвать связи, существующие между их частицами, т. е. произвести определенную работу. Величина этой работы, отнесенная к единице площади, получила название *поверхностного натяжения* σ . Единицей его измерения является Н/м (Дж/м²).

Поверхностное натяжение σ возникает на границе раздела фаз. Избыток поверхностной энергии (поверхностное натяжение) приводит к тому, что возникают силы, стремящиеся сократить поверхность, чтобы минимизировать ее энергетический уровень. Они направлены по касательной к поверхности.

Молекулы, находящиеся в поверхностном слое, отличаются от молекул внутри фазы по своему энергетическому состоянию. Молекула внутри фазы окружена себе подобными, и силы межмолекулярного взаимодействия в этом случае скомпенсированы. Когда же молекула находится в поверхностном слое, она вступает в межмолекулярные взаимодействия с молекулами различных фаз, возникает результирующая сила P , направленная в сторону той фазы, в которой силы межмолекулярного взаимодействия больше. Силу P часто называют *внутренним давлением*. Чтобы переместить молекулу из объема фазы на поверхность, надо совершить работу против внутреннего давления. Следовательно, молекулы поверхностного слоя по сравнению с внутрифазными молекулами обладают избытком свободной энергии. Ее мерой и является поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение (по Гиббсу) — избыток свободной энергии системы на единицу поверхности раздела фаз. По своему физическому смыслу поверхностное натяжение — работа, необходимая для образования единицы площади поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение σ равно обратимой изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

При $T = \text{const}$

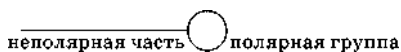
$$\sigma = -\frac{\delta A}{dS_{1,2}},$$

где δA — обратимая изотермическая работа образования площади поверхности $dS_{1,2}$; так как $\delta A < 0$ (над системой совершается работа), то в формулу вводится знак «-».

Поверхностное натяжение растворов может сильно отличаться от поверхностных свойств чистых жидкостей. В растворе самопроизвольно протекает процесс перехода в поверхностный слой и увеличение концентрации того компонента, от прибавления которого поверхностное натяжение жидкости уменьшается, т. е. снижается избыточная поверхностная энергия. Обычно таким компонентом является тот, который в чистом состоянии обладает меньшим поверхностным натяжением.

Растворенные вещества, способные снижать поверхностное натяжение растворов, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). По отношению к водным растворам поверхностно-активными служат спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие дифильное

строение, т. е. полярную часть (функциональную группу) и неполярную часть (углеводородный радикал). Молекулы ПАВ изображают так:



ПАВ по отношению к воде менее полярны. Молекулы ПАВ взаимодействуют с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой. Полярные молекулы воды взаимодействуют с полярными группами ПАВ, а неполярные части ПАВ стараются вытолкнуть на поверхность, что приводит к снижению интенсивности силового поля и снижению поверхностного натяжения.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Ионы, образующиеся при диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора. Оставшиеся на поверхности раствора ионы создают силовое поле и повышают поверхностное натяжение.

Вещества, растворение которых не приводит к изменению поверхностного натяжения, называются *поверхностно-неактивными веществами* (ПНВ). Это органические вещества, у которых много полярных групп, например, сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

Адсорбция на границе жидкий раствор — газ заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа.

Величину адсорбции позволяет определить *уравнение Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2.1)$$

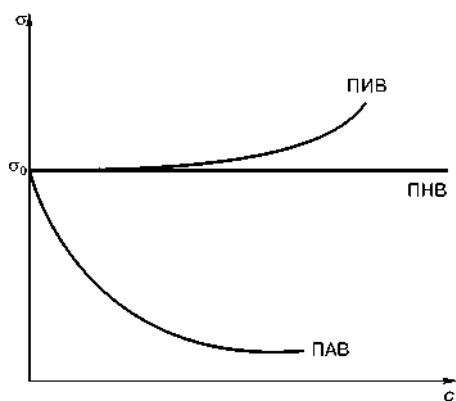


Рис. 2.3

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ, ПИВ и ПНВ:

σ_0 — поверхностное натяжение растворителя.

где Γ — избыточная адсорбция ПАВ из раствора, которая показывает на сколько 1 м^2 поверхностного слоя содержит больше (меньше) молей растворенного вещества, чем такой же слой в объеме фазы, моль/ м^2 ; c — молярная концентрация раствора, моль/ дм^3 ; σ — поверхностное натяжение раствора, Дж/ м^2 ; $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при постоянной температуре $\sigma = f(c)$ называют *изотермой поверхностного натяжения*. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, ПИВ и ПНВ представлены на рисунке 2.3.

Величина $(-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$ называется *поверхностной активностью* ПАВ, которая обозначается g (в честь Дж. Гиббса) и измеряется в Дж·м/моль.

Поверхностная активность определяется графически, путем построения касательной к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ в точке ее пересечения с осью ординат (σ_0) (рис. 2.4).

В соответствии с геометрической трактовкой первой производной $g = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha$.

Если известна кривая $\sigma = f(c)$, можно вычислить избыточную адсорбцию Γ_i для нескольких значений концентрации c_i и построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$. Для этого необходимо провести касательные к точкам (c_i, σ_i) на кривой $\sigma(c)$, определить $\operatorname{tg} \alpha_i = -d\sigma_i/dc_i$ и рассчитать Γ_i по уравнению Гиббса (2.1).

По мере увеличения концентрации адсорбция возрастает вначале резко, затем все медленнее, приближаясь к некоторой величине, называемой *предельной адсорбцией* Γ_{\max} .

Предельная избыточная адсорбция ПАВ равна:

$$\Gamma_{\max} = \frac{v_{\max}}{S_{1,2}}, \quad (2.2)$$

где v_{\max} — количество ПАВ в насыщенном поверхностном слое; $S_{1,2}$ — площадь межфазной поверхности, м².

Так как поверхность полностью заполнена молекулами ПАВ, то

$$S_{1,2} = S_0 v_{\max} N_A, \quad (2.3)$$

где S_0 — площадь поперечного сечения одной молекулы, м²; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул — постоянная Авогадро.

С учетом (2.3) уравнение (2.2) примет вид

$$\Gamma_{\max} = \frac{v_{\max}}{S_0 v_{\max} N_A}$$

или

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{S_0 N_A}.$$

Поверхностное натяжение — основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Для жидкостей, в частности для ряда водных растворов солей, углеводородов, спиртов, оно при 20°C составляет 15...30 мДж/м², для воды — 72 мДж/м², для расплавов и шлаков изменяется от нескольких сотен до тысячи и более мДж/м².

Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с собственным паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных

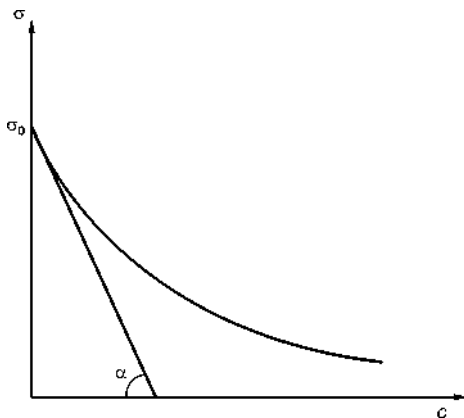


Рис. 2.4
Графическое определение поверхностной активности ПАВ

**Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии
на границе с воздухом или паром**

Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²	Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²
Ртуть	20	485	Бензол	20	28,9
Вода	20	72,75	Хлороформ	20	27,1
Глицерин	20	66	Ацетон	20	23,7
Этиленгликоль	20	46,7	Этиловый спирт	20	21,6
Анилин	20	42,9	Диэтиловый эфир	20	17

низкокипящих газов до нескольких тысяч милджоулей на 1 м² для расплавленных тугоплавких веществ (табл. 2.2).

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Определено, что с повышением температуры поверхностное натяжение жидкости линейно уменьшается. Д. И. Менделеев (1860 г.) установил существование такой температуры, при которой поверхностное натяжение становится равным нулю, т. е. исчезает различие между жидкостью и паром. Выше этой температуры вещество уже не может находиться в жидком состоянии. Позднее ее стали называть *критической температурой*.

Поверхностное натяжение растворов может сильно отличаться от поверхностных свойств чистых жидкостей. В растворе самопроизвольно протекает процесс перехода в поверхностный слой и увеличение концентрации того компонента, от прибавления которого поверхностное натяжение жидкости уменьшается, т. е. снижается избыточная поверхностная энергия. Обычно таким компонентом является тот, который в чистом состоянии обладает меньшим поверхностным натяжением. Вещества, сильно снижающие поверхностное натяжение жидкости, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

Для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры имеет место линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры

$$\sigma = \sigma_0 - a(T - T_0), \quad (2.4)$$

где σ и σ_0 — поверхностное натяжение при температурах T и T_0 соответственно; $a \approx 0,1$ мДж/(м²·К) — температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Значения поверхностного натяжения жидких веществ и водных растворов в зависимости от температуры приведены в таблице П.10 приложения.

При критической температуре исчезает различие между жидкостью и ее паром, и поверхностное натяжение становится равным нулю.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей также имеется избыточная энергия, которая называется *межфазным натяжением*. В простейшем случае, когда одна жидкость полностью растекается по поверхности другой, соблюдается правило Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2,$$

где $\sigma_{1,2}$ — межфазное натяжение на границе фаз 1, 2; σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение этих фаз.

Отклонения от правила Антонова, связанные с неполной взаимной смачиваемостью жидкости, составляют обычно 3...5%.

Поверхностное натяжение жидкости σ , Н/м, можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \left(\frac{\Pi_h \rho_{\text{ж}}}{M} \right)^4, \quad (2.5)$$

где Π_h — парахор постоянная, зависящая от поверхностного натяжения жидкости (ее значение находят суммированием составляющих для атомов, групп и связей, приведенных в таблице П.11 приложения); $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, кг/м³; M — молярная масса жидкости, кг/кмоль.

Парахор — не зависящий от температуры параметр, устанавливающий связь между поверхностным натяжением (σ), плотностью жидкости ($\rho_{\text{ж}}$) и ее пара ($\rho_{\text{п}}$). Плотность в данном случае имеет размерность моль/см³. Парахор равен:

$$\Pi = \frac{\sqrt[4]{\sigma}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}}.$$

Парахор может быть рассчитан из структуры молекулы по правилу аддитивности, т. е. парахор молекулы равен сумме ингредиентов парахоров входящих в нее атомов, связей и структурных элементов (колец).

Определение поверхностного натяжения производят следующими методами.

1. Измеряют высоту поднятия жидкости в капилляре и сравнивают ее с высотой поднятия стандартной жидкости. Вычисление σ производят по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h_0 \cdot \rho_0}{h \cdot \rho},$$

где σ и σ_0 — поверхностные натяжения испытуемой и стандартной жидкостей; h и h_0 — высоты поднятия в капилляре испытуемой и стандартной жидкостей; ρ и ρ_0 — плотности испытуемой и стандартной жидкостей.

2. Измеряют давления, при которых происходит проскок газового пузырька из капилляра, опущенного в испытуемую и стандартную жидкости (прибор Ребиндера). В этом случае поверхностное натяжение

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{p}{p_0},$$

где p и p_0 — давления, при которых происходит проскок пузырька через испытуемую и стандартную жидкости.

3. Подсчитывают число капель испытуемой и стандартной жидкостей, вытекающих из одинакового объема через капилляр, и σ рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{z_0 \cdot \rho}{z \cdot \rho_0},$$

где z и z_0 — число капель испытуемой и стандартной жидкостей; ρ и ρ_0 — плотности испытуемой и стандартной жидкостей.

Высота капиллярного поднятия (или опускания) жидкости определяется формулой Жюрена:

$$H = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_k (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) g},$$

где θ — краевой угол смачивания; r_k — радиус капилляра, м; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ — плотность жидкости и газа соответственно, кг/м³.

2.2.2. СМАЧИВАНИЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Из явлений, связанных со свойствами жидкости, наиболее часто в технологических процессах имеют дело со смачиванием и капиллярными явлениями.

В технике смачивание и капиллярные явления в ряде случаев также играют определяющую роль, например, в процессах флотации при очистке сточных вод, при сушке капиллярно-пористых тел (древесина, бетон, другие строительные материалы), при окомковании мелких отходов, руд и концентратов (капиллярные силы обеспечивают получение окатышей), при обогащении отходов и полезных ископаемых, где ряд методов основан на различиях в смачиваемости компонентов руд и отходов.

При контакте различных веществ с жидкостями наблюдаются различной степени силовые и физико-химические взаимодействия. Если молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *смачивающей* это вещество. Если молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *несмачивающей* это вещество.

При нанесении капли на твердую горизонтальную поверхность в атмосфере воздуха возникает периметр соприкосновения капли с поверхностью (периметр смачивания), в каждой точке которого сходятся силы поверхностного натяжения на границе твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и жидкость — газ. Силы поверхностного натяжения действуют вдоль поверхности. Произвольная точка периметра смачивания станет точкой приложения трех указанных сил (рис. 2.5).

Положение капли жидкости на твердой поверхности зависит от значений поверхностных натяжений $\sigma_{\text{жг}}$, $\sigma_{\text{тг}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$. Равновесие капли определяется одновременным воздействием этих трех поверхностных натяжений, которые по периметру контакта капли с твердым телом представлены на рисунке 2.5 в виде векторов.

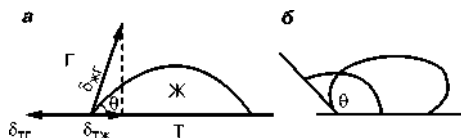


Рис. 2.5

Краевые углы для смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей

Положение капли воды на твердой поверхности определяется величиной угла θ , который называют *краевым углом смачивания*.

Краевой угол равен углу между поверхностью, с которой контактирует жидкость, и касательной к контуру

капли. Вершина этого угла лежит в точке контакта трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, а его значение всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы.

Если капля воды на твердой поверхности образует угол $\theta < 90^\circ$, такую поверхность называют *гидрофильной*, если $\theta > 90^\circ$ — *гидрофобной*.

Из рисунка 2.5 следует, что при $\theta < 90^\circ$ жидкость смачивает, а при $\theta > 90^\circ$ не смачивает поверхность твердого тела (подложку). При полном смачивании $\cos\theta = 1$, и жидкость растекается по поверхности твердого тела. Получить на поверхности тела каплю при полном смачивании нельзя. Полное несмачивание, т. е. краевой угол равный 180° , практически не встречается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. Однако теоретически капля жидкости на горизонтальной поверхности твердого тела в этом случае должна иметь форму шара.

Значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел, в воздушной атмосфере равны: кварц и кальцит — 0° , малахит — 17° , пирит — $26...33^\circ$, графит $55...60^\circ$, тальк — 69° , сера — 78° , парафин — 106° .

Сила поверхностного натяжения $\sigma_{т-г}$, действующая на границе раздела твердое тело — газ, может быть больше, равна или меньше силы поверхностного натяжения (более строго — межфазного натяжения) $\sigma_{т-ж}$ на границе твердое — жидкое. В случае, когда $\sigma_{т-ж}$ меньше, чем $\sigma_{т-г}$, система, продвигаясь к состоянию с минимумом свободной энергии, будет стремиться заменить поверхность с большим энергетическим потенциалом $\sigma_{т-г}$ на поверхность раздела фаз с меньшим энергетическим потенциалом $\sigma_{т-ж}$, т. е. капля начнет растекаться по твердой поверхности, смачивать ее (рис. 2.5а). Противоположная картина сложится, если $\sigma_{т-г}$ меньше $\sigma_{т-ж}$ (рис. 2.5б).

При достижении равновесия получим соотношение, называемое уравнением Юнга:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos\theta, \quad (2.6)$$

где θ — угол смачивания, образуемый каплей на поверхности твердого тела (измеряется со стороны жидкости).

В соответствии с уравнением Юнга (2.6):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}.$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta &= \sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}; \\ \sigma_{т-г} &= \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta. \end{aligned} \quad (2.7)$$

При вертикальном расположении твердой поверхности краевой угол θ также сохраняется (см. рис. 2.6). В варианте смачивания жидкость у краев сосуда, в который она налита, приподнимется, а при несмачивании — опустится. В узких трубках искривится вся свободная поверхность жидкости. При круглом сечении трубки эта поверхность представляет собой часть поверхности сферы, которая называется *мениском*. У смачивающей жидкости образуется вогнутый мениск, а у несмачивающей — выпуклый.

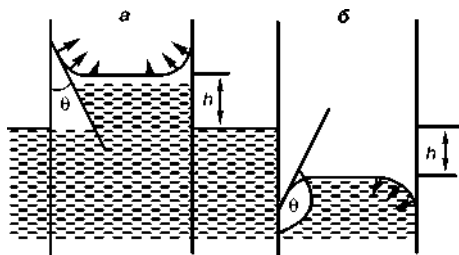


Рис. 2.6
Форма поверхности смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей и капиллярные явления в трубках

Так как площадь изогнутой поверхности мениска больше, чем площадь внутреннего сечения трубки, то жидкость, стремясь к минимуму энергии, под действием молекулярных сил будет пытаться создать плоскую поверхность. Возникает дополнительное давление p . При смачивании (вогнутый мениск) оно направлено от жидкости, а при несмачивании (выпуклый мениск) — внутрь жидкости. Величина этого давления определена французским ученым П. Лапласом и потому его часто называют *лапласовским*.

При погружении узкой трубки в смачивающую жидкость лапласовское давление поднимает последнюю над ее уровнем в широком сосуде с плоским мениском. При несмачивающей жидкости имеет место противоположная картина (рис. 2.6). Явления, обусловленные втягиванием или выталкиванием жидкости в капиллярах (трубки, диаметр которых соизмерим с диаметром волоса), называются *капиллярными явлениями*.

При искривлении поверхности раздела фаз возникает разность давлений в соседних фазах, называемая *капиллярным давлением*, P_a , которое определяется формулой Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.8)$$

где r — радиус кривизны сферической поверхности, м.

Наличием капиллярного давления объясняются эффекты, такие как эффект изменения уровня жидкости в капилляре по отношению к исходному уровню.

В общем случае для несферических поверхностей капиллярное давление составляет

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 — радиусы кривизны поверхности, м.

Со стороны вогнутой поверхности давление больше, а со стороны выпуклой — меньше.

Можно показать, что силы лапласовского давления не только поднимают и опускают жидкость в тонких капиллярах, но и стремятся притянуть (смачивающая жидкость) или оттолкнуть (несмачивающая жидкость) твердые поверхности, в контакте с которыми находятся (частицы круглой формы, параллельные пластины и т. д.).

2.2.3. ЯВЛЕНИЕ АДГЕЗИИ

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. К конденсированным телам относят жидкости и твердые тела. То тело, которое прилипает, называют *адгезивом*, а на котором происходит адгезия — *субстратом*.

Адгезионное взаимодействие характерно для процесса флотации коллоидных частиц при очистке сточных вод.

При отрыве одной фазы от другой, например жидкости от твердого тела, выполняется работа, называемая *работой адгезии* $A_{адг}$. Работа адгезии на границе фаз 1, 2 равна

$$A_{адг} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}.$$

Отрыв одного слоя вещества от другого слоя этого же вещества потребует работы, называемой *когезией*. Работа когезии равна

$$A_{ког} = 2\sigma.$$

Адгезия относится к поверхностным явлениям, которые протекают самопроизвольно, т. е. сопровождаются уменьшением поверхностной энергии. В результате адгезии удельная свободная поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует работу адгезии ($A_{адг}$):

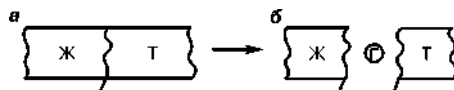
$$A_{адг} = -\Delta G.$$

Работа адгезии — это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м². Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь S контакта тел, равна:

$$A_S = A_{адг} \cdot S.$$

Адгезия жидкости — один из видов адгезионного взаимодействия, реализуется при контакте жидкости с твердой поверхностью или с другой несмешивающейся жидкостью. На рисунке 2.7 представлена схема взаимодействия жидкой и твердой поверхностей.

Рис. 2.7
Взаимодействие жидкой и твердой поверхностей:
 a — во время адгезии; b — после адгезии.



Работу адгезии в этом случае можно определить по уравнению Дюпре:

$$A_{адг} = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж},$$

где $\sigma_{т-г}$ — поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой; $\sigma_{ж-г}$ — поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой; $\sigma_{т-ж}$ — поверхностное натяжение на границе твердое тело — жидкость.

Подставляя значение $\sigma_{т-г}$ из (2.7) в уравнение Дюпре, получим:

$$A_{адг} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\theta).$$

По значениям $\sigma_{ж-г}$ и измеренному краевому углу θ рассчитывают работу адгезии.

Значения $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ (поверхностные натяжения твердого тела) экспериментально определить не представляется возможным, а $\sigma_{ж-г}$ измерить довольно просто. Поэтому равновесную работу адгезии жидкости выражают через величины, поддающиеся экспериментальному определению.

2.2.4. ФЛОТАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД

Флотация является сложным физико-химическим процессом, который нашел широкое применение в очистке сточных вод, обогащении полезных ископаемых и промышленных отходов.

Флотация — процесс молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела газа и жидкости, обусловленный избытком свободной энергией поверхностных пограничных слоев, а также поверхностными явлениями смачивания, которые возникают в месте соприкосновения трех фаз (жидкость — газ — твердое тело).

Флотацию применяют для удаления из сточных вод нерастворимых коллоидно-дисперсионных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются (метод пенной флотации), а также для удаления растворенных веществ (метод пенной сепарации). Ее используют также для выделения активного ила после биохимической очистки. Флотация может быть использована при сочетании с флокуляцией.

Достоинствами флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, селективность выделения примесей, большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием, возможность получения шлама более низкой влажности, высокая степень очистки (95...98%), возможность рекуперации удаляемых веществ. Флотация сопровождается также аэрацией сточных вод, снижением концентрации ПАВ и легкоокисляемых веществ, бактерий и микроорганизмов.

Процесс очистки сточных вод методом флотации заключается в образовании комплексов «частицы — пузырьки», всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости.

Прилипание частицы к поверхности газового пузырька возможно только тогда, когда наблюдается *несмачивание* или *плохое смачивание* частицы жидкостью.

Смачивающаяся способность жидкости зависит от ее полярности, с возрастанием которой способность жидкости смачивать твердые тела уменьшается. Внешним проявлением способности жидкости к смачиванию является величина поверхностного натяжения на границе с газовой фазой, а также разность полярностей на границе жидкой и твердой фаз. Процесс флотации идет эффективно при поверхностном натяжении воды не более 60...65 мН/м. Степень смачиваемости водой твердых или газовых частиц, взвешенных в воде, характеризуются величиной *краевого угла смачивания* θ .

Чем больше угол θ , тем больше гидрофобия поверхности частицы, т. е. увеличивается вероятность прилипания к ней и прочность удержания на ее поверхности воздушных пузырьков. Такие частицы обладают малой смачиваемостью и легко флотируются.

На величину смачиваемости поверхности взвешенных частиц влияют адсорбционные явления и присутствие в воде примесей ПАВ, электролитов и др.

При закреплении пузырька на частице образуется трехфазный периметр — линия, ограничивающая площадь прилипания пузырька и являющийся границей трех фаз — твердой, жидкой и газообразной (рис. 2.8).

Элементарный акт флотации заключается в следующем: при сближении поднимающегося в воде пузырька воздуха с твердой гидрофобной частицей разделяющая их прослойка воды прорывается при некоторой критической толщине и происходит слипание пузырька с частицей. Затем комплекс «пузырек — частица» поднимается на поверхность воды, где пузырьки собираются и возникает пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной сточной воде.

Удельная свободная поверхностная энергия (удельная работа адгезии) образования комплекса «пузырек — частица» по уравнению Дюпре — Юнга равна

$$A = \sigma_{г-ж}(1 - \cos\theta), \quad (2.9)$$

где $\sigma_{г-ж}$ — поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Для частиц, хорошо смачиваемых водой, $\theta \rightarrow 0$, а $\cos\theta \rightarrow 1$, следовательно, прочность прилипания для них минимальна, а для несмачиваемых частиц — максимальна при $\theta \rightarrow 90^\circ$, так как при этом $\cos\theta \rightarrow 0$.

Существуют следующие способы флотационной обработки сточных вод:

- 1) флотация с выделением воздуха из раствора;
- 2) флотация с механическим диспергированием воздуха;
- 3) флотация с подачей воздуха через пористые материалы;
- 4) электрофлотация;
- 5) биологическая и химическая флотация.

Наиболее часто используют флотацию с выделением воздуха из раствора и флотацию с подачей воздуха через пористые материалы.

Флотация с выделением воздуха из раствора. Минимальные размеры пузырьков воздуха могут быть определены на основании уравнения Генри

$$p_{п} = kC, \quad (2.10)$$

где $p_{п}$ — парциальное давление воздуха в пузырьке; k — константа Генри, зависящая от свойств газа и его температуры; C — концентрация растворенного воздуха вокруг пузырька.

Давление в пузырьке также равно

$$p_{п} = p_{ср} + \frac{2\sigma_{г-ж}}{r_{\min}}, \quad (2.11)$$

где $p_{ср}$ — давление в среде, окружающей пузырек; $\sigma_{г-ж}$ — поверхностное натяжение на границе «газ — жидкость»; r_{\min} — радиус пузырька.

Из (2.10) и (2.11) получим

$$r_{\min} = \frac{2\sigma_{г-ж}}{kC - p_{ср}},$$

но $p_{ср}$ также характеризуется некоторым kC_1 .

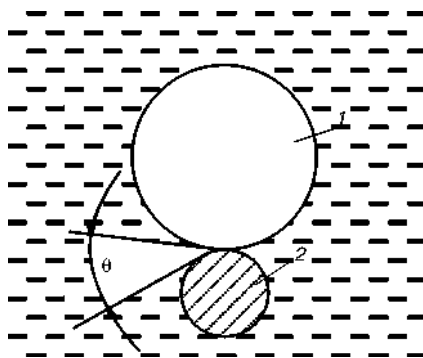


Рис. 2.8
Схема прилипания пузырька воздуха (1) к взвешенной в воде частице (2)

Тогда

$$r_{\min} = \frac{2\sigma_{\text{г-ж}}}{k(C - C_1)},$$

где $C - C_1$ определяет величину пересыщения раствора.

Это уравнение при условии начальной насыщенности раствора можно представить в виде

$$r_{\min} = \frac{2\sigma_{\text{г-ж}}}{p - p_1},$$

где $p - p_1$ — перепад давлений.

Из приведенных уравнений видно, что для образования мелких пузырьков следует понизить поверхностное натяжение на границе «вода — воздух» ($\sigma_{\text{г-ж}}$) и увеличить перепад давления $p - p_1$ или величину пересыщения $C - C_1$.

Флотация с подачей воздуха через пористые материалы. Пропуская воздух через мелкие отверстия, можно получить микропузырьки, способные флотировать содержащиеся в жидкости загрязнения.

Размеры пузырьков для отверстия с радиусом менее 0,2 см можно определить по формуле

$$r = 6\sqrt[4]{R^2\sigma_{\text{г-ж}}},$$

где r — радиус пузырька, см; R — радиус отверстия, см; $\sigma_{\text{г-ж}}$ — поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость — газ», дин/см.

Максимальный расход воздуха Q_{\max} , см³/мин, через отверстия диаметром менее 3 мм при спокойном движении воды у аэратора можно найти по формуле

$$Q_{\max} = 104R^2.$$

Избыточное давление Δp и минимальная величина диаметра отверстия D , через которое может проходить при таком давлении воздух, связывается уравнением Лапласа

$$D = \frac{2\sigma_{\text{г-ж}}}{\Delta p}.$$

Пользуясь этими формулами, можно предварительно установить некоторые параметры и режим флотации, необходимы для определения флотируемости загрязнений из сточной жидкости.

Скорость подъема комплекса «пузырек — частица» может быть определена из соотношения подъемной силы Архимеда образовавшегося комплекса F_A , силы тяжести частицы F_T и силы сопротивления жидкой среды R при подъеме комплекса к поверхности жидкости:

$$F_A = F_T + R, \quad (2.12)$$

где $F_A = \rho_{\text{ж}}(V_{\text{п}} + V_{\text{ч}})g$; $F_T = \rho_{\text{ч}}V_{\text{ч}}g$; $R = \zeta S_{\text{м}}\rho_{\text{ж}}v_{\text{к}}^2/2$.

Здесь $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{ч}}$ — плотность соответственно жидкости и частицы; $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ч}}$ — объем соответственно пузырька и частицы; g — ускорение силы тяжести; ζ — суммарный коэффициент сопротивления при обтекании комплекса; $S_{\text{м}} = \pi d_{\text{к}}^2/4$ — площадь поперечного («миделева») сечения комплекса в на-

правления движения; d_k — эквивалентный диаметр комплекса «пузырек — частица»; v_k — скорость подъема (всплывания) комплекса.

Из балансового соотношения (2.12) можно получить выражение для скорости подъема комплекса в жидкой среде

$$v_k = \sqrt{\frac{2g[\rho_{\text{ж}}(V_{\text{п}} + V_{\text{ч}}) - \rho_{\text{ч}}V_{\text{ч}}]}{\zeta S_{\text{м}}\rho_{\text{ж}}}}.$$

При ламинарном режиме движения комплекса, т. е. при действии закона Стокса, когда $R = 3\pi\mu_{\text{ж}}d_k v_k$, получим

$$v_k = \frac{g[\rho_{\text{ж}}V_{\text{п}} - V_{\text{ч}}(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}})]}{3\pi\mu_{\text{ж}}d_{\text{э}}}.$$

Эффект разделения флотацией зависит от размера, количества и равномерности распределения пузырьков воздуха в сточной воде. Оптимальные размеры воздушных пузырьков 15...30 мкм, а максимальные 100...200 мкм.

Соотношение объемов пузырька и частицы можно определить из соотношения (2.12) в момент образования комплекса при условии $R = 0$:

$$V_{\text{п}} = V_{\text{ч}} \frac{\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (2.13)$$

Размер частиц, которые хорошо флотируются, зависит от плотности материала частиц и равен 0,2...1,5 мм.

Учитывая соотношение размеров пузырьков и флотируемых частиц из формулы (2.13) следует, что на одной частице может быть прикреплено несколько пузырьков малых размеров.

Для стабилизации размеров пузырьков в процессе флотации вводят различные пенообразователи, которые уменьшают поверхностную энергию раздела фаз: сосновое масло, крезол, фенолы, алкилсульфат натрия, обладающие собирательными и пенообразующими свойствами. При этом необходима высокая степень насыщения воды пузырьками, или большое газосодержание. Повышение концентрации примесей увеличивает вероятность столкновения и прилипания частиц к пузырькам.

В статических условиях образования комплекса «пузырек — частица» сила адгезии (прилипания) пузырька к частице $F_{\text{адг}}$ должна превышать вес флотируемой частицы $G_{\text{ч}}$ и противодействующее капиллярное давление газа внутри пузырька $p_{\text{к}}$:

$$F_{\text{адг}} \geq G_{\text{ч}} + p_{\text{к}}.$$

В динамических условиях всплытия комплекса наряду с весом частицы и капиллярным давлением в пузырьке сила адгезии дополнительно противодействует сила сопротивления жидкой среды R :

$$F_{\text{адг}} \geq G_{\text{ч}} + p_{\text{к}} + R.$$

Плотность флотационной среды $\rho_{\text{с}}$, состоящей из воды, пузырьков воздуха и твердых частиц, равна

$$\rho_c = \rho_{\text{ж}}(1 - C_{\text{ч}} - C_{\text{г}}) + \rho_{\text{ч}}C_{\text{ч}} + \rho_{\text{г}}C_{\text{г}},$$

где $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа; $C_{\text{ч}}$ и $C_{\text{г}}$ — объемная концентрация частиц и газа в воде.

Скорость процесса выделения частиц флотацией в единицу времени τ описывается уравнением реакции первого порядка:

$$dC_{\text{ч}}/d\tau = -k_{\text{фл}}C_{\text{ч}},$$

где $k_{\text{фл}}$ — коэффициент скорости флотации, зависящий от динамических и конструктивных параметров.

2.3. ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Большинство технологических процессов в инженерной экологии имеют дело с дисперсными системами: процессы очистки выбросов от аэрозолей, конденсационной очистки отходящих газов от вредных примесей, сорбционного и каталитического обезвреживания газовых выбросов во взвешенном слое, очистки сточных вод от гидрозолей и коллоидных частиц, термических процессов обработки измельченных твердых отходов и др.

Дисперсные системы — это такие системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц. Они состоят из двух или большего числа фаз, т. е. являются гетерогенными. Распределяемое вещество называют *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределяется дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*. Частицы дисперсной фазы составляют самостоятельную фазу, обладающую некоторой поверхностью, отделяющей ее от дисперсионной среды.

Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью, поэтому в таких системах большое значение приобретают поверхностные явления.

2.3.1. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ФАЗ

Система, находящаяся в равновесном состоянии, может быть приведена в метастабильное состояние путем изменения ее температуры, давления или проведения физико-химических процессов: переохлаждения насыщенного пара или жидкости, перегрев жидкости, создание перенасыщенного раствора путем его переохлаждения и т. п. Во всех этих случаях происходит образование дисперсной системы вследствие возникновения частиц, зародышей новой стабильной фазы.

Зависимость температуры насыщения фаз от давления удовлетворяет дифференциальному уравнению Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dT_S}{dp} = \frac{T_S}{L} \left(\frac{1}{\rho_{gS}} - \frac{1}{\rho_{lS}} \right), \quad (2.14)$$

где T_S — абсолютная температура в насыщенном состоянии; p — давление; L — теплота парообразования; ρ_g и ρ_l — истинная плотность газовой и жидкой фаз.

Это уравнение следует из условия равенства термодинамических потенциалов μ фаз в состоянии насыщения (с плоской межфазной границей)

$$\begin{aligned} \mu_{1S}(T) &= \mu_{2S}(T), \\ (\mu_{iS} &= \mu_i(p_S(T), T), i = 1, 2, l, g). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Если это уравнение продифференцировать по T и учесть, что

$$d\mu_i = \frac{1}{\rho_i} dp_i - s_i dT_i,$$

то получим дифференциальное уравнение (2.14), определяющее зависимость $T_S(p)$ или $p_S(T)$.

Уравнения термодинамического равновесия дисперсной смеси. В состоянии равновесия фаз со сферическими межфазными границами параметры фаз связаны следующими условиями:

$$T_2 = T_1 = T, \quad p_2 = p_1 + 2\sigma/r, \quad \mu_2(p_2, T) = \mu_1(p_1, T). \quad (2.16)$$

При фиксированных p_1 , T и массе смеси система стремится к состоянию с минимальным значением μ . При этом, если $\mu_2(p_2, T) < \mu_1(p_1, T)$, то состояние вещества в виде первой фазы будет неустойчивым и она будет превращаться во вторую, т. е. пузырьки или капли будут расти. Если $\mu_2(p_2, T) > \mu_1(p_1, T)$, то неустойчивым будет состояние второй фазы и она будет превращаться в первую, т. е. пузырьки или капли будут исчезать.

Из (2.16) и (2.15) следует

$$\mu_1(p_1, T) - \mu_1(p_S(T), T) = \mu_2(p_2, T) - \mu_2(p_S(T), T). \quad (2.17)$$

Из (2.17) с учетом того, что вдоль изотерм плотность пара пропорциональна давлению, а жидкость несжимаема:

$$\begin{aligned} \rho_g/\rho_{gS} &= p/p_S, \\ \rho_l &= \text{const}, \end{aligned}$$

получено уравнение равновесия, связывающее отклонение давлений фаз p_l и p_g на сферической межфазной границе между паром и жидкостью от давления насыщения p_S

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_g(r)}{p_S} &= \frac{\rho_{gS}}{\rho_l} \cdot \frac{p_l(r) - p_S}{p_S}, \\ (p_l(r) &= p_g(r) \pm 2\sigma/r). \end{aligned}$$

При анализе этого уравнения следует учитывать, что обычно

$$\begin{aligned} p_l &\sim p_g \sim p_S, \\ (\rho_{gS}/\rho_l)^2 &= \rho_{gS}^2 \sim 1. \end{aligned}$$

Тогда для пузырька заданного радиуса r в перегретой жидкости ($p_l = p_1$, $p_g = p_2$, $p_g = p_l + 2\sigma/r$) при равновесии имеем

$$p_l(r) = p_s - \frac{2\sigma}{r(1 - \rho_{gs}/\rho_{ls})},$$

$$p_g(r) = p_s - \frac{\rho_{gs}/\rho_{ls}}{1 - \rho_{gs}/\rho_{ls}} \cdot \frac{2\sigma}{r}.$$

Пузырек будет расти, если давление в жидкости p_l меньше $p_l(r)$, а в противном случае оно будет исчезать. Отсюда получаем, что радиус растущего, т. е. «жизнеспособного» пузырька, являющегося зародышем паровой фазы в перегретой жидкости, должен превышать критический радиус r_* , зависящий от перегрева жидкости

$$r > r_* = \frac{2\sigma}{(p_s - p_1)(1 - \rho_{gs}/\rho_{ls})} \quad (p_1 < p_s). \quad (2.18)$$

Для капли ($p_g = p_1$, $p_l = p_2$, $p_l = p_g + 2\sigma/r$) аналогично имеем условие равновесия в виде

$$p_l(r) = p_s + \frac{2\sigma}{r(1 - \rho_{gs}/\rho_{ls})},$$

$$p_g(r) = p_s + \frac{\rho_{gs}/\rho_{ls}}{1 - \rho_{gs}/\rho_{ls}} \cdot \frac{2\sigma}{r}.$$

Радиус растущей, т. е. «жизнеспособной» капли, являющейся зародышем жидкой фазы в переохлажденном паре, должен также превышать критический радиус r_* :

$$r > r_* = \frac{\rho_{gs}/\rho_{ls}}{1 - \rho_{gs}/\rho_{ls}} \cdot \frac{2\sigma}{p_g - p_s}. \quad (2.19)$$

При одной и той же температуре T_1 и метастабильности $|p - p_s|$ критический размер r_* зародышей капелек в случае переохлажденного пара во много раз меньше (в $\frac{1}{\rho_{gs}/\rho_{ls}}$), чем аналогичный размер пузырей в перегретой жидкости.

Кинетика фазовых переходов. На основе анализа процессов уноса и осаждения молекул пара на межфазной границе получена формула для результирующей интенсивности фазовых превращений

$$\xi_{lg} = \frac{j_{lg}}{4\pi r^2} = \frac{\beta_m}{\sqrt{2\pi R_g T_s}} (p_s(T_{la}) - p_g),$$

$$(\beta_m \leq 1, T_s(p_g)),$$

где β_m — коэффициент аккомодации или конденсации, показывающий, какая доля молекул пара, попадающих на поверхность жидкости, адсорбируется ею (остальная доля $1 - \beta_m$ зеркально отражается). Коэффициент аккомодации зависит от контактирующих фаз; R_g — газовая постоянная газовой фазы; T_{la} — температура жидкой фазы на поверхности капли.

Из уравнения Клапейрона — Клазиуса (2.14) следует связь между $\Delta p = p_s(T) - p$ и $\Delta T = T - T_s(p)$:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{T(1 - \rho_g / \rho_l)}{\rho_g L},$$

где значения T , ρ_g , ρ_l , L соответствуют состояниям на линии насыщения.

Тогда уравнение кинетики может быть выражено через перегрев (для испарения) или переохлаждение (для конденсации)

$$\xi_{lg} = K_\beta \frac{T_{la} - T_S(p_g)}{T_S(p_g)},$$

$$K_\beta = \frac{\beta_m \rho_g L}{\sqrt{2\pi R_g T_S}}.$$

Приемлемой является *равновесная схема межфазной границы*, согласно которой характеристики фаз на самой межфазной границе удовлетворяют условиям термодинамического равновесия

$$T_{la} = T_{ga} = T_\Sigma = T_S,$$

где T_Σ — температура на межфазной границе.

2.3.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

«Жизнеспособные» зародыши паровой или конденсированной фазы могут образоваться за счет двух механизмов, или источников. Первый — за счет термофлуктуационных процессов (*гомогенное зародышеобразование*). Второй — за счет образования пара или жидкости на частицах имеющейся взвешенной примеси, а также микронеровностей твердых стенок канала или сосуда (*гетерогенное зародышеобразование*).

Гомогенное (термофлуктуационное или спонтанное) зародышеобразование. Молекулярно-кинетическая теория этого процесса основана на том, что в жидкости или газе в результате флуктуаций концентрации молекул в их хаотическом движении непрерывно образуются и разрушаются микрообразования, а именно: микропузыри в жидкости и микрокапли в паре. В случае максвелловского распределения молекул по скоростям распределение указанных микрообразований по числу входящих в них молекул \bar{N} описывается формулой Гиббса

$$N(\bar{N}) \sim \exp \left[-\frac{\delta Z(\bar{N})}{k_B T} \right], \quad (2.20)$$

где $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; $\delta Z(\bar{N})$ — работа создания микрообразования из \bar{N} молекул.

Для сферических микрообразований число входящих в них молекул \bar{N} однозначно связано с их радиусом

$$m_* \bar{N} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_2,$$

$$(m_* = \mu_m / N_A).$$

Здесь m_* — масса одной молекулы; μ_m — молекулярная масса рассматриваемого вещества, кг/кмоль; $N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ — число Авогадро, определяющее число молекул в одном киломоле вещества.

Для изобарно-изотермических флуктуаций в достаточно большом объеме несущей фазы, когда флуктуации не меняют состояния основной массы вещества, работа $\delta Z(r)$ равна изменению термодинамического потенциала Гиббса для вещества, входящего в микрообразование, с учетом вклада Σ -фазы:

$$\delta Z = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_2 \Delta \mu + 4 \pi r^2 \Sigma$$

$$(\Delta \mu = \mu_2(p_1, T_1) - \mu_1(p_1, T_1)).$$

Если $\mu_2 > \mu_1$, т. е. несущая фаза — или недогретая жидкость ($p_1 > p_S(T_1)$), или перегретый пар ($p_1 < p_S(T)$), то число микрообразований экспоненциально падает с ростом r , т. е. состояние несущей фазы является устойчивым. По мере приближения несущей фазы к состоянию насыщения ($\mu_2 = \mu_1$) количество микрообразований заданного размера увеличивается. Состояние, в котором $\mu_2 < \mu_1$, называется *метастабильным*. Именно к такому состоянию относятся перегретая жидкость и переохлажденный пар. В метастабильном состоянии функция $\delta Z(r)$ имеет максимум при $r = r_*$:

$$r_* = -\frac{2\Sigma}{\Delta \mu \cdot \rho_2},$$

$$\delta Z(r_*) = E_* = \frac{4}{3} \pi r_*^2 \Sigma. \quad (2.21)$$

Величина E_* называется работой создания критического зародыша, а величина r_* — критическим радиусом зародыша. Таким образом, если в метастабильной несущей фазе ($\mu_2 < \mu_1$) возникает микрообразование с размером $r > r_*$, то оно должно расти, так как это приводит к уменьшению термодинамического потенциала системы Z . Такое надкритическое образование может быть зародышем новой дисперсной фазы. Докритические микрообразования с радиусом $r < r_*$ должны исчезать, так как это приводит к уменьшению Z . Отсюда следует, что появление «жизнеспособных» зародышей в изобарно-изотермических флуктуациях связано с преодолением потенциально-го или активационного барьера E_* . Поэтому величина E_* служит мерой устойчивости метастабильного состояния перегретой жидкости или переохлажденного пара и мерой вероятности флуктуационного возникновения новой дисперсной фазы.

Около состояния насыщения вдоль изотермы из (2.21) получим

$$r_* = -\frac{2\Sigma}{(p - p_S)(1 - \rho_{2S}/\rho_{1S})},$$

$$E_* = \frac{16\pi\Sigma^3}{3(p - p_S)^2(1 - \rho_{2S}/\rho_{1S})^2}. \quad (2.22)$$

Для перегретой жидкости ($p < p_S$), когда зародышами являются микропузырьки и $\rho_{1S} = \rho_{lS}$, $\rho_{2S} = \rho_{gS}$, получим

$$r_* = -\frac{2\Sigma}{(p_S - p)(1 - \rho_{gS})},$$

$$E_* = \frac{16\pi\Sigma^3}{3(p - p_S)^2(1 - \rho_{gS})^2}.$$

Для переохлажденного пара ($p > p_S$), когда зародышами являются микрокапли и $\rho_{1S} = \rho_{gS}$, $\rho_{2S} = \rho_{lS}$, получим

$$r_* = -\frac{2\rho_{gS}\Sigma}{(p - p_S)(1 - \rho_{gS})},$$

$$E_* = \frac{16\pi\rho_{gS}^2\Sigma^3}{3(p - p_S)^2(1 - \rho_{gS})^2}.$$

Эти выражения для критического радиуса зародыша совпадают с выражениями (2.18), (2.19), полученными из условий равновесия. Как и радиус, активационный барьер E_* для образования «жизнеспособной» капли во много раз меньше (в ρ_{gS}^2), чем для образования «жизнеспособного» парового пузырька.

При $E_* \gg k_B T_1$, что практически всегда имеет место, в качестве нормировочного множителя в формуле (2.20) для числа микрообразований N критического радиуса r_* следует принять число молекул N_1 в единице объема несущей фазы. Тогда имеем

$$N(r_*) = N_1 \exp\left[-\frac{E_*}{k_B T_1}\right] = N_1 \exp\left[-\frac{E_\Sigma}{RT_1}\right],$$

$$(E_\Sigma = N_A E_*, R = N_A k_B = 8310 \text{ Дж/(кмоль·К)}).$$

Частоту зародышеобразования ψ можно оценить как произведение поверхности $4\pi r_*^2 N(r_*)$ на частоту Ω перехода молекул из жидкости в пар (для микропузырьков) или из пара в жидкость (для микрокапель) на единице межфазной поверхности. Частоту Ω можно оценить как частоту столкновений молекул идеального газа с плоской единичной поверхностью, используя известную формулу молекулярно-кинетической теории

$$\Omega \approx \frac{p_g}{\sqrt{2\pi m_* k_B T_g}}.$$

В результате для частоты зародышеобразования $\psi = 4\pi r_*^2 N(r_*) \Omega$ получим

$$\frac{dn}{d\tau} = \psi,$$

$$\psi = N_1 \omega_* \exp\left[-\frac{E_\Sigma}{RT_1}\right],$$

$$\omega_* = \frac{16\pi}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{p_g \Sigma^2}{(p_1 - p_S)^2 (1 - \rho_{2S}/\rho_{1S})^2 \sqrt{m_* k_B T_1}} = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{E_\Sigma p_g}{\mu_m \Sigma \sqrt{R_g T_g}}.$$

Интенсивность гомогенного флуктуационного зародышеобразования очень сильно вырастает с ростом метастабильности, т. е. перегрева жидкости или переохлаждения пара.

Гетерогенное зародышеобразование. В однофазных жидкостях, используемых в практике, всегда имеются частицы примеси, размеры которых лежат в некотором диапазоне $0 < r < r_{\max}$. Распределение их по размерам описывается функцией распределения $N(r)$, зависящей от вида жидкости и способа ее приготовления. Центрами парообразования могут быть только надкритические частицы $r > r_*$, где r_* определяется формулой (2.22) и зависит от физических свойств жидкости и степени метастабильности, поэтому общее число центров парообразования, на которых происходит испарение и образование пузырьков, можно представить в виде

$$n = \int_{r_*}^{\infty} N(r) dr.$$

Источниками зародышей парообразования могут также быть микронеровности стенок каналов, наличие на них различных частиц, что может приводить к преимущественному вскипанию на таких стенках.

2.3.3. ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

В результате измельчения изменяются некоторые свойства вещества и приобретаются новые. Это вызвано, в основном, тем, что при диспергировании вещества многократно увеличивается его суммарная поверхность. Например, при измельчении тела, имеющего форму куба и размеры $20 \times 10 \times 10$ мм, и превращении его в частицы кубической формы с размером 1 мкм, суммарная поверхность материала возрастет в 10 000 раз и станет равной 6 м^2 (вместо 600 мм^2).

В результате резкого увеличения суммарной поверхности вещества повышается поверхностная энергия, что влечет за собой увеличение физической и химической активности. Очень быстро и интенсивно протекают реакции окисления этих веществ. О повышении физической активности говорят, например, то, что измельченные вещества растворяются во много раз быстрее, чем исходный материал.

Величина поверхностной или свободной энергии E определяется произведением поверхностного натяжения σ на величину поверхности S :

$$E = \sigma \cdot S. \quad (2.23)$$

Согласно второму закону термодинамики, коллоидная система должна самопроизвольно уменьшать свою поверхностную энергию. Это, как видно из уравнения (2.23), может происходить за счет уменьшения величины поверхности вследствие укрупнения частиц золя (коагуляция) и за счет уменьшения величины поверхностного натяжения, вызываемого самопроизвольным увеличением концентрации вещества на границе фаз (адсорбция).

Степень раздробленности вещества характеризуется величиной удельной поверхности s ($\text{м}^2/\text{м}^3$), которая равна отношению общей поверхности частиц S к объему V вещества, подвергнутого дроблению.

$$s = \frac{S}{V}. \quad (2.24)$$

С уменьшением линейных размеров тела удельная поверхность его s , т. е. поверхность S , отнесенная к единице объема диспергированного вещества V , изменяется обратно пропорционально его поперечному размеру.

Удельная поверхность — это суммарная поверхность всех частиц вещества (м^2), общий объем которых составляет 1 м^3 . Если принять форму частицы в виде куба с ребром l м, то удельная поверхность

$$s = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}. \quad (2.25)$$

Для частиц шарообразной формы

$$s = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \text{ м}^2/(\text{м}^3 \text{ дисперсной фазы}), \quad (2.26)$$

или

$$s = \frac{3}{r\rho_d} \text{ м}^2/(\text{кг дисперсной фазы}),$$

где r — радиус шарообразной частицы, м; ρ_d — плотность дисперсной фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

По мере раздробления вещества быстро возрастает число частиц, одновременно растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе.

В случае механического диспергирования, энергия, необходимая для образования заданной удельной поверхности ($\text{Дж}/\text{м}^3$ или $\text{Н}/\text{м}^2$) определяется как

$$E_d = \sigma s, \quad (2.27)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, $\text{Н}/\text{м}$; s — удельная поверхность капель, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Изменение химического потенциала при переходе жидкости из объемной фазы в каплю ($\text{Дж}/\text{моль}$) составит

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma v}{r},$$

где v — мольный объем жидкой фазы, $\text{м}^3/\text{моль}$; r — радиус капли, м.

При распылении жидкости на капли мощность (Вт), необходимая для распыления, определяется по формуле:

$$P = \sigma s Q, \quad (2.28)$$

где Q — количество распыляемой жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$.

2.4. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью дисперсной системы понимают неизменность ее основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц в дисперсионной среде.

Устойчивыми дисперсными системами должны быть пищевые массы: молоко, майонезы, шоколадные и творожные массы и т. п. В других случаях

дисперсную систему требуется разрушить, например, очистить от взвешенных частиц сточную воду, воду природного водоема или воздушную среду и т. п.

Устойчивость системы зависит от многого: размеров частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, присутствия примесей.

Коллоидные системы вследствие их большой удельной поверхности термодинамически неравновесны и в принципе агрегативно неустойчивы. Избыток свободной поверхностной энергии, связанный с наличием значительной поверхности раздела дисперсной системы и со сравнительно большими значениями межфазного поверхностного натяжения, обуславливает термодинамическую неравновесность и неустойчивость лиофобных дисперсных систем, т. е. протекание в них процессов, ведущих к уменьшению дисперсности и к разрушению дисперсных систем, разделению их на макроскопические фазы.

Существуют два рода процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем и способных протекать самопроизвольно: седиментация и коагуляция.

Седиментация заключается в том, что частицы дисперсной фазы, отличаясь по плотности от дисперсионной среды, выделяются из нее за счет оседания или всплывания в ней.

Коагуляция (свертывание) состоит в укрупнении (агрегации) частиц дисперсной фазы в результате их слипания или слияния.

Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет кинематическую (седиментационную) устойчивость.

Слияние коллоидных капелек жидкой фазы называется *коалесценцией*.

С процессами седиментации и коагуляции тесно связаны понятия кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

Будучи принципиально термодинамически неустойчивыми системами, коллоидные растворы вместе с тем могут существовать длительное время без изменения, что позволяет говорить об их относительной устойчивости.

Кинетическая устойчивость. Под кинетической устойчивостью понимается способность частиц оставаться во взвешенном состоянии. Кинетическая устойчивость обусловлена тем, что в коллоидной системе седиментации противостоит тепловое (броуновское) движение частиц дисперсной фазы. Благодаря этому частицы сохраняются во взвешенном состоянии даже при значительном различии плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Кинетическая устойчивость в основном определяется степенью дисперсности; если частицы достаточно малы, они остаются во взвешенном состоянии, несмотря на действие силы тяжести. С этой точки зрения золи кинетически устойчивы при условии неизменности размеров частиц.

Размеры частиц в суспензиях охватывают довольно большой интервал: от $1 \cdot 10^{-5}$ см до 10^{-2} см и более. Поэтому молекулярно-кинетические свойства суспензий различны и определяются степенью их дисперсности.

Под действием силы тяжести все коллоидные частицы оседают в растворе. Этот процесс называется седиментацией.

Однако седиментации в золях противодействует броуновское движение, стремящееся равномерно распределить коллоидные частицы по всему объему золя. В результате действия силы тяжести и силы диффузии в золях устанавливается равновесное состояние — седиментационное равновесие, при котором концентрация диспергированного вещества закономерно понижается от нижних слоев к верхним и остается постоянной во времени.

Распределение частиц в растворе зависит в этом случае от соотношения сил броуновского движения и диффузии и силы тяжести. Броуновское движение вызывает равномерное распределение частиц, а под действием силы тяжести они опускаются на дно сосуда.

Распределение числа частиц по высоте подчиняется гипсометрическому закону Лапласа — Перрена

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{mN_A g}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} (h_2 - h_1), \quad (2.29)$$

где n_1 и n_2 — число частиц в единице объема на уровнях h_1 и h_2 ; m — масса частицы; N_A — число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль); $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; ρ и ρ_0 — плотность соответственно дисперсной и дисперсионной (сплошной) фазы.

Для суспензий, размеры частиц в которых $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия, которое также описывается законом Лапласа — Перрена в виде:

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah},$$

где $A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT}$; ρ — плотность частицы; ρ_0 — плотность дисперсионной среды; g — ускорение свободного падения; v_0 — концентрация частиц у дна сосуда, когда $h = 0$; v_h — концентрация частиц на высоте h от дна сосуда; V —

объем частицы, для сферических частиц радиуса r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Мерой кинетической устойчивости дисперсных систем, т. е. мерой способности частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии, принято считать высоту, на которой частичная концентрация уменьшается в два раза ($n_1 : n_2 = 2$).

В суспензиях, размеры частиц которых лежат в пределах от 10^{-4} см до 10^{-2} см, броуновское движение практически отсутствует, в них наблюдается быстрая седиментация, скорость которой $U_{\text{сед}}$ определяется уравнением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho_d - \rho_0)g}{9\mu},$$

где r — радиус частицы; ρ_d — плотность дисперсной фазы; ρ_0 — плотность дисперсионной среды; g — ускорение силы тяжести; μ — динамическая вязкость среды.

Если измерить $U_{\text{сед}}$, то можно определить радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9U_{\text{сед}}\mu}{2(\rho_d - \rho_0)g}}.$$

Этот подход лежит в основе седиментационного анализа суспензий и порошков.

Агрегативная устойчивость. Агрегативной устойчивостью называется способность системы сохранять свою степень дисперсности, т. е. не изменять размер частиц под влиянием внешних факторов.

Агрегативная устойчивость обусловлена наличием на поверхности частицы адсорбционных ионных или молекулярных слоев. Причина приобретения частицами заряда состоит в преимущественной адсорбции частицами дисперсной фазы ионов дисперсионной среды. Изменение состояния этих слоев при определенных условиях вызывает нарушение агрегативной устойчивости коллоидной системы.

Очевидно, что наличие одноименных зарядов на частицах дисперсной фазы препятствует их слипанию. Агрегативную устойчивость коллоидных систем может повысить также структурно-механический фактор стабилизации.

Имеют место следующие основные механизмы процессов нарушения агрегативной устойчивости дисперсных систем: изотермическая перегонка, коалесценция, коагуляция (агрегатирование частиц). Коагуляция, коалесценция и седиментационное разделение свойственны системам с легкоподвижной дисперсной средой. Изотермическая перегонка может иметь место при любом фазовом состоянии дисперсионной среды.

Флокуляцию можно рассматривать как связнодисперсное состояние не полностью астабилизированных растворов высокомолекулярных веществ. В этом случае мельчайшие капельки эмульсий типа «масло в воде» не обладают достаточной агрегативной устойчивостью и в то же время неспособны к коалесценции (слиянию). Но они могут соединяться друг с другом, образуя флокулы (рыхлые осадки).

Коагуляция дисперсных систем. Укрупнение частиц золей и выпадение их из раствора за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения в результате потери агрегативной устойчивости называется *коагуляцией*.

Основными силами, удерживающими частицы в коагуляционной структуре, являются *силы Ван-дер-Ваальса*.

При коагуляции возможно возникновение двух типов структур: рыхлых коагуляционных структур с участием слабых сил Ван-дер-Ваальса, которые легко снова превратить в золь (пептизация), и кристаллических структур в результате перекристаллизации мелких кристалликов в крупные, такие структуры необратимы.

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор устойчивости обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря ионной адсорбции. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться.

Адсорбционно-солевой фактор устойчивости. Устойчивость некоторых золей и эмульсий обеспечивают, вводя в качестве стабилизатора по-

верхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности частицы (или капельки) и образуют адсорбционные слои, что сильно снижает избыточную поверхностную энергию ($\sigma_{\text{частица/среда}}$ уменьшается при добавлении ПАВ).

Адсорбционные слои окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (обычно воды). Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*.

Структурно-механический фактор устойчивости. Адсорбционные слои, которые образуют некоторые ПАВ и ВМС (глюкозиды, белки, производные целлюлозы и др.) образуют пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затрат энергии и времени.

В реальной системе действуют, как правило, не один, а несколько факторов.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться.

Коагуляция может быть вызвана изменением температуры, механическим встряхиванием, изменением среды, добавлением электролитов и др. Особенно большое значение имеет коагуляция электролитами.

Коагуляция электролитами. Скорость коагуляции зависит от ряда физических факторов: старения системы, концентрации дисперсной фазы, температуры, механического воздействия, света и т. д. Одним из основных способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно зольей, является введение электролитов.

Основными силами, удерживающими частицы в коагуляционной структуре, являются силы Ван-дер-Ваальса.

Электролиты могут изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить ξ -потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

Лиофобные золи очень чувствительны к электролитам и коагулируют при добавлении небольших количеств их.

Наименьшая концентрация введенного в золь электролита (C_k), вызывающая коагуляцию за определенный промежуток времени, называется *порогом коагуляции* золя данным электролитом и выражается в миллимолях добавленного электролита на литр золя (ммоль/дм³) или в кмолях электролита на 1 м³ золя γ (кмоль/м³).

Коагулирующее действие электролита зависит от знака заряда и валентности ионов. Порог коагуляции зависит от валентности коагулирующего иона и тем ниже, чем больше заряд или, при равном заряде, радиус этого иона. Коагулирующей частью электролита является его ион, несущий заряд противоположный по знаку заряду коллоидной частицы.

Коагулирующее действие ионов различной валентности растет гораздо быстрее, чем сама валентность, примерно, пропорционально шестой степени ее, т. е. коагулирующее действие двухвалентных ионов не в два, а в десятки раз, а трехвалентных — в сотни раз больше по сравнению с одновалентными ионами.

Для расчета порога коагуляции γ достаточно умножить концентрацию электролита (кмоль/м³) на объем его раствора, вызвавший коагуляцию, V (м³), и произведение разделить на взятый объем золя W (м³) при $V \ll W$:

$$\gamma = \frac{CV}{W}. \quad (2.30)$$

Б. В. Дерягиным выведено уравнение зависимости порога коагуляции от валентности Z коагулирующего иона:

$$\gamma = \frac{A\varepsilon^3 T^5}{Z^6},$$

где A — обобщенная константа; ε — диэлектрическая проницаемость среды; T — температура.

Под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение ξ -потенциала называют *критическим*. Для многих золь она составляет 25...30 мВ. При значениях ξ -потенциала выше 30 мВ золи практически устойчивы. Чем величина ξ -потенциала ниже критической, тем с большей скоростью коагулируют золи. В изоэлектрическом состоянии коагуляция золь протекает с предельно большой скоростью.

В случае, если все соударения эффективны, т. е. приводят к агрегатированию, скорость коагуляции становится не зависящей от свойств поверхности и имеет место *быстрая коагуляция*. Если не все соударения эффективны, то имеет место *медленная коагуляция*.

Коагуляцию золя можно вызвать и прибавлением к нему другого золя, частицы которого несут противоположный заряд (*взаимная коагуляция*). В этом случае при перекрытии диффузных слоев возникает электростатическое *притяжение* противоположно заряженных частиц вместо сил отталкивания, которое ведет к слипанию их. При избытке одного из золь может произойти перераспределение зарядов, раствор может остаться устойчивым, так как частицы одного из золь принимают заряд другого золя, который находится в избытке, в результате адсорбции частиц его на поверхности первого.

Помимо коагуляции, при которой происходит слипание подобных друг другу частиц (*гомокоагуляция*), в практике часто наблюдают коагуляцию разнородных частиц или прилипание частиц дисперсной фазы к вводимой в систему чужеродной поверхности (*гетерокоагуляция*). Причиной гетерокоагуляции в присутствии чужеродной поверхности является адсорбция стабилизатора этой поверхностью.

Различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию электролитами.

Нейтрализационную (адсорбционную) коагуляцию вызывают неиндифферентные электролиты, имеющие ионы, которые способны адсорбироваться поверхностью и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности φ_0 и ξ -потенциала, что в свою очередь вызывает ослабление электростатического отталкивания и слипание частиц.

При *концентрационной коагуляции* потеря устойчивости вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменном потенциале поверхности φ_0 .

Концентрационная коагуляция протекает под действием индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Сжатие ДЭС приводит к перемещению ионов из диффузионного слоя в адсорбционный и снижению ξ -потенциала.

На диффузионный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых тот же, что и у противоионов мицеллы, именно эти ионы сжимают ДЭС, снижают ξ -потенциал и вызывают коагуляцию.

Скорость коагуляции. Под скоростью коагуляции понимают уменьшение концентрации дисперсных частиц в единицу времени.

Теорию кинетики быстрой коагуляции разработал Смолуховский. Он представил процесс уменьшения общего числа частиц n во времени τ аналогичным реакции второго порядка:

$$-\frac{dn}{d\tau} = Kn^2. \quad (2.31)$$

Согласно (2.31), в начальный момент времени, когда счетная концентрация велика, коагуляция протекает с большой скоростью, но затем скорость ее быстро падает.

После интегрирования (2.31)

$$K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right)$$

или

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0\tau}, \quad (2.32)$$

где n_0 — общее число частиц в единице объема золя до коагуляции $1/\text{м}^3$; n — число частиц к моменту времени τ , $1/\text{м}^3$; K — константа скорости коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$.

Величина константы K зависит от коэффициента диффузии D и радиуса сферы притяжения (частицы) r :

$$K = 4\pi D 2r = 8\pi Dr. \quad (2.33)$$

Подставив в (2.33) вместо D его значение согласно уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi\mu_0 r N_A} = \frac{k_B T}{6\pi\mu_0 r}, \quad (2.34)$$

где $k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, причем значение константы коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$:

$$K = \frac{4k_B T}{3\mu_0} = \frac{4RT}{3\mu_0 N_A}, \quad (2.35)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура газа, К; μ_0 — динамическая вязкость газа, Па·с; r — радиус частицы; N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль.

Из формулы (2.35) ясно, что K является универсальной константой, не зависящей от начальной концентрации золя и от размеров частиц и поэтому не меняющейся при их слипании. Если величина константы K , вычисленная из экспериментальных данных, не совпадает с величиной, полученной из теоретической формулы (2.35) ($K_{\text{эксп}} < K_{\text{теор}}$), то это значит, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

В случае медленной коагуляции из соударяющихся частиц слипаются только некоторая их часть $\alpha \leq 1$.

Интегрирование (2.31) с граничным условием $n = n_0$ при $\tau = 0$ и введением параметра $\tau_{0,5} = \frac{1}{Kn_0}$ дает формулу уменьшения числа частиц во времени

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{0,5}}}, \quad (2.36)$$

из которой следует, что $\tau_{0,5}$ — время, за которое начальное число частиц уменьшается вдвое (при $\tau = \tau_{0,5}$, $n = n_0/2$). Эта величина называется периодом коагуляции и является функцией коэффициента диффузии D и размера частиц r . Поскольку эти величины взаимосвязаны уравнением Эйнштейна (2.34), подставляя значение D , находим:

$$\tau_{0,5} = \frac{3\mu_0}{8k_B T n_0}. \quad (2.37)$$

Смолуховским предложены расчетные формулы, аналогичные формуле (2.32), для частиц любого порядка. Так для первичных частиц

$$n_1 = n_0 \frac{1}{(1 + Kn_0\tau)^2}$$

или

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)^2};$$

для вторичных частиц

$$n_2 = n_0 \frac{Kn_0\tau}{(1 + Kn_0\tau)^3}$$

или

$$n_2 = \frac{n_0 \cdot \frac{\tau}{\tau_{0,5}}}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)^3},$$

и вообще

$$n_m = n_0 \frac{(Kn_0\tau)^{m-1}}{(1 + Kn_0\tau)^{m+1}}$$

или

$$n_m = n_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)^{m+1}}.$$

Кривые изменения числа частиц во времени строятся в координатах $n = f(\tau)$ или $n = f\left(\frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)$, когда величина $\tau_{0,5}$ очень мала, как бывает в аэрозолях (значение константы K , зависящей от вязкости дисперсионной среды, для аэрозолей на два порядка выше, чем значение константы для гидрозолей).

Согласно теории Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции τ . По имеющимся экспериментальным данным рассчитывают $\tau_{0,5}$ для нескольких значений τ :

$$\begin{aligned} n_{\Sigma} &= \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{0,5}}}; \\ \tau_{0,5} &= \frac{\tau}{\frac{n_0}{n} - 1}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

где n_0 — начальная концентрация одиночных частиц.

Если величина $\tau_{0,5}$ не остается постоянной при различных τ , то это означает, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

М. Смолуховский предложил учитывать эффект слипания введением коэффициента α в формулу для расчета времени половинной коагуляции (константы коагуляции), которая для медленной коагуляции будет иметь вид:

$$\tau_m = \frac{\tau_{0,5}}{\alpha}.$$

Дисперсные частицы, окруженные двойным электрическим слоем, подвержены значительным силам отталкивания. Поэтому для столкновения частицы должны преодолеть некоторый энергетический барьер, определяемый максимальной энергией отталкивания E_{\max} двойных электрических слоев, что учитывается фактором β замедления коагуляции:

$$\beta = \frac{\lambda}{2r} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\max}}{KT}\right),$$

где λ — толщина двойного электрического слоя.

Расчет кинетики медленной коагуляции ведется по уравнениям Смолуховского, в которых в качестве константы коагуляции принимают величину

$$\tau_m = \beta \tau_{0,5}.$$

Коагуляция аэрозолей. Запыленные газы в большинстве случаев состоят из частиц разных размеров. Большинство аэрозолей неустойчиво, т. е. со

временем изменяется число и масса частиц в единице объема газа. Объясняется это выпадением крупных частиц под влиянием силы тяжести при своем движении по газоходу или под действием инерционных сил. Наиболее мелкие частицы движутся не только в результате поступательного движения газового потока, но и под действием броуновского движения, т. е. под ударом молекул, и образующихся при турбулентном движении газового потока вихрей. Следовательно, они могут сталкиваться между собой и со стенками аппарата. При столкновении со стенками частицы прилипают к ним, а при столкновении одна с другой слипаются. Если аэрозоль состоял из мелких частиц (капель), то в результате таких столкновений будут получаться более крупные капли (коалесценция).

Коагуляция уменьшает степень дисперсности аэрозолей и приводит к снижению поверхностной энергии, облегчая тем самым осаждение частиц в газоочистных аппаратах.

Коагуляция взвешенных частиц может происходить за счет броуновского движения (тепловая коагуляция), а также под действием гидродинамических, гравитационных, акустических, электрических и других сил.

Если причиной коагуляции является броуновское движение, то процесс называется *самопроизвольной* коагуляцией, при воздействии остальных внешних сил, перечисленных выше, — *вынужденной* коагуляцией.

Скорость коагуляции аэрозольных частиц подчиняется следующему закону

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K_k \tau, \quad (2.39)$$

где n — концентрация частиц в некоторый момент времени τ , $1/\text{м}^3$; n_0 — начальная концентрация частиц, $1/\text{м}^3$; K_k — константа коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$.

Скорость убывания счетной концентрации частиц в результате процесса коагуляции может быть определена из выражения

$$N = \frac{dn}{d\tau} = -K_k n^2, \quad (2.40)$$

где N — скорость коагуляции: величина, соответствующая числу встреч частиц в единице объема в единицу времени, $1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Согласно (2.40), в начальный момент времени, когда счетная концентрация велика, коагуляция протекает с большой скоростью, но затем скорость ее быстро падает.

На скорость коагуляции, т. е. на величину константы K_k , влияют различные факторы, в том числе концентрация (счетная) аэрозоля, размер частиц, температура и вязкость газовой среды, электризация пылевых частиц, акустические колебания в газовой среде, турбулентные вихри в газовом потоке и т. д.

При отсутствии или незначительном влиянии электрических, магнитных и акустических воздействий следует рассмотреть два вида коагуляции: тепловую (броуновскую) коагуляцию, т. е. диффузию $K_{бр}$, происходящую в результате действия молекулярных сил, и турбулентную коагуляцию, происходящую при действии вихрей турбулентного потока $K_{тур}$.

Тепловая коагуляция. Константу тепловой коагуляции $K_{бр}$ рассчитывают по формуле

$$K_{бр} = \frac{4k_B T}{3\mu}, \quad (2.41)$$

где k_B — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура газов, К.

Если средняя длина пробега газовых молекул соизмерима с размерами частиц, в выражение (2.41) вводится поправка Кенингема — Милликена C_K :

$$K_{бр} = \frac{4k_B T}{3\mu} C_K.$$

Приблизительно коэффициенты $K_{бр}$ для частиц разного размера (для воздуха с температурой $t = 20^\circ\text{C}$ и $\rho_{\text{ч}} = 1000 \text{ кгм}^3$) следующие:

Диаметр частиц, мкм	Коэффициент $K_{бр}$, ($\text{см}^3/\text{с}$) $\cdot 10^{-10}$	Диаметр частиц, мкм	Коэффициент $K_{бр}$, ($\text{см}^3/\text{с}$) $\cdot 10^{-10}$
0,1	8,6/7,2	1,0	3,4/3,4
0,4	4,2/4,0	10	3,0/3,0

Примечание. Числитель — без поправки, знаменатель — с поправкой.

Из этих данных видно, что для частиц крупнее 1 мкм коэффициент $K_{бр}$ почти не меняется, а для частиц меньше 1 мкм он возрастает по мере увеличения дисперсности частиц обратно пропорционально их размеру.

Скорость броуновской коагуляции $N_{бр}$ рассчитывается по формуле

$$N_{бр} = 8\pi D_{\text{ч}} n_0^2,$$

где $D_{\text{ч}}$ — коэффициент диффузии частиц, характеризующий интенсивность броуновского движения.

Таким образом, с увеличением абсолютной температуры газов скорость коагуляции растёт. Однако эта зависимость не прямо пропорциональная, так как с увеличением температуры растёт и вязкость газов. Скорость коагуляции малых частиц возрастает также с понижением давления.

Броуновская коагуляция играет существенную роль в начальный момент образования высокодисперсного аэрозоля, так как способствует практически мгновенному укрупнению частиц.

Установлено, что полидисперсные аэрозоли коагулируют быстрее монодисперсных. Особенно быстро происходит поглощение мелких частиц крупными, однако увеличение скорости коагуляции за счет полидисперсности не превышает 10%.

Турбулентная коагуляция. При турбулентном движении газового потока возможны два механизма протекания коагуляции.

Первый имеет место при полном увлечении частиц аэрозоля турбулентными пульсациями. Он наблюдается при плотности частиц, мало отличающейся от плотности потока. Если плотность частиц примерно в 10^3 раз больше плотности газов, полного увлечения не происходит.

Второй механизм — механизм ускорения — имеет наибольший коагуляционный эффект. Он осуществляется благодаря наличию разности между плотностью газового потока и плотностью частиц аэрозоля. Из-за различия в этом случае скоростей движения частиц происходят встречи этих частиц и затем их коагуляция.

При первом механизме скорость коагуляции

$$N_{\text{тур}} = 1,3 \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{т}}}{\nu}} d_{\text{ч}}^3 n_0^2,$$

где $\epsilon_{\text{т}}$ — величина, характеризующая турбулентный поток, равная $\frac{w_{\text{т}}^3}{l}$, а l — линейный параметр (для трубы — диаметр трубы).

Скорость коагуляции по второму механизму определяется по формуле

$$N_{\text{уск}} = \frac{\sqrt{w}}{\sqrt[4]{D_{\text{тр}}^3}}.$$

Механизм ускорений преобладает в основном у крупных частиц.

Коэффициент $K_{\text{тур}}$ в основном зависит от скорости газового потока. Приближенно можно считать, что коэффициент турбулентной коагуляции, $\text{см}^3/\text{с}$, равен

$$K_{\text{тур}} = 1,3 \cdot 10^{-19} \cdot \text{Re}^3, \quad (2.42)$$

где Re — критерий Рейнольдса.

Для частиц крупнее 0,01 мкм значение $K_{\text{тур}}$ существенно больше $K_{\text{бр}}$, и последний можно не принимать во внимание.

Частицы крупнее 5...10 мкм почти не коагулируют. Более мелкие частицы коагулируют, но при этом образующиеся конгломераты не превышают 5...10 мкм.

Размер скоагулированных агрегатов $D_{\text{к}} \approx 6,3 \sqrt[5]{d_0}$ мкм, где d_0 — размер первичных частиц, мкм.

Способы разрушения эмульсий. Проблема деэмульгирования не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов и т. д. На деэмульгировании основано обезвреживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10...60% до 1%, очистка сточных вод и многие другие важные процессы.

Разрушение эмульсий может быть достигнуто двумя путями: седиментацией и коалесценцией.

Седиментация наблюдается, например, при отделении более легкой фазы эмульсии от более тяжелой. При этом не происходит полного разрушения эмульсии, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой. Так, в обычном молоке содержится 8...10% жира, а в сливках — 30...35%. Известно, что капля радиусом r и плотностью ρ будет всплывать в более тяжелой жидкости с плотностью ρ_0 и вязкостью μ_0 со скоростью $U_{\text{сед}}$, которая определяется уравнением

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\mu_0}. \quad (2.43)$$

Если $\rho > \rho_0$, то капля будет опускаться на дно под действием силы тяжести. Таким образом, осаждение капель в эмульсии — седиментация — есть следствие образования больших капель и большого различия в плотностях жидкостей. Для типичных эмульсий $r \approx 1$ мкм; $\rho_0 - \rho \approx 0,2$ г/см³; $\mu_0 = 0,01$ Па·с и скорость имеет порядок нескольких сантиметров в сутки. Чтобы ускорить процесс обычно применяют центрифугирование, где центробежное ускорение более чем в 100 раз превышает ускорение свободного падения.

Коалесценция — полное разрушение эмульсии, когда выделяются в чистом виде отдельные компоненты. При разрушении эмульсии имеют место две стадии: флокуляция и собственно коалесценция.

На первой стадии капли дисперсной фазы образуют агрегаты, которые легко распадаются при слабом перемешивании. На второй стадии капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Этот процесс необратим в том смысле, что для разрушения больших капель на малые и воссоздания эмульсии требуется очень сильное перемешивание. Разделение фаз при коалесценции видно невооруженным глазом.

Самопроизвольное диспергирование дисперсных систем. Для лиофильных систем характерен процесс самопроизвольного диспергирования. Такие дисперсные системы термодинамически устойчивы как относительно укрупнения частиц дисперсной фазы, так и относительно их дробления до молекулярных размеров. Для них характерно равновесие, не изменяющееся во времени, и распределение частиц по размерам.

Условием самопроизвольного диспергирования является соотношение:

$$4\pi r^2 \sigma \leq \beta K T,$$

где $\beta = \ln \frac{n_2}{n_1}$, n_1 — число молей распределяемой фазы; n_2 — число молей растворителя ($\beta = 15 \dots 30$).

Критическое значение удельной свободной поверхностной энергии (межфазного поверхностного натяжения) может быть получено в виде:

$$\sigma_{кр} = \frac{\beta K T}{\psi \pi r^2},$$

где ψ — коэффициент формы частиц (для капель $\psi = 4$).

Порядок величины $\sigma_{кр} = 10^{-4} \dots 10^{-5}$ Н/м.

2.5. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Для большинства процессов инженерной экологии, как и других физико-технических и химических процессов, важное значение имеют законы, характеризующие условия равновесия процессов в однофазных и гетерогенных системах, а также законы, описывающие изменения в системах, не находящихся в равновесии.

Однофазная система является *гомогенной*. Система, состоящая из двух или более фаз, называется *гетерогенной*.

Фазой называется совокупность однородных частей системы (т. е. одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам), отделенная от других частей системы физической (реально существующей) поверхностью раздела.

Индивидуальное вещество в твердом агрегатном состоянии всегда образует самостоятельную фазу. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Если вещество содержится одновременно в разных фазах, то происходит его переход из одной фазы в другую, такой переход называется *фазовым*. Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется *фазовым равновесием*.

2.5.1. УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

В качестве основной характеристики при рассмотрении равновесия в гетерогенных системах используется химический потенциал.

Гиббсом сформулированы необходимые и достаточные условия равновесия гетерогенных систем:

$$\begin{aligned}T_i &= \text{const}; \\ z_i &= \text{const}.\end{aligned}$$

Первое уравнение выражает условие теплового равновесия, а второе — условие химического равновесия, а именно химический потенциал каждого компонента z_i должен быть постоянным в пределах всей данной массы.

Условия фазового равновесия выражаются равенствами

$$\begin{aligned}\mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta; \\ f_i^\alpha &= f_i^\beta,\end{aligned}\tag{2.44}$$

где μ_i^α , μ_i^β и f_i^α , f_i^β — химические потенциалы и фугитивности i -го компонента в фазах α и β , находящихся в равновесии.

Значение химического потенциала компонента может быть определено с точностью до постоянной по уравнениям:

1) для газов

$$\mu_i = k_B \cdot T \cdot \ln p_i + \mu_{\text{ст}}(T);$$

2) для растворов

$$\mu_i = k_B \cdot T \cdot \ln C_i + \mu_{\text{ст}}(P, T),$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; T — температура, К; p_i — парциальное давление компонента, Па; $\mu_{\text{ст}}$ — стандартное значение химического потенциала компонента.

Если расчет ведется в молях, то вместо постоянной Больцмана используется универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Если система находится под действием внешнего силового поля, то химический потенциал определяется из уравнения:

$$\mu = \mu_{0i} + E,$$

где μ_{0i} — химический потенциал без внешнего силового поля; E — энергия взаимодействия молекул компонента с внешним полем.

Фугитивность f определяется выражением

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}}, \quad (2.45)$$

где P — давление реального газа; $P_{\text{ид}}$ — давление, которым обладал бы газ при данном объеме и температуре, если бы он подчинялся законам идеальных газов.

Уравнение (2.45) применимо только для небольших давлений.

Коэффициент фугитивности γ_f выражается соотношением

$$\gamma_f = f/P.$$

Для идеальных газов $\gamma_f = 1$. Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы, находящейся в состоянии равновесия, выражается уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Дифференциальные формы уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T \Delta v_m}; \\ \Delta H_{\text{фп}} &= T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \Delta v_m, \end{aligned} \quad (2.46)$$

где $\Delta H_{\text{фп}}$ — теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка, превращение модификаций); dP/dT — температурный коэффициент давления насыщенного пара; Δv_m — разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса можно применять и в другом виде:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta v_m}{\Delta H_{\text{фп}}}. \quad (2.47)$$

Это уравнение позволяет определить изменение температуры фазового перехода с изменением давления или зависимость давления от температуры в условиях равновесия двухфазных систем.

2.5.2. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Общим законом для описания гетерогенных систем г — ж, ж — т и ж — ж, находящихся в состоянии равновесия, является закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса).

Число термодинамических степеней свободы S называется число независимых параметров (температура, давление, концентрации независимых компонентов), изменение которых в известных пределах не вызывает изменения числа фаз в системе, т. е. не нарушает состояния равновесия.

Число степеней свободы можно рассчитать, пользуясь *правилом фаз Гиббса*:

$$S = K + \Pi - \Phi, \quad (2.48)$$

где K — число независимых компонентов; Φ — число фаз; Π — число внешних параметров, влияющих на состояние фазового равновесия. Такими внешними параметрами могут быть температура и давление. Если P и T — величины переменные, то $\Pi = 2$. При $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ $\Pi = 1$. Если и $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то $\Pi = 0$.

Число степеней свободы S данной системы соответствует числу независимых параметров, характеризующих эту систему (температура, давление, концентрация).

Компонентами (составляющими веществами) называются все химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Число компонентов обычно обозначают R .

Число независимых компонентов K — это минимальное число компонентов, необходимое для образования каждой из фаз данной системы:

$$K = R - q,$$

где R — число веществ; q — число независимых реакций.

Если в системе не протекает химическая реакция (компоненты химически не взаимодействуют друг с другом), то число независимых компонентов K равно числу компонентов: $K = R$.

Для конденсированных систем, которые состоят из твердых и жидких веществ и у которых давление пара постоянное, уравнение (2.48) принимает вид

$$S = K + 1 - \Phi.$$

Число внешних факторов в этом случае будет равно единице, так как влиянием давления на систему можно пренебречь.

По своему физическому смыслу S не может быть отрицательной величиной. Если $S = 0$, то система называется *инвариантной* (*безвариантной*). Если $S = 1$, то система называется *моновариантной*. Если $S = 2$, то система называется *бивариантной*.

Правило фаз Гиббса дает возможность вычислить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии:

$$\Phi = K + \Pi - S.$$

Число фаз достигает своего максимального значения, когда $S = 0$:

$$\Phi_{\max} = K + \Pi - 0.$$

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного и того же вещества, но находящегося в различных агрегатных состояниях или в различных твердых модификациях

В однокомпонентной системе ($K = 1$) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем ($\Phi_{\max} = 1 + 2 = 3$), в этом случае $S = 0$, т. е. в системе ни один параметр нельзя изменять.

Примером двухкомпонентной однофазной системы являются жидкие бинарные растворы — гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или нескольких независимых компонентов. В двухкомпонентной

системе ($K = 2$) число равновесных фаз достигает своего максимального значения, когда $S = 0$:

$$\Phi_{\max} = 2 + 2 = 4,$$

в трехкомпонентной системе ($K = 3$), когда $S = 0$:

$$\Phi_{\max} = 3 + 2 = 5 \text{ и т. д.}$$

Правило фаз выражается при помощи диаграмм фазового состояния, определяющих зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от ее состава или внешних условий.

В однокомпонентной системе, как видно из уравнения Гиббса, число степеней свободы при наименьшем числе фаз равно 2, поэтому все однокомпонентные системы могут быть представлены графически системой координат на плоскости. В трехкомпонентных системах максимальное число степеней свободы составляет 3, и состояние таких систем определяется тремя переменными: давлением, температурой и концентрацией. В этом случае полная диаграмма фазового равновесия требует уже трех осей координат, т. е. пространственного изображения. Для практических целей чаще всего пользуются плоскостными диаграммами, рассматривая влияние только двух переменных и считая один из внешних факторов постоянным. Другими словами, исследование проводят или при постоянной температуре или постоянном давлении.

2.5.3. РАВНОВЕСИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ С ЖИДКОСТЬЮ

При расчете количеств вредных веществ, выделяющихся в виде паров или газов со свободной поверхности и из объема жидких растворов, необходимо учитывать, что они состоят из смеси веществ, состав которых зависит от температуры, давления, а также от объемной (мольной) доли каждого вещества в растворе.

В многокомпонентной системе при контакте газа или пара с жидкостью возникает переход одного или нескольких компонентов из одной фазы в другую до достижения состояния равновесия.

В состоянии равновесия существует определенная зависимость между концентрациями распределяемого вещества в обеих фазах: *любой концентрации x вещества в воспринимающей фазе L соответствует равновесная концентрация y^* в отдающей фазе G :*

$$y^* = f(x).$$

Равновесные концентрации в газовой и конденсированной фазах для таких систем определяются законами Рауля и Генри.

Установлено, что давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре, т. е.

$$P_A > p_A \text{ и } P_A - p_A = \Delta p,$$

где P_A — давление насыщенного пара над чистым растворителем; p_A — давление насыщенного пара растворителя над раствором; Δp — абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором.

Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества. Величина $\frac{\Delta p}{P_A} = \frac{P_A - p_A}{P_A}$ называется относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором или депрессией раствора.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе:

$$\frac{P_A - p_A}{P_A} = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (2.49)$$

где n_B — число молей растворенного вещества; n_A — число молей растворителя.

Для вычисления давления насыщенного пара растворителя над раствором определенной концентрации при заданной температуре используется преобразованное уравнение (2.49):

$$p_A = P_A \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B} = P_A N_A, \quad (2.50)$$

где $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ — молярная доля компонента А.

Это соотношение называют законом Рауля для идеальных растворов, согласно которому: *равновесное парциальное давление газа p_i^* над раствором пропорционально его молярной доле x_i в растворе, т. е.*

$$p_i^* = P_i x_i, \quad (2.51)$$

где P_i — давление насыщенного пара чистого компонента при данной температуре, Па.

Для сильно разбавленных растворов можно воспользоваться приближенным уравнением закона Рауля:

$$\frac{P_A - p_A}{P_A} = \frac{n_B}{n_A}.$$

Согласно закону Генри в условиях равновесия: *парциальное давление растворенного газа пропорционально его молярной доле в растворе:*

$$p_i^* = E_i x_i \quad (2.52)$$

или *молярная доля газа в растворе x_i при данной температуре пропорциональна парциальному давлению газа p_i над раствором:*

$$x_i^* = \frac{1}{E_i} \cdot p_i,$$

где E_i — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом*, или *константой Генри*, Па (значения коэффициента Генри приведены в таблице П.12 приложения); p_i^* — парциальное давление поглощаемого газа, на-

ходящегося в равновесии с раствором, имеющим концентрацию x_i (мол. доли); x_i^* — концентрация газа в растворе (мол. доли), равновесная с газовой фазой, в которой парциальное давление поглощаемого компонента равно p_i .

В состоянии равновесия $p_i = p_i^*$ и $E_i = P_i$. Величина E_i для данного газа не зависит от общего давления в системе, но зависит от природы раствора и поглощаемого газа и от температуры. Зависимость константы Генри от температуры выражается уравнением:

$$\ln E_i = -\frac{q_i}{RT} + C,$$

где q_i — дифференциальная теплота растворения газа; C — постоянная, зависящая от природы газа и раствора.

С повышением температуры значение E_i увеличивается и соответственно уменьшается содержание газа в растворе.

Зависимость давления насыщенного пара чистого вещества от температуры описывается уравнениями Антуана:

$$\lg P_i = A - B/(C + t) \quad (2.53)$$

или

$$\lg P_i = A - B/T,$$

значения эмпирических коэффициентов A , B , C для чистых веществ приведены в таблице П.13 приложения.

Парциальное давление насыщенных водяных паров (мм рт. ст.) в наружной среде определяется по формуле:

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,622 + \frac{7,5t}{238 + t}, \quad (2.54)$$

где t — температура наружной среды, °C.

Парциальное давление водяных паров при заданной влажности наружной среды определяется по формуле:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}\phi}, \quad (2.55)$$

где ϕ — влажность наружной среды, %.

Имея объемный или массовый состав смеси в оборудовании и данные о давлении насыщенных паров веществ, составляющих смесь, можно определить количественный состав газовой смеси над поверхностью жидкости. Для этого концентрацию насыщенных паров, выраженную в единицах давления, можно пересчитать в объемную концентрацию \bar{C}_i (мг/м³) по следующей формуле:

$$\bar{C}_i = \frac{16P_iM_i \cdot 1000}{(273 + t)133,3}, \quad (2.56)$$

где P_i — давление насыщенных паров вещества над чистым компонентом при заданной температуре t , Па; M_i — относительная молекулярная масса данного вещества.

При температуре 20°C формула (2.56) принимает следующий вид:

$$\bar{C}_{i20} = 0,4096P_iM_i.$$

ГЛАВА 3 ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫБРОСОВ, СБРОСОВ И ОТХОДОВ

При расчете большинства тепловых и химико-технологических процессов инженерной экологии широко используются теплофизические свойства участвующих веществ и сред, такие как теплоемкость, теплопроводность, энтальпия (теплосодержание), теплота реакции, теплота фазовых переходов и др.

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — один из важнейших разделов физики и физической химии, предметом изучения которого являются:

а) основные соотношения, позволяющие рассчитать количество выделенного или поглощенного тепла в физических и химических превращениях и совершаемую при этом работу;

б) выявление возможного самопроизвольного течения процессов в определенном направлении, их равновесие.

Термодинамика исследует также переходы энергии из одной формы в другую. Термодинамика построена на двух основных законах, называемых первым и вторым началами, и на постулате Планка, который часто рассматривают как третий закон термодинамики.

Общая характеристика термодинамического метода сводится к следующему.

Термодинамика базируется на небольшом числе крупных логических обобщений научной и практической деятельности людей. На их основе, используя физико-математический аппарат, выводят ряд отдельных законов и физико-химических соотношений, пригодных для решения более частных и многочисленных физико-химических задач.

Термодинамика в классической форме дает ответ лишь о направлении протекания процессов, условиях равновесия системы, ничего не сообщая о скорости процесса, времени достижения равновесия.

Развитие различных прикладных направлений термодинамики привело к их превращению в самостоятельные разделы, из которых можно выделить общую, техническую и химическую термодинамику. При изучении технологико-экологических основ природопользования в большей степени востребуется обычно знание химической термодинамики.

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии.

Одно из основных понятий термодинамики связано с определением «системы». *Термодинамическая система* — это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Границы системы можно выбирать произвольно, в том числе физические поверхности раздела.

По степени однородности свойств системы делят на гомогенные и гетерогенные. В последнем случае они включают несколько фаз.

По степени взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные и неизолированные, закрытые и открытые.

Изолированные системы — это системы, имеющие постоянный объем, через границы которых не происходит обмена веществом или энергией с окружающей средой. В противном случае мы имеем дело с неизолированной системой.

Закрытые системы не обмениваются веществом с другими системами. Их взаимодействие с ними ограничивается только передачей теплоты и работы.

Предметом термодинамического изучения являются только закрытые системы.

Состояние системы определяется ее *свойствами (термодинамическими параметрами)*. Свойства системы зависят только от ее начального и конечного состояния и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Различают интенсивные и экстенсивные свойства.

Экстенсивные свойства пропорциональны количеству вещества. К их числу относятся масса и объем системы. Если к веществу массой 1 кг или объемом 1 л добавить еще такую же массу и объем, то масса и объем объединенной системы составят 2 кг и 2 л. Другими словами, экстенсивные свойства системы являются *аддитивными*, т. е. суммирующимися.

Интенсивные свойства не зависят от количества вещества, не аддитивны. К ним относятся температура, давление, плотность.

Наиболее важными и часто используемыми свойствами системы являются давление, объем, температура и состав.

Переход системы из одного состояния в другое называют *процессом*. Если при его проведении изменяется состав, то такой процесс именуют *химической реакцией*.

К весьма важным в термодинамике относятся понятия теплоты и работы. Они не являются функциями состояния и проявляются только при проведении процесса, служат *формами передачи энергии* (общей меры всех видов движения) от системы к окружающей среде и обратно. Не будучи функцией состояния, работа и теплота зависят от пути проведения процесса.

Одним из наиболее фундаментальных термодинамических понятий является *внутренняя энергия* U . Она относится к параметрам состояния и в физическом смысле характеризует общий запас энергии системы, включая энергию: поступательного и вращательного движения молекул; внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы; вращения электронов в атоме; ядер атомов и т. д., но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения. Термодинамика еще не умеет определять абсолютную величину внутренней энергии системы, но может измерять изменение внутренней энергии ΔU в том или ином процессе. Изменение внутренней энергии является термодинамическим параметром системы. Величина ΔU принимается положительной, если в рассматриваемом процессе она возрастает.

3.1.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики является одним из частных случаев закона сохранения энергии и служит основой всех тепловых и энергетических расчетов.

Первый закон термодинамики устанавливает связь между количеством получаемой или выделяемой теплоты, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы при проведении термодинамического процесса.

Во всех случаях в закрытой термодинамической системе отношение поглощенного тепла Q к совершенной работе A есть величина постоянная ($Q/A = \text{const}$). Это отношение не зависит от свойств системы и пути ее перехода из одного состояния в другое, т. е. является термодинамическим параметром. При измерении Q и A в одинаковых единицах $Q/A = 1$, в том числе и в круговом процессе.

Таким образом, во всяком круговом процессе работа, совершенная системой, точно равна поглощенной ею теплоте. Следовательно, если в круговом процессе тепло не поглощается, то не производится и работа.

Одна из формулировок первого закона — формулировка закона сохранения энергии: *если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее в строго эквивалентном количестве появляется энергия другого вида.*

Если внутренняя энергия системы (например, газа в сосуде) после сообщения этой системе некоторого количества тепла (ΔQ) изменилась на ΔU , то согласно первому закону термодинамики, имеем:

$$\Delta Q = \Delta U + A, \quad (3.1)$$

где A — внешняя работа, совершенная системой (например, работа расширения газа или работа, связанная с химическими изменениями в системе).

Иными словами, в любом процессе приращение внутренней энергии какой-либо системы равно сообщаемой системе теплоте за минусом работы, совершаемой системой.

Уравнение (3.1) является базовым. Из него выводится множество формул, связывающих различные переходы одного вида энергии в другой, опре-

деляющих зависимости тепловых эффектов реакции и теплоемкостей от температуры, от пути перемещения системы из одного состояния в другое или позволяющих вычислить работу в том или ином термодинамическом процессе (изохорном, изобарном, изотермном, адиабатном).

При расчете технологических процессов большое значение имеют процессы, связанные с расширением или сжатием газа. Если в таких процессах под влиянием внешнего давления P происходит изменение объема данной системы от V_1 до V_2 , то работа, совершаемая ею, равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (3.2)$$

Подставляя уравнение (3.2) в уравнение (3.1), получаем следующее выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (3.3)$$

откуда

$$Q = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

или для бесконечно малого изменения процесса

$$dQ = dU + P dV,$$

где Q — количество тепла, сообщенное системе; U_1 и V_1 — соответственно внутренняя энергия и объем системы до сообщения ей тепла; U_2 и V_2 — то же после сообщения системе тепла Q .

Работа изотермического процесса. Изотермическим процессом называется процесс, идущий при постоянной температуре $T = \text{const}$. Следовательно, в этом случае при $T = \text{const}$ и $dU = 0$ все тепло, которое получает газ, идет только на совершение внешней работы (A):

$$dQ = P dV$$

или

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (3.4)$$

Подставляя сюда из уравнения Клапейрона значение $P = \frac{nRT}{V}$, и интегрируя полученное при этом выражение для Q , получим:

$$Q = A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.5)$$

или, выражая n (число моль вещества) через массу его (G) и молярную массу (M) $n = G/M$, получим:

$$Q = A = \frac{G}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{G}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

В приведенных уравнениях T — абсолютная температура газа во время его расширения или сжатия (при изотермическом процессе $T = \text{const}$); R — универсальная газовая постоянная.

Работа адиабатического и политропического процессов. Адиабатическим процессом называется такой процесс, при котором между системой и окружающей средой не происходит теплообмена. Из этого следует, что для адиабатического процесса $dQ = 0$, а работа, затраченная на систему или совершенная системой, идет только на изменение внутренней энергии ее:

$$A = -\Delta U.$$

Подобные процессы являются идеальными, так как в действительности абсолютно изолировать систему от окружающей среды и предотвратить теплообмен между ними практически невозможно.

Уравнения адиабатического процесса следующие:

$$PV^k = \text{const}, \quad (3.6)$$

$$TV^{k-1} = \text{const}, \quad (3.7)$$

$$TP^{\frac{k-1}{k}} = \text{const}, \quad (3.8)$$

где k — постоянная (показатель адиабаты), равная c_p/c_v , т. е. отношению молекулярной теплоемкости при постоянном давлении c_p к теплоемкости при постоянном объеме c_v .

Отсюда получаем следующие уравнения состояния системы при адиабатическом процессе:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad (3.9)$$

где P_1, V_1, T_1 — начальное состояние газа; P_2, V_2, T_2 — конечное состояние газа.

Решая уравнение (3.4) по отношению к адиабатическому процессу, получим следующие выражения для работы A этого процесса:

$$A = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} \right] = \frac{nRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} \right], \quad (3.10)$$

или

$$A = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \right] = \frac{nRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \right], \quad (3.11)$$

или

$$A = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{nRT_1}{k-1} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = \frac{nR}{k-1} (T_1 - T_2); \quad (3.12)$$

$$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{k-1}. \quad (3.13)$$

Уравнение (3.10) дает выражение работы так называемого абсолютного адиабатического процесса, т. е. такого процесса, при котором рабочее тело (газ) при своем адиабатическом расширении или сжатии не совершает замкнутого кругового цикла.

В действительности сжатие и расширение газов протекает не адиабатически и не изотермически, а в каждом отдельном случае, в зависимости от конкретных условий (скорости процесса, степени сжатия и изолированности системы), лишь приближается к одному из этих процессов. Такие реальные процессы, при которых имеет место отвод тепла наружу или поступление его в систему из окружающей среды, называются *политропическими процессами*. Подсчет физических параметров системы (P , V и T), а также ее работы при подобного рода процессах производится по уравнениям политропы, аналогичным уравнениям адиабаты (3.6), в которых вместо показателя адиабаты k входит *показатель политропы* m . Политропические процессы определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{m-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}; \\ A &= \frac{m-1}{m} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{m-1}\right] = \frac{m-1}{m} n R T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{m-1}\right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

или

$$A = \frac{m}{m-1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right] = \frac{m}{m-1} n R T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right].$$

Если адиабатическое сжатие или расширение газа идет с затратой или, соответственно, с получением определенной механической работы, то подсчет любого параметра его состояния (P , V , T , A) производят по уравнениям адиабатического процесса (3.6)–(3.10). Если же расширение газа протекает без совершения внешней работы, то здесь указанные уравнения неприемлемы; в этом случае подсчет производится по эмпирическим формулам или по тепловым диаграммам.

Работа изобарического процесса. Изобарический процесс — это процесс, идущий при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Такие процессы имеют место в работе всякого рода холодильников, теплообменников и т. п. Подставляя в уравнение (3.3) $P = \text{const}$ и интегрируя полученное выражение, находим работу изобарического процесса (на n моль газа):

$$\begin{aligned} A &= nP(V_2 - V_1), \\ A &= nR(T_2 - T_1), \end{aligned} \quad (3.15)$$

где n — число моль газа, участвующего в процессе; P — давление во время процесса; V_1 и V_2 — начальный и конечный объем газа; R — универсальная газовая постоянная; T_1 и T_2 — начальная и конечная температура газа.

Количество тепла, полученное или отданное газом при этом процессе, равно:

$$\begin{aligned} Q &= n\bar{c}_p(T_2 - T_1), \\ Q &= \frac{n\bar{c}_p T}{V_1}(V_2 - V_1), \end{aligned} \quad (3.16)$$

где \bar{c}_p — средняя молекулярная теплоемкость газа в пределах температур T_1 и T_2 при постоянном давлении.

Как следует из первого закона термодинамики, все тепло, сообщенное газу при изобарическом процессе, идет на изменение его внутренней энергии или, что то же, на повышение его температуры (для идеальных газов) и на производство работы расширения газа.

Изохорический процесс. Изохорическим процессом является процесс, протекающий при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Все тепло, сообщаемое газу при этом процессе, идет только на увеличение его внутренней энергии; вследствие постоянства объема газа работа здесь равна нулю ($A = 0$). Этот процесс выражается следующими уравнениями:

$$Q = n\bar{c}_v(T_2 - T_1) \quad (3.17)$$

или

$$Q = \frac{n\bar{c}_v T_1}{P_1}(P_2 - P_1), \quad (3.18)$$

где n — число молей газа; \bar{c}_v — средняя молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме в пределах температур T_1 и T_2 ; P_1 и T_1 — начальное состояние газа; P_2 и T_2 — конечное состояние газа.

3.1.2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность тепловой энергии и работы, дает количественную характеристику этого процесса. Направленность процесса и действительную возможность реализации его раскрывает второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики показывает, в каком направлении в заданных условиях (температура, давление, концентрация и т. д.) может протекать самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, тот или иной процесс. Во вторых, закон определяет предел возможного самопроизвольного течения процессов, т. е. его равновесное в данных условиях состояние.

Самопроизвольное развитие взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания интенсивных свойств (температуры, давления, электрического потенциала и др.) всех ее частей. Достижение этого состояния является пределом самопроизвольного течения процесса, условием равновесия.

Для изолированных систем критерием, определяющим самопроизвольное течение процесса, служит термодинамический параметр, получивший название *энтропии* S . В этих системах при протекании необратимых про-

цессов энтропия возрастает и достигает максимальных значений при равновесии процесса:

$$S_2 - S_1 \succ 0.$$

Энтропия является мерой беспорядка в изолированной системе, мерой ее термодинамической вероятности, возрастающей в самопроизвольном процессе.

В неизолированных системах о направлении процесса судят по изменению *термодинамических потенциалов*, также являющихся функциями состояния.

Так, для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, направление и предел самопроизвольного протекания процесса определяются с помощью *изобарно-изотермического потенциала* (сокращенно — *изобарного потенциала*) F_p или, как принято в современной физической химии, *энергии Гиббса* G :

$$\Delta G \leq 0.$$

В системе с постоянными температурой и давлением самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождаемые уменьшением энергии Гиббса, а условием равновесия служит достижение некоторого минимального для данных условий значения этой функции. Реакции, которые сопровождались бы увеличением энергии Гиббса, как самопроизвольные в принципе невозможны.

Для термодинамических процессов, протекающих при постоянной температуре и объеме, роль аналогичную энергии Гиббса выполняет *энергия Гельмгольца*, или *изохорно-изотермический потенциал* (*изохорный потенциал*) F_v .

Второй закон термодинамики указывает направление возможного процесса, но ничего не сообщает о его скорости. Между тем термодинамически неустойчивые (*метастабильные*) системы могут существовать неограниченно долгое время.

Для различных термодинамических процессов существуют свои критерии, характеризующие направление и предел их протекания.

В приложении к тепловым процессам второй закон термодинамики формулируется следующим образом: теплота не может самопроизвольно, т. е. без внешних воздействий, переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Для химических процессов второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: в изолированной системе всякое химическое взаимодействие между веществами протекает только в том направлении, при котором система совершает работу, или когда в системе происходит уменьшение свободной энергии (F), т. е. той части энергии, которая способна совершать работу.

Второй закон термодинамики имеет следующее математическое выражение:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} = \Delta S \quad (3.19)$$

или при бесконечно малом приращении теплоты

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \text{— для обратимых процессов,}$$

$$\frac{dQ}{T} < dS \quad \text{— для необратимых процессов,}$$

где A — работа, совершенная системой; Q — теплота, сообщенная системе; S — энтропия системы.

При обратимых процессах (например, реакциях, идущих до конца) теплота, затраченная на систему или выделенная системой, будет производить максимальную работу A_{\max} . Следовательно, изменение свободной энергии системы ΔF при обратимых процессах как энергии, способной производить работу, по своему численному значению равно величине максимальной работы, взятой с обратным знаком, т. е.

$$A_{\max} = -\Delta F.$$

Между изохорным и изобарным потенциалом можно установить следующую связь:

$$(\Delta F)_v = (\Delta F)_p - P\Delta V. \quad (3.20)$$

В случае химических реакций (тепловой эффект равен q) уравнения (3.1) и (3.19), выражающие первый и второй законы термодинамики, примут следующий вид:

$$q = \Delta U + A_{\max}$$

и

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = \frac{q}{T} = \Delta S.$$

Сочетание этих уравнений дает взаимосвязь между работой системы и изменением ее внутренней энергии (уравнение Гиббса — Гельмгольца):

$$\Delta U + A_{\max} = T \frac{dA_{\max}}{dT}. \quad (3.21)$$

Из уравнений (3.19) и (3.20) можно установить следующие взаимосвязи термодинамических величин:

$$Q = c dT, \quad Q_p = -\Delta I$$

или

$$q = -\Delta I, \quad \Delta S = \frac{Q}{T},$$

или

$$\Delta S = c \frac{dT}{T} = \frac{\Delta I - \Delta F}{T}; \quad (3.22)$$

$$\Delta U = Q - \Delta(PV) = q - A_{\max}; \quad (3.23)$$

$$(\Delta F)_v = \Delta U - T\Delta S; \quad (3.24)$$

$$(\Delta F)_p = \Delta I - T\Delta S; \quad (3.25)$$

$$\Delta F = -q + T\Delta S; \quad (3.26)$$

$$-A_{\max} = -q + T\Delta S. \quad (3.27)$$

Уравнения (3.24)–(3.27) показывают, что внутренняя энергия и теплосодержание (энтальпия) системы не полностью переходят в свободную энергию ΔF , а часть ее при этом в количестве $T\Delta S = \bar{c}\Delta T$ теряется в виде тепловой энергии, которая рассеивается и при данных условиях не способна производить работу.

Наряду с этим из уравнения (3.22) следует, что при адиабатических процессах ($Q = \text{const}$), ΔS системы равно нулю, т. е. энтропия ее остается постоянной.

Все значения термодинамических функций приведены к единым так называемым стандартным условиям состояния системы: температуре $t = 25^\circ\text{C}$ и давлению $P = 1$ ата ($P = 1,01 \cdot 10^5$ Па). Величины термодинамических функций приведены в стандартных таблицах (см. табл. П.14 и табл. П.15 приложения). Эти таблицы содержат: а) изменение теплосодержания ΔI° (или, что то же, теплоту образования q); б) изменение свободной энергии ΔF° химических соединений при стандартных условиях по отношению к образующим их элементам. Кроме того, таблицы включают также абсолютные значения энтропии элементов и соединений.

Для стандартных условий уравнения между термодинамическими функциями имеют следующий вид:

$$\Delta I = -q$$

или

$$\Delta I^\circ = \Delta F + 298\Delta S^\circ,$$

$$\Delta F^\circ = -A_{\max}^\circ$$

или

$$\Delta F^\circ = \Delta F - 298,$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta I - \Delta F}{298}.$$

3.1.3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Особо важное значение в химических процессах имеет термодинамический потенциал, т. е. изменение свободной энергии системы (ΔF). Выражая собой ту часть внутренней энергии системы, которая способна превращаться в полезную работу, величина ΔF данного химического процесса служит мерой реакционной способности реагирующих компонентов. Чем больше абсолютная величина изменения свободной энергии, тем полнее они вступают между собой в химическое взаимодействие.

Величина свободной энергии системы показывает меру реакционной способности взаимодействующих компонентов, а знак ее — направленность данного процесса.

ΔF считается отрицательной (A_{\max} положительной), если данный химический процесс идет с потерей (выделением) свободной энергии.

Положительный знак ΔF показывает, что компоненты реакции термодинамически неустойчивы, и если начнется их разложение снова на элементы, то оно будет идти до конца, т. е. система в результате химического взаимодействия может совершать работу, и наоборот.

Изменение свободной энергии любой сложной химической реакции можно подсчитать, пользуясь законом Гесса. Изменение свободной энергии химических реакций, так же как и их тепловой эффект, зависит от температуры.

Величина свободной энергии системы зависит от ее теплосодержания $\Delta F = \Delta I - T\Delta S$, следовательно, и от теплоемкости реагирующих веществ.

На основании уравнения (3.21) эта зависимость в дифференциальной форме может быть выражена:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta I}{T^2}.$$

Поскольку в химических процессах, протекающих при постоянном давлении, вся теплота реакций q идет на изменение теплосодержания системы, указанное равенство примет вид:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{q}{T^2}$$

или

$$d\left(-\frac{\Delta F}{T}\right) = \frac{qdT}{T^2}.$$

3.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Температура есть основная величина, характеризующая тепловое состояние тела; она является мерой тепловой энергии тела и в случае газов определяет собой кинетическую энергию их частиц (атомов, молекул). В технике температура измеряется в градусах столбчатой шкалы Цельсия ($t^{\circ}\text{C}$). Однако в многие расчетные формулы входит *абсолютная температура* T (температура шкалы Кельвина, К), которая представляет собой температуру, приведенную к так называемому «абсолютному нулю», т. е. к -273°C (точнее $-273,16^{\circ}\text{C}$):

$$T = 273 + t,$$

где t — температура в градусах столбчатой шкалы.

В естественных науках *нормальной температурой* принято называть 0°C . Если считается, что данный газ находится при *нормальных условиях* или что его нужно привести к нормальным условиям, то здесь имеется в виду состояние газа при давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.) и температуре 0°C .

В технике установлена единая температура в $+20^{\circ}\text{C}$, являющаяся для данного случая *нормальной температурой*.

В физической химии температура +20°C носит название *стандартной температуры*, и условия при этой температуре и давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.) называются *стандартными условиями*.

3.2.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкостью вещества называется количество теплоты, необходимой для нагревания единицы массы этого вещества на 1 градус: Дж/(моль·град), Дж/(кг·град), кал/(моль·град), ккал/(кг·град).

Теплоемкость играет существенную роль в расчетах тепловых процессов. Различают теплоемкость вещества при данной температуре, которая называется истинной его теплоемкостью (c_s), и теплоемкость в пределах заданных температур $t_1 - t_2$, которая носит название средней теплоемкости (\bar{c}_s). Исчисляется теплоемкость в джоулях (калориях) на 1 градус.

Истинная теплоемкость представляет собой отношение бесконечно малого количества тепла (dQ), затраченного на нагревание единицы массы вещества к бесконечно малому повышению его температуры (dT):

$$c_s = \frac{dQ}{dT}.$$

Средней теплоемкостью называется количество тепла, которое необходимо для повышения температуры единицы массы вещества на 1 градус в температурном интервале $T_2 - T_1$ ($t_1 - t_2$):

$$\bar{c}_s = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{t_2 - t_1}. \quad (3.28)$$

Теплоемкость газов зависит от температуры и давления. Теплоемкость жидкостей и твердых тел с давлением практически не изменяется. В зависимости от температуры теплоемкость их изменяется в значительно меньшей степени, чем теплоемкость газов.

В зависимости от того, что принимают за единицу количества газа, различают массовую (удельную) c_m (Дж/(г·град), кДж/(кг·град), кал/(г·град), ккал/(кг·град)), объемную c_v (Дж/(л·град), кДж/(м³·град), кал/(л·град), ккал/(м³·град)) и мольную c_n (Дж/(моль·град), кДж/(кмоль·град), кал/(моль·град), ккал/(кмоль·град)) теплоемкости, которые связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$c_v = c_m \rho_0; \quad c_m = 22,4 c_v; \quad c_n = c_m M,$$

где ρ_0 — плотность газа; M — масса одного моля газа.

Для жидкостей

$$c_v = c_m \rho,$$

где ρ — плотность жидкости.

Удельная теплоемкость для газов зависит от того, происходит ли процесс при постоянном давлении или при постоянном объеме, т. е. протекает ли процесс изобарически или изохорически. Соответственно, различают

изобарную c_p и изохорную c_v теплоемкости, отнесенные к единице массы, количества или объема вещества. Теплоемкость газовой системы в изобарном процессе выше, чем в изохорном, так как в первом случае тепло расходуется не только на повышение кинетической энергии молекул, но и на совершение работы расширения.

Для идеального газа справедливо соотношение

$$c_p - c_v = R,$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, разность между молярными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме численно равна газовой постоянной.

Разность между удельными (массовыми) теплоемкостями составляет:

$$c_p - c_v = R/M,$$

где M — молярная масса газа.

Значения теплоемкостей некоторых газов приведены в таблицах П.17–П.21 приложения.

При расчетах теплового баланса процессов, как правило, пользуются средней теплоемкостью (\bar{c} , \bar{c}_v , \bar{c}_p и т. д.) от 0°C до $t^\circ\text{C}$. При этом получают изменение количества тепла при $t^\circ\text{C}$ по сравнению с количеством его при 0°C .

Теплоемкости жидких веществ и водных растворов в зависимости от температуры приведены в таблице П.22 приложения.

Теплоемкость смесей газов и жидкостей, если между их составными частями не происходит химического взаимодействия, подчиняется правилу аддитивности, т. е. ее можно подсчитывать, пользуясь правилами смешения. Выражения для вычисления массовой c_m , молярной c_n и объемной c_v теплоемкостей смеси имеют простой вид, если содержание компонентов смеси выражено в одноименных долях g_i , n_i , v_i :

$$c_m = \sum_{i=1}^N g_i c_{mi}; \quad c_n = \sum_{i=1}^N n_i c_{ni}; \quad c_v = \sum_{i=1}^N v_i c_{vi}.$$

Количество тепла, необходимое для нагревания газовой смеси, определяется как сумма количеств тепла, идущих на нагревание составляющих эту смесь газов. Исходя из этого положения, можно рассчитать теплоемкость газовой смеси как

$$c = c_1 a_1 + c_2 a_2 + \dots + c_n a_n,$$

где c_1, c_2, \dots, c_n — удельные теплоемкости компонентов смеси; a_1, a_2, \dots, a_n — содержание компонентов смеси в долях единицы.

Теплоемкость смеси влажного газа относят к единице массы сухой части газа и определяют по формуле

$$c_{\text{см}}^{\text{в.л}} = c_{\text{см}} + c_{\text{п}} \frac{\varphi}{100},$$

где $c_{\text{п}}$ — средняя удельная теплоемкость водяного пара; φ — влагосодержание газа.

При вычислении теплоемкости твердых тел используется эмпирическая формула, на основании которой теплоемкость твердых соединений подчиняется правилу аддитивности, т. е. равна алгебраической сумме теплоемкостей элементов, входящих в данное соединение:

$$c_s = \sum n_i c_{si}, \quad (3.29)$$

где n_i — доля элемента, входящего в данное соединение; c_{si} — соответствующая теплоемкость данного элемента.

Вследствие эмпиричности указанной формулы необходимо брать для суммирования следующие значения теплоемкости элементов:

Элемент	H	O	N	C	P	S и Si
Атомная теплоемкость, ккал/кмоль	2,4	4	5	1,8	5,4	3,8

Теплоемкости некоторых твердых материалов приведены в таблицах П.23 и П.24 приложения.

3.2.2. ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

В тепловых расчетах технологических процессов инженерной экологии широко используется метод расчета при помощи определения теплосодержания (энтальпии) данного вещества.

Если нагреть единицу массы вещества от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном давлении ($P = \text{const}$), то, как следует из уравнения (3.28), необходимое для этого количество тепла определяется следующим образом:

$$Q = \bar{c}_p (T_2 - T_1) = \bar{c}_p T_2 - \bar{c}_p T_1, \quad (3.30)$$

или согласно первому закону термодинамики

$$Q = \Delta U = \int_{V_1}^{V_2} P dV = U_2 - U_1 + P(V_1 - V_2),$$

где Q — количество тепла, сообщенное системе; P — внешнее давление; U_1 и V_1 — первоначальные значения внутренней энергии и объема системы; U_2 и V_2 — то же, после сообщения системе тепла.

Отсюда

$$\bar{c}_p T_2 = U_2 - P V_2 \text{ и } \bar{c}_p T_1 = U_1 - P V_1$$

или в общем случае

$$\bar{c}_p T = U - P V = I. \quad (3.31)$$

Величина $I(i)$, представляющая собой тепловую функцию единицы массы вещества при постоянном давлении и температуре, носит название *энтальпии*, или *теплосодержания*. Вводя в уравнение (3.30) величину теплосодержания, получим:

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I. \quad (3.32)$$

Если известно теплосодержание вещества при данных условиях, то отпадает необходимость вычислять теплоемкость его для тех же условий.

При расчете полного количества тепла, необходимого для нагревания 1 моля (или соответственно 1 кг) твердого вещества до перехода его в газообразное состояние при температуре T , его теплосодержание I определяют, исходя из следующего.

1. Количество тепла на нагревание вещества от какой-то температуры T_0 до температуры его плавления $T_{\text{пл}}$ составляет по уравнению (3.28):

$$q_1 = \bar{c}_{s_1} (T_{\text{пл}} - T_0),$$

или, заменяя среднюю теплоемкость \bar{c}_{s_1} выражением истинной теплоемкости c_{s_1} , получим:

$$q_1 = \int_{T_0}^{T_{\text{пл}}} c_{s_1} dT.$$

2. Количество тепла для перевода вещества из твердого в жидкое состояние численно равно теплоте плавления $r_{\text{пл}}$:

$$q_2 = r_{\text{пл}}.$$

3. Количество тепла для нагревания вещества, находящегося в жидком состоянии, от температуры плавления $T_{\text{пл}}$ до температуры кипения $T_{\text{кип}}$ равно:

$$q_3 = \bar{c}_{\text{ж}} (T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}) = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{\text{ж}} dT.$$

4. Количество тепла для перевода вещества из жидкого в газообразное состояние численно равно теплоте испарения $r_{\text{исп}}$:

$$q_4 = r_{\text{исп}}.$$

5. Количество тепла для нагревания вещества в газообразном состоянии от температуры кипения до температуры T составляет:

$$q_5 = \bar{c}_{s_2} (T - T_{\text{кип}}) = \int_{T_{\text{кип}}}^T c_{s_2} dT.$$

Отсюда общее количество тепла, затраченное на нагревание вещества от 0° до температуры T , или, что то же, теплосодержание вещества при температуре T относительно теплосодержания его при 0° определяется по уравнению

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5$$

или

$$Q = I = \int_0^{T_{\text{пл}}} c_{s_1} dT + r_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{\text{ж}} dT + r_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T c_{s_2} dT.$$

Из уравнения (3.31) следует, что абсолютная величина теплосодержания является функцией абсолютного значения внутренней энергии тела. Однако в практике расчетов принято оперировать не с абсолютными величинами теплосодержания, а с относительными. Для этого условно выбирают определенное, так называемое «нулевое», состояние системы, от которого и исчисляют ее теплосодержание. При этом теплосодержание в принятом «нулевом» состоянии условно считается равным нулю, и все остальные величины его, исчисленные от этого состояния, согласно уравнениям (3.30) и (3.32), определяются выражением

$$I_T = Q = \bar{c}_p (T_1 - T_0),$$

где I_T — теплосодержание системы при температуре T_1 , относительно состояния ее при температуре T_0 , принятой за «нулевое»; \bar{c}_p — средняя молекулярная теплоемкость системы при постоянном давлении и температурном интервале $T_1 - T_0$.

В приведенном выше расчете теплосодержания твердого тела от 0 до T К нами принято «нулевое» состояние 1 моля его при 0 К. Довольно часто за «нулевое» состояние принимается также 0°C.

Если при подсчетах общего количества тепла за единицу массы вещества принят 1 кмоль, то теплосодержание выразится в Дж/кмоль, кДж/кмоль (кал/кмоль, ккал/кмоль); если же за единицу массы принят 1 кг, то единицей измерения теплосодержания является Дж/кг, кДж/кг (кал/кг, ккал/кг).

Тепловой расчет при помощи теплосодержаний значительно упрощает всю вычислительную работу. Так, например, если известно, что теплосодержание воздуха при 57°C и давлении $10,1 \cdot 10^5$ Па (10 ата) равно 540,5 кДж/кг (129 ккал/кг), а при температуре 3°C и том же давлении равно 486 кДж/кг (116 ккал/кг), то это означает, что для нагревания 1 кг воздуха от 3 до 57°C при давлении $10,1 \cdot 10^5$ Па (10 ата) потребуется 54,5 кДж (13 ккал) тепла ($Q = 540,5 - 486$). Если произвести тот же расчет при помощи теплоемкостей, то он примет следующий вид (для 1 кг воздуха):

$$q = \bar{c}'_p t_1 - \bar{c}''_p t_2 = 57 \cdot \bar{c}'_p - 3 \cdot \bar{c}''_p,$$

где \bar{c}'_p — средняя удельная теплоемкость воздуха при температуре 57°C и давлении $10,1 \cdot 10^5$ Па (10 ата); \bar{c}''_p — то же для температуры 3°C и давления $10,1 \cdot 10^5$ Па (10 ата).

Значения теплосодержаний берут из таблиц или из диаграмм, которые носят название энтропийных ($T-S$) или тепловых ($I-T$) диаграмм. Энтропийные ($T-S$) диаграммы (см. рис. 3.1 и 3.2) построены таким образом, что на одной их оси (обычно ординат) отложены значения температуры газа, а на другой оси (обычно абсцисс) — значения его энтропии S . На самой же диаграмме нанесены линии давлений P и их пересекают линии теплосодержаний I . На многих диаграммах нанесены также линии удельного объема, удельного веса и др. Для нахождения значений I следует искать только две линии: линию температуры и линию давления. Затем, найдя для заданных

условий (P и t) точку их пересечения, смотрят, какую величину имеет теплосодержание I , определяемое по линии, проходящей через эту точку пересечения линий P и t .

Почти все таблицы теплосодержаний построены таким образом, что в них «нулевым» состоянием является 0°C и $P_{\text{абс}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 ата), при которых величина I принимается равной нулю, а все остальные значения I при температуре T (или t) даются по отношению к этому «нулевому» состоянию.

Для определения теплосодержания I газовых смесей необходимо пользоваться правилом аддитивности, которое применяется для подсчета парциальных давлений, теплоемкостей смесей и т. п.:

$$I_{\text{см}} = \frac{a_0 i_1 + b_0 i_2 + c_0 i_3 + \dots}{100},$$

где a_0, b_0, c_0 — содержание (по объему) отдельного газа в смеси, %; i_1, i_2, i_3 — соответствующие теплосодержания газов, найденные по энтропийной диаграмме этого газа (на 1 кмоль).

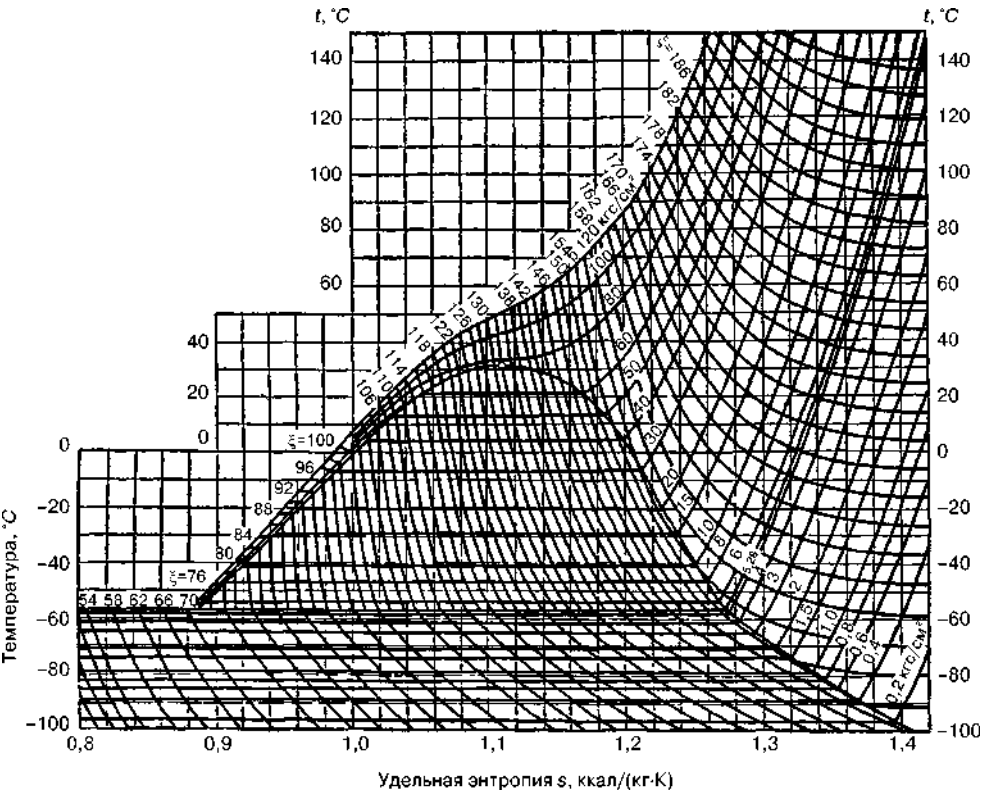


Рис. 3.1
 T – S диаграмма для диоксида углерода

Пересчет в СИ: $1 \text{ кгс}/\text{см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $1 \text{ ккал}/\text{кг} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{кг}$.

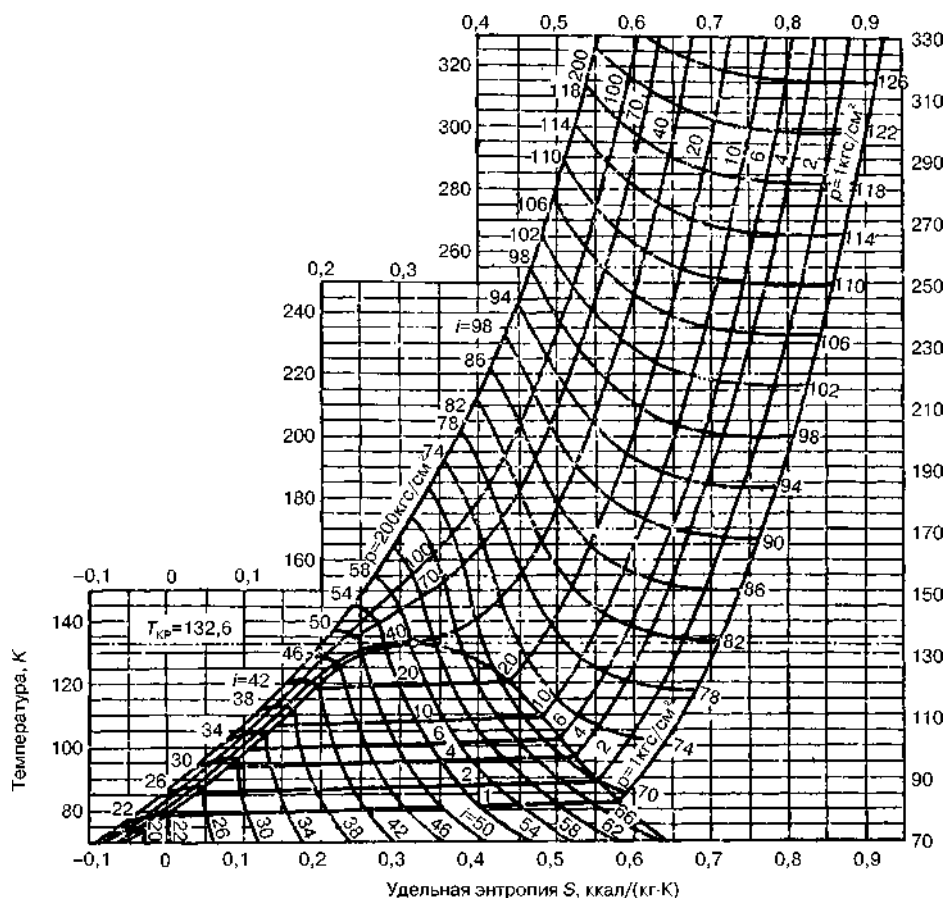


Рис. 3.2
T-S диаграмма для воздуха

Пересчет в СИ: $1 \text{ кгс/см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $1 \text{ ккал/кг} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

3.2.3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Процесс распространения теплоты в покоящейся среде описывается уравнением Фурье:

$$\frac{Q}{\tau S} = -\lambda \frac{dT}{dn}, \quad (3.33)$$

где λ — коэффициент пропорциональности между плотностью теплового потока $\frac{Q}{\tau S}$ и градиентом температур $\frac{dT}{dn}$ в направлении, нормальном к поверхности, через которую проходит тепловой поток.

Коэффициент λ в уравнении (3.33) носит название коэффициента теплопроводности и численно равен величине теплового потока, проходящего через слой вещества единичной толщины и площади при единичной разности температур на его границах.

Единицей измерения коэффициента теплопроводности в СИ является 1 Вт/(м·К).

Для расчета коэффициента теплопроводности смеси газов правило аддитивности в общем случае неприменимо.

Величина коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей уменьшается с ростом их молекулярной массы и повышается с увеличением температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры приближенно выражается соотношением:

$$\lambda_t = \lambda_0 \frac{273+k}{T+k} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

где k — эмпирическая константа, равная для азота 107, для кислорода 138, воздуха 122, водяного пара 673, водорода 138, диоксида углерода 255, оксида углерода 102, метана 200, этана 300, пропана 320, бутана 340.

Коэффициенты теплопроводности некоторых газов приведены в таблице П.26 приложения.

Коэффициенты теплопроводности смесей нереагирующих газов, близких к идеальному состоянию, можно подсчитать с допустимой для практических целей погрешностью по правилу аддитивности. Для двухфазных систем конденсационных и диспергационных аэрозолей точные данные могут быть получены только опытным путем. Ориентировочно теплопроводности таких систем можно подсчитать как средневзвешенные величины по теплопроводностям твердой, жидкой и паровой фаз.

Коэффициенты теплопроводности некоторых жидкостей и водных растворов приведены в таблице П.27 и П.28 приложения.

Теплопроводность твердых материалов зависит от их плотности (табл. П.29 приложения).

При отсутствии экспериментальных данных коэффициент теплопроводности жидкости λ , Вт/(м·К), при температуре $t \sim 30^\circ\text{C}$ может быть рассчитан по формуле:

$$\lambda_{30} = A c \sqrt[3]{\rho/M}, \quad (3.34)$$

где A — коэффициент, зависящий от степени ассоциации жидкости (для ассоциированных жидкостей, например, воды $A = 3,58 \cdot 10^{-8}$, для неассоциированных, например, бензола $A = 4,22 \cdot 10^{-8}$); c — удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К); ρ — плотность жидкости, кг/м³; M — молярная масса жидкости, кг/кмоль.

Коэффициент теплопроводности жидкости при температуре t определяется по формуле:

$$\lambda_t = \lambda_{30} [1 - \varepsilon(t - 30)], \quad (3.35)$$

где ε — температурный коэффициент:

Вещество	$\varepsilon \cdot 10^3$	Вещество	$\varepsilon \cdot 10^3$	Вещество	$\varepsilon \cdot 10^3$
Анилин	1,4	Метиловый спирт	1,2	Хлорбензол	1,5
Ацетон	2,2	Нитробензол	1,0	Хлороформ	1,8
Бензол	1,8	Пропиловый спирт	1,4	Этилацетат	2,1
Гексан	2,0	Уксусная кислота	1,2	Этиловый спирт	1,4

Теплопроводность бинарных смесей жидкостей

$$\lambda = \lambda_2 + 1,59\bar{x}_1(\lambda_1 - \lambda_2)(1 - 0,37\bar{x}_1),$$

где λ_1 и λ_2 — теплопроводности чистых компонентов 1-й и 2-й смеси, в которой $\lambda_1 > \lambda_2$; \bar{x}_1 — массовая доля компонента 1 в смеси.

Для большинства органических жидкостей в пределах температур $t = 0 \dots 120^\circ\text{C}$ $\lambda = 0,25 \dots 0,12$ Вт/(м·К), для воды в пределах указанных температур $\lambda = 0,55 \dots 0,68$ Вт/(м·К).

Коэффициент теплопроводности водного раствора при температуре t определяется по формуле:

$$\lambda_{pt} = \lambda_{p30} \frac{\lambda_{Bt}}{\lambda_{B30}}, \quad (3.36)$$

где λ_p и λ_B — коэффициенты теплопроводности раствора и воды.

Коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К), при невысоких давлениях может быть вычислен по формуле:

$$\lambda = Bc_v\mu, \quad (3.37)$$

где $B = 0,25(9k - 5)$; $k = c_p/c_v$ — показатель адиабаты; c_p и c_v — удельная теплоемкость газа соответственно при постоянном давлении и при постоянном объеме, Дж/(кг·К); μ — динамический коэффициент вязкости газа, Па·с.

Так как для газов данной атомности отношение c_p/c_v есть величина приблизительно постоянная, то для одноатомных газов $B = 2,5$, для двухатомных $B = 1,9$, для трехатомных $B = 1,72$.

Коэффициент теплоотдачи. Плотность конвективного теплового потока при контакте движущейся жидкой или газообразной среды с непроницаемой поверхностью вычисляют по уравнению Ньютона — Рихмана:

$$\frac{Q}{S\tau} = \alpha\Delta t,$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); Δt — разность температур между поверхностью и потоком, °С.

Значения коэффициентов теплоотдачи для конкретных случаев конвективного теплообмена определяются опытным путем и обобщаются в форме критериальных зависимостей.

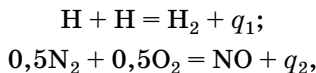
3.3. ТЕПЛОТЫ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Всякий химический процесс, а также физическое превращение вещества (например, испарение жидкости, конденсация пара и т. п.) происходит или с выделением, или с поглощением тепла. Чаще всего приходится иметь дело со следующими видами теплот химических и физических процессов: а) теплотой реакции; б) теплотой испарения (парообразования); в) теплотой плавления; г) теплотой растворения.

3.3.1. ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ

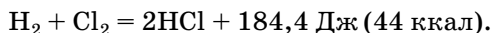
Теплота реакции (q) показывает, сколько при данной температуре выделяется или поглощается тепла в результате того или иного химического взаимодействия веществ. Поэтому при расчетах необходимо знать термохимическое уравнение данной реакции, т. е. химическое уравнение, включающее также тепловой эффект реакции.

Тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из элементов называется *теплотой образования* этого вещества:



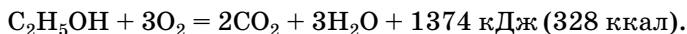
где q_1 и q_2 — соответственно теплоты образования водорода и окиси азота.

Теплотой образования именуют тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. Теплоты образования простых веществ принимаются за нуль:



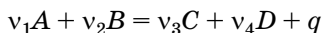
Теплота образования HCl равна 92,2 кДж/моль (22 ккал/моль).

Теплота, выделяющаяся при полном сгорании 1 моля органического вещества в токе кислорода, называется *теплотой сгорания* этого вещества:



Теплота сгорания этилового спирта равна 1374 кДж/моль (328 ккал/моль).

Согласно закону Гесса, теплота реакции q любого химического процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, а не от промежуточных стадий, т. е. не зависит от пути, по которому идет этот процесс. Отсюда следует, что тепловой эффект всякой химической реакции равен сумме теплот образования конечных продуктов минус суммы теплот образования исходных веществ этой реакции. Например, для реакции



тепловой эффект q определится:

$$q = (\nu_3 q_C + \nu_4 q_D) - (\nu_1 q_A + \nu_2 q_B),$$

где q_A , q_B , q_C и q_D соответственно теплоты образования веществ A , B , C и D .

Для подсчета теплового эффекта реакции значения теплот образования и сгорания берут из таблиц (табл. П.30 приложения), которые составлены для состояния системы при 20°C и 0,101 МПа (1 ата). Эти теплоты образования называются стандартными.

3.3.2. ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ (ПАРООБРАЗОВАНИЯ)

Теплота испарения ($r_{\text{исп}}$) показывает, сколько необходимо тепла для того, чтобы превратить единицу массы жидкости при данной температуре в парообразное состояние.

Различают удельную (Дж/кг, кДж/кг, ккал/кг) и молекулярную (Дж/моль, кДж/кмоль, ккал/кмоль) теплоту парообразования (испарения).

Теплота испарения с увеличением давления, а следовательно, и температура кипения жидкости, уменьшается. Однако строгой математической зависимости между этими величинами не имеется. Поэтому значения теплоты испарения определяют опытным путем и при тепловых расчетах требуемые данные берут из справочных таблиц (см., например, табл. П.31 приложения) и из тепловых диаграмм. Также теплоту испарения без большой ошибки можно вычислить при помощи следующей эмпирической формулы:

$$r'_{\text{исп}} = k \cdot r''_{\text{исп}} \frac{T_1}{T_2}, \quad (3.38)$$

где $r'_{\text{исп}}$ и $r''_{\text{исп}}$ — теплота испарения жидкости соответственно при температуре T_1 и T_2 ; k — температурная поправка для теплоты испарения, зависящая также от T_1 , T_2 и критической температуры жидкости $T_{\text{кр}}$. Эта зависимость величины k приведена на рисунке 3.3. Определение величины k по этому графику видно из следующего примера (пример 3.21).

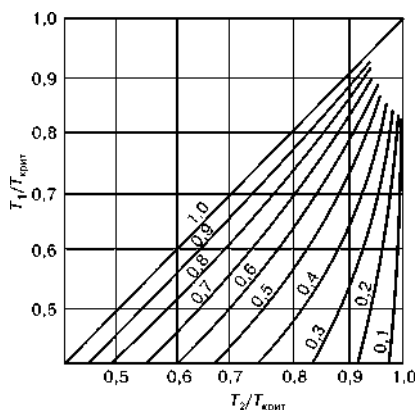


Рис. 3.3
Температурная поправка k
для теплоты испарения
жидкостей

Теплоту испарения по тепловым (энтропийным) диаграммам определяют следующим образом. На диаграмме по заданному давлению, а следовательно, и температуре кипения, находят прежде всего значения теплосодержания вещества на пограничной кривой жидкости и пара и отсюда определяют разность в значениях теплосодержания пара и жидкости при температуре кипения. Эта разность и дает величину теплоты испарения данного вещества.

3.3.3. ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ

Теплотой плавления ($r_{\text{пл}}$) называют количество тепла, необходимое для превращения единицы массы (кг, г, моль и т. д.) твердого тела в жидкое состояние. Величины теплоты плавления определяют экспериментально; для расчетов значения этих величин берут из справочников (см. табл. П.32 приложения). Для приближенных расчетов теплоты плавления $r_{\text{пл}}$ металлов можно пользоваться эмпирической формулой:

$$r_{\text{пл}} = k \cdot T_{\text{пл}},$$

где k — коэффициент пропорциональности; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления твердого тела, К.

Коэффициент k для серебра равен 2,3, для алюминия и никеля — 2,5, для меди — 2,0, для цинка — 2,4.

Теплота плавления тела с изменением давления, а следовательно, и температуры плавления, практически не изменяется.

Теплота растворения (q_p) представляет собой тот тепловой эффект, который получается в результате растворения единицы массы (1 моля, 1 кмоль, 1 г, 1 кг) данного вещества в таком количестве растворителя, что дальнейшее прибавление последнего практически уже не дает добавочного теплового эффекта.

Значения теплоты растворения определяют экспериментально и для расчета процессов берут из справочников (см. табл. П.33 и П.34 приложения). При этом следует иметь в виду, что если растворитель и растворенное вещество при растворении вступают между собой в химическое взаимодействие, то справочные данные теплоты растворения обычно включают в себя также и теплоту сольватации или гидратации. Если растворенное вещество при растворении подвергается ионизации, то теплота растворения, указанная в справочниках, обычно включает в себя и теплоту ионизации.

Различают три вида теплоты растворения:

- 1) интегральную, когда 1 моль вещества растворяется в бесконечно большом количестве молей ($n \rightarrow \infty$) растворителя;
- 2) дифференциальную, когда 1 моль вещества растворяется в бесконечно большом количестве уже готового раствора концентрации, равной 1: n ;
- 3) полную теплоту растворения, когда 1 моль вещества растворяется в n молях растворителя, причем величина n отвечает насыщенному раствору.

В практике технологических расчетов наиболее употребительной является интегральная теплота растворения.

На рисунках 3.4 и 3.5 приведены значения теплоты растворения некоторых кислот и щелочей в зависимости от числа молей (n) воды на 1 моль растворенного вещества.

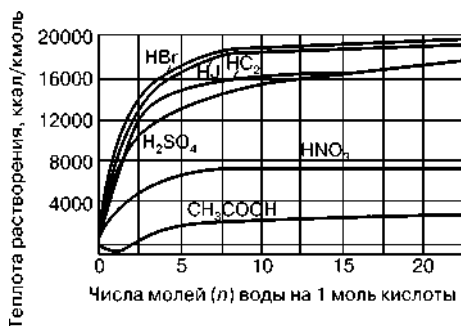


Рис. 3.4

Интегральная теплота растворения (q_p) некоторых кислот в воде при 18°C

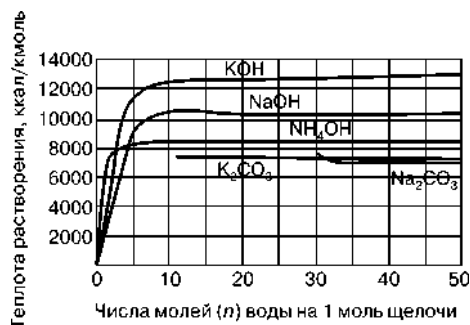


Рис. 3.5

Интегральная теплота растворения (q_p) некоторых щелочей в воде при 18°C

Для вычисления теплоты растворения (q_p , кал) 1 моль минеральной кислоты в n молях воды пользуются эмпирическими формулами:

$$\begin{aligned} & \text{HCl} + (n + 1)\text{H}_2\text{O} \\ & q_{\text{раств}} = \frac{119870 \cdot n}{n + 1} + 5375; \\ & \text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \\ & q_{\text{раств}} = \frac{17860 \cdot n}{n + 1,7983}; \\ & \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ & q_{\text{раств}} = \frac{8974 \cdot n}{n + 1,737}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

При определении количества теплоты, требуемой для плавления, испарения или сублимации ингредиентов многокомпонентных и многофазных систем необходимо учитывать расход энергии на прогрев до требуемой температуры газа-носителя, не изменяющего своего агрегатного состояния. Требуемое количество энергии будет зависеть не только от физико-химических свойств загрязнителей, но также от их концентрации и вида газа-носителя.

Ориентировочное количество теплоты, которое необходимо передать газовым выбросам для осуществления в них фазовых переходов отдельных загрязнителей, может быть определено следующим образом. Вначале подсчитывается теплота Q_1 фазового перехода рассматриваемых ингредиентов системы:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^M [q_i + c_i(T_{\text{max}} - T_i)]m_i,$$

где T_i — температура фазового перехода i -го компонента; T_{max} — максимальная температура фазового перехода среди M рассматриваемых компонентов смеси, претерпевающих фазовые превращения.

Затем добавляется тепло Q_2 , расходуемое на нагрев газа-носителя и других компонентов, не изменяющих агрегатного состояния:

$$Q_2 = \sum_{i=M+1}^{N-M} c_i(T_{\text{max}} - T_n)m_i,$$

где T_n — начальная температура смеси; N — количество всех компонентов смеси.

3.4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВА

Сжигание топлива — это физико-химический процесс соединения его составляющих с окислителем (обычно кислородом), сопровождаемый интенсивным выделением тепла и быстрым повышением температуры продуктов сгорания. В зависимости от вида топлива и типа печей сжигание реализуют в форме факельного, вихревого или слоевого горения.

Образующаяся при сгорании топлива газовая атмосфера является окислительной, если в ней содержится 3...5% и более кислорода, нейтральной (концентрация кислорода не превышает 1...2%) и восстановительной (кислорода нет, но имеются водород, углерод и другие соединения с восстановительным потенциалом). В окислительной атмосфере углеводороды, водород и углерод топлива образуют воду и диоксид углерода; в восстановительной среде продукты сжигания содержат монооксид углерода и водород, т. е. топливо сгорает неполностью, при этом выделяется меньшее количество тепла.

Теплотой сгорания топлива Q (теплотворной способностью) называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг топлива. При сгорании газообразного топлива это количество относится к его 1 м³. Теплота сгорания топлива представляет собой тот суммарный тепловой эффект, который дают при сжигании горючие составные части топлива. Следовательно, теплота сгорания топлива будет зависеть от его состава. Эта зависимость между количеством теплоты и его составом не одинакова для различных видов топлива.

Теплоты сгорания органических соединений приведены в таблице П.35 приложения.

Для подсчета теплоты сгорания топлива по его аналитическому (элементарному) составу наиболее употребительной в расчетах является формула Менделеева

$$Q_H^p = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(9H + W), \quad (3.40)$$

где Q_H^p — низшая (рабочая или полезная) теплота сгорания топлива, т. е. теплота сгорания топлива, вычисленная при условии, что после его сгорания вода находится в виде пара; C — процентное содержание углерода; H — водорода; O — кислорода; S — серы и W — влаги в рабочем топливе (с учетом содержания в нем $A\%$ золы и $N\%$ азота).

При этом сумма составных частей топлива должна составлять 100%, т. е.

$$C + H + O + S + N + A + W = 100.$$

При характеристике топлива различают также его *высшую теплоту сгорания* Q_B^p , которую вычисляют при условии, что вся образовавшаяся при сгорании вода и первоначально содержащаяся влага в топливе конденсируется из отходящих газов в жидкость и охлаждается до первоначальной температуры, т. е. до температуры, с которой поступает горючее в топку:

$$Q_B^p = 81C + 300H - 26(O - S) = Q_H^p + 6(9H + W). \quad (3.41)$$

Для характеристики топлива, кроме теплоты сгорания, еще служит его *жаропроизводительная способность*, т. е. наивысшая, или предельная, температура, которая теоретически может быть достигнута в результате сжигания данного горючего. Эта температура называется теоретической, или максимальной, температурой горения (t_{\max}) и подсчитывается по следующему уравнению:

$$t_{\max} = \frac{Q_{\text{н}}^{\text{p}} + \bar{c}t_{\text{т}} + \alpha G(0,24 + 0,46x)t_{\text{возд}}}{G_1\bar{c}_1 + G_2\bar{c}_2 + G_3\bar{c}_3 + \dots}, \quad (3.42)$$

где $Q_{\text{н}}^{\text{p}}$ — низшая теплотворная способность (теплота сгорания) топлива; \bar{c} — средняя удельная теплоемкость топлива; $t_{\text{т}}$ — температура поступающего в топку горючего (топлива); G — теоретический расход воздуха (в кг), идущего на сжигание 1 кг рабочего топлива; α — коэффициент избытка воздуха; $t_{\text{возд}}$ — температура воздуха, поступающего на сгорание; G_1, G_2, G_3, \dots — массовое количество составных частей продуктов сгорания (в кг) на 1 кг сгораемого топлива; $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_3, \dots$ — соответствующие средние удельные теплоемкости составных частей продуктов сгорания топлива.

Коэффициент α практически принимается: для твердого топлива от 1,3 до 1,7, для жидкого — от 1,1 до 1,2 и для газообразного — от 1,0 до 1,2.

Теоретический расход воздуха G может быть определен, исходя из элементарного состава топлива, по формуле

$$G = \frac{1}{23} \left[\frac{32}{12} \text{C} + \frac{16}{2} \text{H} + \frac{32}{32} (\text{S} - \text{O}) \right]$$

или

$$G = 0,116\text{C} + 0,348\text{H} + 0,0435(\text{S} - \text{O}). \quad (3.43)$$

Теплосодержание воздуха, ккал, определяется по формуле

$$i_{\text{возд}} = \alpha \cdot G(0,24 + 0,46 \cdot x)t_{\text{возд}}. \quad (3.44)$$

Процессы переноса теплоты, импульса и массы, обусловленные самопроизвольными перемещениями молекул, радикалов, атомов, ионов, имеющими в газах и жидкостях характер броуновского, а в твердых телах — колебательного движения, протекают в направлении выравнивания температур, давлений и концентраций.

4.1. ПЕРЕНОС МАССЫ ДИФфуЗИЕЙ

Согласно воззрениям молекулярно-кинетической теории, интенсивность процессов переноса в газах и жидкостях однозначно определяется длиной свободного пробега частиц и, следовательно, их физико-химическими характеристиками и параметрами состояния. В зависимости от последних длина свободного пробега может изменяться в широких пределах, а в нормальных условиях она составляет порядка нескольких десятых долей микрометра. Так, средний свободный пробег молекул азота и кислорода в воздухе при обычных атмосферных условиях приблизительно равен $(5...8)10^{-8}$ м.

Свойства, связанные с тепловым движением частиц (броуновское движение, диффузия, осмотическое давление), у коллоидных систем выражены гораздо слабее, чем в низко-молекулярных растворах, вследствие относительно больших размеров коллоидных частиц. Все эти свойства находятся в прямой зависимости от степени дисперсности и могут быть использованы для определения размеров и формы коллоидных частиц.

Диффузия представляет собой самопроизвольный процесс движения частиц от мест с большей концентрацией в области с меньшей концентрацией, как результат непрерывного хаотического движения частиц.

Диффузия может осуществляться только тогда, когда в различных точках пространства концентрация вещества неодинакова. Движущей силой диффузии является градиент концентраций, т. е. их изменение в соседних участках фазы.

На рисунке 4.1 представлена одна из схем диффузии (газа, жидкости к поверхности твердой фазы), часто встречающаяся в технологических процессах. К поверхности твердого тела прилегает слой δ жидкого или газообразного реагента, в котором выравнивание концентраций во всех случаях происходит только за счет процесса *молекулярной диффузии*. В остальном объеме раствора их выравнивание может быть осуществлено *конвективной диффузией (макродиффузией)*, например перемешиванием.

Чем интенсивнее перемешивание, тем меньше толщина δ диффузионного слоя. Однако даже в турбулентном потоке у поверхности твердого тела остаются два тонких слоя: ламинарный и диффузионный. Через последний осуществляется лишь молекулярная диффузия. Толщина диффузионного слоя составляет обычно 0,02... 0,05 мм и менее.

Процесс диффузии описывается уравнениями Фика. Дифференциальные формы 1-го уравнения

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S;$$

2-го уравнения

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_x,$$

где dm — количество вещества, проходящее за время $d\tau$ через площадь поверхности S , моль; D — коэффициент молекулярной диффузии вещества; $\frac{dC}{dx} = \text{grad}C$ — изменение концентрации на единицу длины (градиент концентрации).

Вследствие броуновского движения в золях, как в обычных растворах, наблюдается процесс диффузии, который выравнивает число частиц по всему объему золя, и приводит к состоянию, наиболее вероятному в термодинамическом отношении. Установлено, что коллоидные частицы диффундируют приблизительно в десять и более раз медленнее молекул.

Коэффициент молекулярной диффузии D показывает, какое количество вещества диффундирует через единицу поверхности в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице:

$$D = \left[\frac{M \cdot n}{C \cdot S \cdot \tau} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right].$$

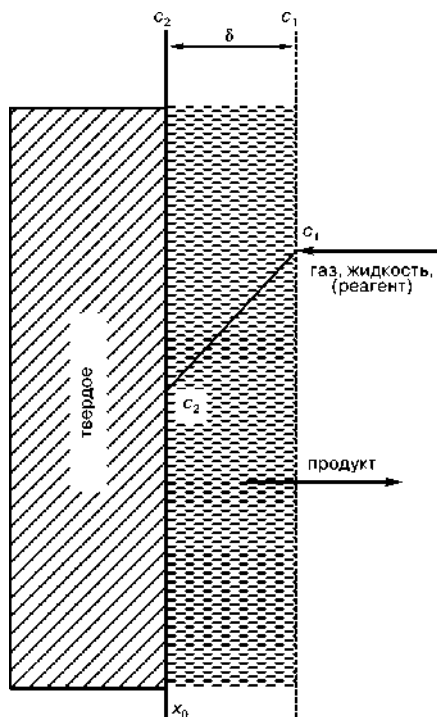


Рис. 4.1
Диффузия реагента к поверхности раздела фаз:

δ — диффузионный слой; x_0 — поверхность раздела; c_1, c_2 — концентрация реагента на границе диффузионного слоя.

Эйнштейн вывел формулу для коэффициента диффузии D , согласно которой D обратно пропорционально радиусу частицы:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r} = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}, \quad (4.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль — число Авогадро; μ — динамическая вязкость среды, Па·с; r — радиус диффундирующих частиц, имеющих сферическую форму, м; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана.

В воде при 20°C $D = 1,84 \cdot 10^{-8} \frac{1}{r} \text{ см}^2/\text{с}$.

Градиент концентрации зависит от концентрации $\frac{dC}{dx} = f(C)$. При стационарном потоке

$$\frac{dC}{dx} = \text{const} = \frac{C_{\text{кон}} - C_{\text{исх}}}{\Delta x},$$

$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x$ — изменение концентрации диффундирующего вещества в данной точке системы от времени; D — коэффициент диффузии:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

где D_0 — константа; E_0 — энергия активации диффузии.

Энергия активации диффузии не превышает 30 кДж/моль, т. е. также значительно меньше, чем энергия активации гомогенных химических реакций. Коэффициент диффузии в меньшей степени, чем константа скорости химической реакции, зависит от температуры. Он увеличивается в 1,1...1,5 раза при повышении температуры на 10°C.

Коэффициент диффузии не зависит от гидродинамических условий, а зависит от свойств вещества и среды, в которой происходит диффузия, а также от температуры и давления процесса. Для газов D прямо пропорционален температуре и обратно пропорционален давлению. Для газов и паров коэффициент диффузии на 4...5 порядков больше, чем для жидкостей.

Обычная размерность для коэффициента диффузии — м²/с. Его величины составляют: для газов (0, 1...1, 0)·10⁻⁴ м²/с, для жидкости (10⁻⁸...10⁻⁹) м²/с, для твердых тел 1·10⁻⁴ м²/год...1·10⁻⁴ м²/век.

Коллоидные системы по молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от обычных растворов. Частицы золя подобно молекулам находятся в непрерывном движении (броуновское движение), мерой интенсивности которого является величина среднего смещения (сдвига) частицы $\bar{\Delta}$ за определенный промежуток времени τ :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \tau}, \quad (4.2)$$

где $R = 8,314$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; N_A — число Авогадро, молекул/моль; τ — время, с; μ — динамическая вязкость среды, Па·с; r — радиус частицы, м.

Для вычисления среднего квадратичного сдвига нужно на произвольно выбранную ось спроектировать все наблюдаемые отклонения частицы, привести каждую проекцию в квадрат и взять среднюю величину:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{\bar{\Delta}_1^2 + \bar{\Delta}_2^2 + \bar{\Delta}_3^2 + \dots + \bar{\Delta}_n^2}{n},$$

где n — число сдвигов.

Коэффициент диффузии и средний сдвиг частицы связаны уравнением Эйнштейна — Смолуховского при сопоставлении уравнений (4.2) и (4.1):

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau, \quad (4.3)$$

где τ — время, с.

4.1.1. ДИФФУЗИЯ В ГАЗАХ

Коэффициент диффузии в газах, который необходим для расчетов количеств выделяющихся из оборудования вредных веществ, ориентировочно можно рассчитать по следующей зависимости ($\text{м}^2/\text{ч}$):

$$D_0 = 0,36 \frac{0,8}{\sqrt{M}}, \quad (4.4)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при температуре $t = 0^\circ\text{C}$ и давлении $P = 100$ кПа; M — относительная молекулярная масса.

Для определения коэффициента диффузии газа A в газе B при абсолютной температуре T и абсолютном давлении P , кгс/см² ($9,81 \cdot 10^4$ Па) пользуются следующей полуэмпирической зависимостью Джиллиленда:

$$D_r = \frac{4,35 \cdot 10^{-7} T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P [\nu_A^{1/3} + \nu_B^{1/3}]^2}, \quad (4.5)$$

где T — абсолютная температура, К; ν_A и ν_B — молярные объемы газов A и B , см³/моль (табл. П.36 приложения); M_A и M_B — относительные молекулярные массы газов A и B .

Молярные объемы соединений, отсутствующих в таблице П.36 приложения, вычисляют сложением атомных объемов входящих в них элементов. При этом учитывают, по возможности, характеры связей атомов и вводят структурные поправки в соответствии с таблицей П.36 приложения. Так, например, для паров бензола (C_6H_6)

$$\nu = 6 \cdot 14,8 + 6 \cdot 3,7 - 15 = 96 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Вычислить коэффициенты диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$) для двухкомпонентных газовых смесей можно также по более точной формуле Нин Хсин Чена и Д. Ф. Отмера:

$$D_r = \frac{0,151 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{100} \right)^{1,81} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \left[\left(\frac{\nu_A}{100} \right)^{0,4} + \left(\frac{\nu_B}{100} \right)^{0,4} \right]^2 \left(\frac{T_{A_{кр}} T_{B_{кр}}}{10000} \right)^{0,14}}, \quad (4.6)$$

в которой $T_{A_{кр}}$ и $T_{B_{кр}}$ — критические температуры газов A и B , К.

В справочных таблицах (см. табл. П.37 приложения) приводятся коэффициенты диффузии D_0 в газах при температуре $T_0 = 273$ К и абсолютном давлении $P_0 = 1$ кгс/см² ($9,81 \cdot 10^4$ Па). Если известна величина D_0 , то значение коэффициента диффузии при других абсолютной температуре T и давлении P определяется по формуле

$$D_r = D_0 \cdot \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (4.7)$$

Коэффициент диффузии газа A в газовой смеси, состоящей из компонентов A, B, C, \dots находят по формуле:

$$D_A = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \frac{y_D}{D_{AD}} + \dots},$$

где $y_A, y_B, y_C, y_D, \dots$ — мольные доли компонентов в газовой смеси; $D_{AB}, D_{AC}, D_{AD}, \dots$ — коэффициенты диффузии газа A в газах B, C, D, \dots

4.1.2. ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Коэффициенты диффузии в жидкостях значительно меньше, чем газов. Для приближенного определения коэффициентов диффузии газов в жидкостях, м²/с, при температуре $t = 20^\circ\text{C}$ можно пользоваться формулой:

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{A_1 B_1 \sqrt{\mu_{ж}} \left[\nu_A^{1/3} + \nu_B^{1/3} \right]^2}, \quad (4.8)$$

где M_A, M_B — относительные молекулярные массы растворенного вещества A и растворителя B ; A_1 и B_1 — поправочные коэффициенты для диффундирующего вещества и растворителя (табл. 4.1 и 4.2); $\mu_{ж}$ — динамическая вязкость чистой жидкости B при 20°C , мПа·с; ν_A, ν_B — молярные объемы растворенного вещества A и растворителя B , см³/моль.

С повышением температуры коэффициент диффузии в жидкостях увеличивается, и для определения D при температуре t , °C, можно пользоваться зависимостью

$$D_{ж} = D_{20} \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{\mu_{ж,20}}}{\sqrt[3]{\rho_{ж}}} (t - 20) \right], \quad (4.9)$$

Значения коэффициентов A_1 для некоторых веществ, растворенных в воде

Вещество	Коэффициент A_1	Вещество	Коэффициент A_1
для газов	1,0	для метилового спирта	1,19
для этилового спирта	1,24	для уксусной кислоты	1,27

Значения коэффициентов B_1

Вещество	Коэффициент B_1	Вещество	Коэффициент B_1
для воды	4,7	для ацетона	1,15
для этилового спирта	2,0	для неассоциированных жидкостей	1,0
для метилового спирта	2,0		

или

$$D_{\text{ж}} = \frac{1 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{c \sqrt{\mu_{\text{ж}}} \left[\sqrt[3]{v_A} + \sqrt[3]{v_B} \right]^2} \cdot \left[1 + \frac{0,2 \sqrt{\mu_{\text{ж}}} (t - 20)}{\sqrt[3]{\rho_{\text{ж}}}} \right],$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость жидкости при 20°C, мПа·с; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность растворителя, кг/м³; t — температура раствора, °C; c — коэффициент, зависящий от ассоциированности молекул раствора, который можно принимать: для неассоциированных жидкостей (бензол, эфиры) 1; для ацетона 1,15; для спиртов 2; для воды 4,7; M_A , M_B — относительные молекулярные массы растворенного вещества A и растворителя B ; v_A , v_B — молярные объемы растворенного вещества A и растворителя B , см³/моль.

Коэффициенты диффузии веществ в разбавленных растворах (м²/с) приближенно можно подсчитать по формуле Уилки и Ченга:

$$D_{\text{ж}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \cdot T \sqrt{c_1 M_B}}{\mu_{\text{ж}} v_A^{0,6}}, \quad (4.10)$$

где T — абсолютная температура раствора, К; c_1 — поправочный коэффициент, который можно принимать: для неассоциированных жидкостей, эфира, бензола и гептана $c_1 = 1$; для этанола $c_1 = 1,5$; для метанола $c_1 = 1,9$; для воды $c_1 = 2,6$; M_B — относительная молекулярная масса растворителя; $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость чистой жидкости B при рабочей температуре, мПа·с; v_A — молярный объем растворенного газа, см³/моль.

Коэффициент диффузии, м²/с, в жидкостях можно рассчитать по формуле Шейбеля:

$$D_{\text{ж}} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12} \cdot T}{\mu_{\text{ж}} v_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3 v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right]. \quad (4.11)$$

Для вычисления $D_{\text{ж}}$, м²/с, можно применять также формулу Отмера и Тейкара:

$$D_{\text{ж}} = \frac{14 \cdot 10^{-9}}{v_A^{0,6} \mu_{\text{ж}} \mu_B^{1,1r/r_B}}, \quad (4.12)$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость растворителя при температуре 20°C, мПа·с; $\mu_{\text{в}}$ — динамическая вязкость воды при температуре жидкости, мПа·с; r и $r_{\text{в}}$ — теплоты испарения растворителя и воды при температуре жидкости, кДж/кмоль.

4.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОГЕННЫХ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Реальные жидкости и газы в процессе их движения обладают общим свойством — трением между движущимися слоями, которое называют вязкостью. Иначе, вязкость — это свойство жидкости или газа оказывать сопротивление относительному движению (сдвигу) частиц жидкости или газа. Вязкостные характеристики жидкой и газообразной среды в значительной степени определяют многие явления в технологических процессах.

4.2.1. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЯЗКОСТИ ГОМОГЕННЫХ СРЕД

По закону Ньютона в ламинарном потоке сила трения F , Н, между двумя слоями жидкости, которые находятся на расстоянии dx , м, друг от друга и имеющими площадь соприкосновения S , м², пропорциональна градиенту скорости du/dx , с⁻¹, в направлении нормали к плоскости, ориентированной по течению:

$$F = \mu \cdot \frac{du}{dx} \cdot S, \quad (4.13)$$

где μ — коэффициент пропорциональности (коэффициент внутреннего трения жидкости).

Между перемещающимися частицами и слоями реальных газов или жидкостей всегда возникает сила трения. Золи, как и всякие жидкости, обладают вязкостью.

Коэффициент пропорциональности μ называют коэффициентом динамической вязкости. Динамическая вязкость определяется работой, которую необходимо осуществить при течении вязкого газа или жидкости для единицы массового расхода. Ее величина, как и величина коэффициента теплопроводности, уменьшается с увеличением молекулярной массы газов и газовых смесей и возрастает с температурой системы.

Часто коэффициент динамической вязкости сокращенно называют просто вязкостью.

Единица динамической вязкости равна 1 Н·с/м², или Па·с, т. е. вязкости такой жидкости, в которой 1 м² слоя испытывает силу 1 Н при градиенте скорости 1 (м/с)/м.

Различают динамическую μ и кинематическую ν вязкости, связанные между собой следующим соотношением:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}, \quad (4.14)$$

где ρ — плотность среды, кг/м³.

В системе СИ кинематическая вязкость имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$.
Вязкость среды зависит от температуры T :

$$\mu = k \cdot \exp\left(\frac{E_\mu}{RT}\right), \quad (4.15)$$

где k — коэффициент пропорциональности, по физическому смыслу равный вязкости среды при бесконечно высокой температуре; E_μ — энергия активации вязкого течения, в значительной степени зависящая от структуры жидкости.

Вязкость жидкости с повышением температуры снижается. У газов при их нагревании она возрастает, что указывает на различную природу внутреннего трения в газах и жидкостях. Главной причиной вязкости жидкости являются силы взаимного притяжения молекул. Так как при нагревании она расширяется, то силы взаимного притяжения молекул в ней уменьшаются, поэтому вязкость снижается. Например, для воды при температурах 0°C и 90°C μ составляет соответственно $17,75 \cdot 10^{-4}$ Па·с и $3,2 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Вязкость газов обусловлена переходом хаотически движущихся молекул из слоя в слой, которые при повышении температуры увеличиваются, и вязкость газов возрастает.

Вязкость газов и паров. Динамическая вязкость насыщенного пара (в Па·с)

$$\mu_{\text{н.п}} = \frac{1}{0,955 - 1,42 \cdot 10^{-3} \rho_{\text{п}}},$$

где $\rho_{\text{п}}$ — плотность насыщенного пара, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Изменение динамической вязкости газов с температурой выражается формулой:

$$\mu_{\text{г}} = \mu_0 \frac{273 + \text{Sat}}{T + \text{Sat}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (4.16)$$

где μ_0 — динамическая вязкость при нормальной температуре ($T_0 = 273 \text{ К}$); T — абсолютная температура, К; Sat — константа Сатерленда (см. табл. П.13 приложения).

Динамическая вязкость газовых смесей может быть вычислена по приближенной формуле:

$$\frac{M_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}} = \frac{\nu_1 M_1}{\mu_1} + \frac{\nu_2 M_2}{\mu_2} + \frac{\nu_3 M_3}{\mu_3} + \dots,$$

или

$$\mu_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\sum (\nu_i M_i / \mu_i)}, \quad (4.17)$$

где $M_{\text{см}}$, M_1 , M_2 , M_3 , ... — относительные молекулярные массы смеси газов и отдельных компонентов; $\mu_{\text{см}}$, μ_1 , μ_2 , μ_3 , ... — соответствующие динамические вязкости; ν_1 , ν_2 , ν_3 , ... — объемные (мольные) доли компонентов в смеси.

Относительная молекулярная масса смеси газов равна сумме:

$$M_{\text{см}} = \sum (\nu_i M_i). \quad (4.18)$$

Кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$, газовой смеси определяется, исходя из уравнения (4.14):

$$\nu_{\text{см}} = \frac{1}{\sum (\nu_i / \rho_i)} = \frac{\mu_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}}}, \quad (4.19)$$

где $\rho_{\text{см}}$ — плотность газовой смеси:

$$\rho_{\text{см}} = \sum \nu_i \rho_i.$$

Здесь ν_i — объемные (мольные) доли компонентов газовой или паровой смеси; ρ_i — плотности соответствующих компонентов, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Вязкость жидкостей. Вязкость жидкости выражается через собственный объем молекул и ее удельный объем:

$$\mu = \frac{C}{\nu - \omega}, \quad (4.20)$$

где μ — вязкость; C и ω — постоянные величины, не зависящие от температуры; ν — удельный объем жидкости.

Для расчета динамической вязкости жидкости $\mu_{\text{ж}}$ при $t \neq 0^\circ\text{C}$ имеются различные зависимости. В практических расчетах для определения количества вредных веществ, выделяющихся через неплотности соединений трубопроводов и оборудования, можно использовать аналог формулы Пуазейля:

$$\mu_{\text{ж}} = \frac{\mu_0}{1 + 0,0368t + 0,000212t^2},$$

где t — температура жидкости, $^\circ\text{C}$.

Изменение динамической вязкости с изменением температуры является существенным. Так, с увеличением температуры от 0 до 100°C вязкость воды уменьшается в 7 раз.

Динамическая вязкость, $\text{Па}\cdot\text{с}$, смеси нормальных (неассоциированных) жидкостей определяется из выражения:

$$\lg \mu_{\text{см}} = \sum (n_i \lg \mu_i), \quad (4.21)$$

где n_i — мольные доли компонентов в смеси; μ_i — соответствующая динамическая вязкость отдельных компонентов.

В соответствии с правилом аддитивности текучестей компонентов динамический коэффициент вязкости смеси нормальных жидкостей определяется уравнением:

$$\frac{1}{\mu_{\text{см}}} = \frac{x_{\nu_1}}{\mu_1} + \frac{x_{\nu_2}}{\mu_2} + \dots,$$

где $x_{\nu_1}, x_{\nu_2}, \dots$ — объемные доли компонентов в смеси.

Кинематическую вязкость жидкой смеси определяют так же, как и для газовой смеси, по формуле (4.19):

$$\nu_{\text{см}} = \mu_{\text{см}} / \rho_{\text{см}},$$

где $\rho_{\text{см}}$ — плотность жидкой смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$, определяется по формуле (1.44):

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{\sum (\bar{m}_i / \rho_i)}.$$

Здесь $\bar{m}_1, \bar{m}_2, \dots, \bar{m}_n$ — массовые доли компонентов смеси; $\rho_{\text{см}}, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ — плотности смеси и ее компонентов.

4.2.2. РЕОЛОГИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При ламинарном течении жидкостей в капилляре, согласно уравнению Ньютона (4.13)

$$F = \mu \cdot \frac{du}{dx} \cdot S,$$

сила внутреннего трения F между слоями жидкости определяется градиентом скорости $\frac{du}{dx}$ и коэффициентом внутреннего трения μ .

Для растворов низкомолекулярных соединений, а также для ряда коллоидных систем вязкость μ при данной температуре и концентрации является величиной постоянной.

Однако под влиянием ряда факторов для коллоидных и полукolloидных систем, а также для растворов высокомолекулярных соединений указанная закономерность часто нарушается. Это объясняется возникновением в системе внутренней сетчатой структуры. Структурообразование зависит также от строения адсорбционных стабилизирующих слоев.

Структуры бывают коагуляционные и конденсационные (кристаллизационные). Первые образуются за счет слабых водородных связей или сил Ван-дер-Ваальса, легко разрушаются при механических воздействиях и через некоторое время могут самопроизвольно восстановиться.

Конденсационные структуры образуются за счет химических связей между частицами, за счет возникающих и срастающихся кристаллов. Такие системы не пластичны, а хрупки.

С увеличением концентрации дисперсной фазы частицы начинают взаимодействовать между собой, в результате чего обнаруживаются отклонения от линейного характера зависимости напряжение — скорость сдвига. Одновременно возникает зависимость вязкости от напряжения сдвига и закон Ньютона перестает выполняться. Такие системы называют неньютоновскими жидкостями.

Рост взаимодействия между частицами приводит к упрочнению пространственной структуры в дисперсных системах. Жидкообразное тело переходит в твердообразное. Образование структуры вызывает появление у системы предела текучести τ_0 — минимального напряжения, при котором тело начинает течь.

Реологическое уравнение состояния неньютоновских жидкостей с различной структурой может иметь различный вид. В зависимости от вида реологического уравнения неньютоновские жидкости можно разделить на три основных класса: вязкие стационарно-реологические жидкости; вязкоупругие жидкости; жидкости с нестационарной реологией.

У вязких стационарно-реологических неньютоновских жидкостей связь между напряжением τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ не зависит от времени, а реологическое уравнение для одномерного сдвига имеет вид

$$\tau = f(\dot{\gamma}).$$

Класс таких жидкостей в зависимости от механического поведения можно разделить на три группы: псевдопластичные, дилатантные и вязкопластичные.

У *псевдопластичных* и *дилатантных* жидкостей зависимость τ от $\dot{\gamma}$ нелинейна, но кривая течения проходит через начало координат, где $\tau = 0$ и $\dot{\gamma} = 0$. Такие жидкости называют чисто вязкими, нелинейно-вязкими или аномально вязкими. Примерами псевдопластичных сред являются растворы высокополимеров, расплавы термопластов, нефти, краски, смазки, растворы производных целлюлозы, биологические жидкости. Если по аналогии с ньютоновской жидкостью ввести для неньютоновских сред понятие кажущейся вязкости

$$\mu_{\text{каж}} = \tau / \dot{\gamma},$$

то видно, что у псевдопластичных сред значение $\mu_{\text{каж}}$ снижается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$, т. е. среда становится более подвижной.

У дилатантных сред в противоположность псевдопластикам $\mu_{\text{каж}}$ возрастает при увеличении $\dot{\gamma}$. Примерами дилатантных сред являются грубодисперсные системы, например, мокрый речной песок, высококонцентрированные водные суспензии порошков двуокиси титана, железа, кварца, крахмала и др.

Кривая течения *вязкопластичных* жидкостей отсекает на оси напряжений при $\dot{\gamma} = 0$ отрезок, равный пределу кучести τ_0 . Вязкое течение таких сред начинается после превышения предела текучести τ_0 . Ниже этого предела вязкопластичная среда ведет себя как твердое тело. Вязкопластичные среды с линейной кривой течения называют линейно-пластичными (жидкостями Шведова — Бингама).

Значение кажущейся вязкости для вязкопластичных жидкостей обычно уменьшается с ростом скорости сдвига.

Вязкопластичными средами являются, например, смазки, пены, пульпы, краски, пасты, кровь, сточные грязи, лаки, растворы желатины, торфяные суспензии.

Класс *вязкоупругих жидкостей* проявляет как упругое восстановление формы, так и способность к вязкому течению. Такими средами являются различные смолы, битумы, растворы некоторых полимеров, некоторые эмульсии и суспензии.

Нестационарно-реологические жидкости — это среды, реологические характеристики которых зависят от времени. Кажущаяся вязкость $\mu_{\text{каж}}$ этих сред определяется не только скоростью сдвига, но и его продолжительностью.

Если при постоянной скорости сдвига кажущаяся вязкость материала со временем уменьшается, то такой материал с нестационарной реологией называется *тиксотропным* (суспензии бентонитовых глин, минеральные краски, растворы некоторых полукolloидных и высокомолекулярных соединений, резиновые смеси, расплавы пластмасс и др.). Тиксотропия объясняется разрушением структуры материала при его деформации. Тиксотропные системы обычно проявляют пластичные свойства.

У другого типа жидкостей с нестационарной реологией кажущаяся вязкость при постоянной скорости сдвига возрастает вследствие структурообразования. Их делят на *анти tiksотропные* и *реопектические* среды.

Антитиксотропия характеризуется возрастанием кажущейся вязкости в результате предшествующей деформации. Реопексия — это свойство некоторых материалов постепенно структурироваться при небольших скоростях сдвига.

4.2.3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Вязкость золей мало отличается от вязкости чистой дисперсионной среды и, следовательно, относительная вязкость золя, т. е. отношение вязкости золя к вязкости чистого растворителя, составляет около единицы.

С увеличением концентрации дисперсной фазы вязкость системы возрастает линейно до тех пор, пока частицы не начнут в результате взаимодействия образовывать пространственную структуру. Зависимость вязкости таких систем от концентрации дисперсной фазы описывается уравнением Эйнштейна:

$$\mu = \mu_0(1 + \psi\varphi),$$

где μ и μ_0 — вязкость соответственно дисперсной системы и дисперсионной среды; ψ — коэффициент, учитывающий форму частиц (для сфер $\psi = 2,5$); φ — объемная доля дисперсной фазы.

Вязкость растворов высокомолекулярных соединений значительно отличается от вязкости чистого растворителя. По Эйнштейну величина относительной вязкости μ_z/μ_p выражается уравнением

$$\frac{\mu_z}{\mu_p} = 1 + 2,5 \cdot \varphi,$$

где μ_z — динамическая вязкость золя; μ_p — динамическая вязкость чистого растворителя; φ — отношение объема всех частиц дисперсной фазы к объему всего раствора.

Для сильно сольватированных частиц (растворы высокомолекулярных соединений) φ обозначает отношение суммарного объема сольватированной дисперсной фазы (коллоида) $v_{ск}$ к объему свободного растворителя $v_z - v_{ск}$ и тогда уравнение Эйнштейна приобретает следующий вид

$$\frac{\mu_z}{\mu_p} = 1 + 2,5 \cdot \varphi \cdot \frac{v_{ск}}{v_z - v_{ск}}.$$

Из последнего уравнения получаем

$$v_{ск} = v_z \left(\frac{\frac{\mu_z}{\mu_p} - 1}{\frac{\mu_z}{\mu_p} + 1,5} \right),$$

где v_z — объем всего золя.

Если масса «сухого» несольватированного коллоида m , г, то число сольватации f , см³/г, представляющее объем 1 г коллоида в сольватированном состоянии, будет выражаться уравнением

$$f = \frac{\nu_3}{m} \cdot \left(\frac{\frac{\mu_3}{\mu_p} - 1}{\frac{\mu_3}{\mu_p}} + 1,5 \right).$$

Число сольватации f представляет сумму объемов

$$f = \nu_0 + \nu_1,$$

где ν_0 — объем 1 г сухого коллоида, т. е. его удельный объем (величина обратная плотности); ν_1 — объем растворителя, связываемого 1 г коллоида, т. е. удельная сольватация.

Для эмульсий, где дисперсная фаза жидкая, вязкость определяется по формуле Тейлора:

$$\mu_{\text{эм}} = \mu_0 \left[1 + \psi \varphi \cdot \frac{\mu_{\text{ф}} + 0,4\mu_0}{\mu_{\text{ф}} + \mu_0} \right],$$

где $\mu_{\text{эм}}$, μ_0 и $\mu_{\text{ф}}$ — вязкость соответственно эмульсии, дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Эти формулы справедливы для дисперсных систем, течение которых подчиняется закону Ньютона (ньютоновские жидкости):

$$\tau = \mu \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \mu \dot{\gamma},$$

где τ — напряжение сдвига; μ — динамическая вязкость; γ и $\dot{\gamma}$ — соответственно деформация и скорость деформации; t — время.

В простейшем случае прямолинейного сдвигового течения:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} = \mu \cdot \frac{du}{dx},$$

где du/dx — градиент скорости u течения среды в направлении x .

Модель Оствальда — де Виля. Наиболее распространенным уравнением, описывающим течение неньютоновских чисто вязких жидкостей является уравнение Оствальда — де Виля:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n,$$

откуда

$$\mu_{\text{каж}} = \tau / \dot{\gamma} = k \dot{\gamma}^{n-1},$$

где $\mu_{\text{каж}}$ — кажущаяся вязкость; k — коэффициент, зависящий от консистенции жидкости и увеличивающийся с ростом вязкости; n — индекс течения (для дилатантных жидкостей $n > 1$, для псевдопластичных — $n < 1$).

Для псевдопластичных и дилатантных жидкостей уравнение расхода будет иметь вид:

$$Q = \frac{n}{3n+1} \cdot \pi r^3 \left(\frac{\Delta p r}{2lk} \right)^{1/n}, \quad (4.22)$$

где Q — секундный объемный расход жидкости, м³/с; Δp — напор, Па (кгс/м²); r и l — соответственно радиус и длина трубы (канала), м.

Уравнение (4.22) справедливо для ламинарного режима.

Реологические свойства реальных тел моделируют с помощью комбинаций из простейших реологических моделей: модели Гука (пружина), модели Ньютона (поршень с отверстиями в цилиндре, заполненном вязкой жидкостью) и модели Кулона — Сен-Венана (твердое тело, движущееся по твердой поверхности с сухим трением).

При последовательном соединении элементов полная нагрузка приходится на каждый элемент, а полная деформация γ или ее скорость $\dot{\gamma}$ складываются из деформаций или скоростей отдельных элементов:

$$\tau = \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n; \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n; \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 + \dots + \dot{\gamma}_n. \quad (4.23)$$

При параллельном соединении элементов деформация γ и их скорости $\dot{\gamma}$ одинаковы для всех элементов, а полная нагрузка складывается из нагрузок отдельных элементов:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n; \quad \gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n; \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dots = \dot{\gamma}_n.$$

Модель Бингама иллюстрирует поведение одномерного течения вязко-пластичных сред.

Течение возникает при превышении предельного напряжения сдвига $\tau > \tau_0$ и определяется пластической вязкостью тела $\mu_{пл}$, характеризующей дальнейшую способность структуры сопротивляться разрушению. Математическая запись модели Бингама представляется в виде:

$$\tau - \tau_0 = \mu_{пл} \dot{\gamma}.$$

Из последнего уравнения видно соотношение между кажущейся ньютоновской и пластической вязкостью:

$$\mu = \frac{\mu_{пл} \dot{\gamma} + \tau_0}{\dot{\gamma}} = \mu_{пл} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}.$$

При напорном течении в трубе радиусом r структура характеризуется наличием ядра потока радиусом r_0 , на границе которого достигается предельное напряжение сдвига τ_0 . Объемный расход определяется по формуле Бекингема, обобщающей формулу Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \mu_{пл} l} \left[1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{r_0}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right].$$

Простейшими реологическими моделями вязкоупругой среды, описывающими релаксацию напряжений или деформаций, являются одномерные модели Максвелла и Кельвина — Фойхта.

Модель Максвелла иллюстрирует свойства упруговязкого тела. Согласно модели Максвелла, упругость жидкости подчиняется закону Гука, а вязкость — закону Ньютона.

При $\tau = \text{const}$ мгновенно деформируется элемент Гука, затем начинается вязкое течение. При снятии нагрузки ($\tau = 0$) упругая деформация исчезает, а модель сохраняет необходимую деформацию γ_0 , обусловленную вязким течением. По величине γ_0 можно рассчитать модуль упругости элемента Гука:

$$E = \tau/\gamma_0, \quad (4.24)$$

а по необратимой деформации γ_1 — динамическую вязкость

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma_1} \cdot t,$$

где E — модуль сдвига; t — время.

Математическая запись одномерной модели Максвелла имеет вид:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\mu}.$$

При $\gamma = \text{const}$, $d\gamma/dt = 0$, решение последнего уравнения дает:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right),$$

где $\tau_0 = E/\gamma_0$ — начальное напряжение, обусловившее мгновенную упругую деформацию; $\lambda = \mu/E$ — время релаксации напряжения (имеет размерность времени).

Модель Кельвина — Фойхта иллюстрирует поведение вязкоупругих тел, обладающих эластичностью. Приложение постоянной нагрузки ($\tau = \text{const}$) вызывает упругое движение, но с течением времени его скорость падает, так как нагрузка увеличивается. Деформация модели постепенно приближается к предельной упругой деформации. При снятии нагрузки ($\tau = 0$) система возвращается в исходное положение, при этом скорость деформации уменьшается. Процесс замедленной деформации обуславливает эластичность системы. По деформации $\gamma_{\text{эл}}$, максимально достижимой при данной нагрузке, рассчитывается модуль эластичной деформации:

$$E_{\text{эл}} = \tau/\gamma_{\text{эл}}.$$

Запись математической модели Кельвина — Фойхта имеет вид:

$$\tau = E\gamma + \mu\dot{\gamma},$$

решением которого при мгновенном приложении силы, вызывающей напряжение $\tau = \text{const} = \tau_0$, а $\gamma|_{t=0} = 0$, будет

$$\gamma = \frac{\tau_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right], \quad (4.25)$$

где $\theta = \mu/E_{\text{эл}}$ — аналог времени релаксации, называемый временем запаздывания.

Одним из методов изучения структур является проверка применимости к системе закона Ньютона или закона Пуазейля. Закон Пуазейля характеризует ламинарное течение жидкости по капилляру под действием приложенного давления:

$$\mu = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8l Q_V}, \quad (4.26)$$

где $Q_V = V/\tau$ — объемный расход среды, $\text{м}^3/\text{с}$.

Скорость течения среды u определяется по уравнению расхода с учетом уравнения Пуазейля (4.26):

$$u = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{\pi r^2} = \frac{\Delta p r^2}{8 \mu l}. \quad (4.27)$$

У жидкостей, подчиняющихся закону Пуазейля, зависимость между объемной скоростью течения и давлением должна быть линейной. Механические свойства систем, обусловленные структурой, называют также реологическими (реология — наука о течении или — в более широком смысле — о деформациях под действием нагрузок).

4.2.4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ И ЭМУЛЬСИЙ

Динамическую вязкость суспензий и эмульсий определяют в зависимости от вязкости внешней среды и объемной концентрации ϕ находящихся в них твердых или жидких частиц.

Динамический коэффициент вязкости разбавленных суспензий μ_c может быть рассчитан по формулам:

- при концентрации твердой фазы менее 10% (об.):

$$\mu_c = \mu_{ж}(1 + 2,5\phi); \quad (4.28)$$

- при концентрации твердой фазы до 30% (об.):

$$\mu_c = \mu_{ж} \cdot \frac{0,59}{(0,77 - \phi)^2},$$

где $\mu_{ж}$ — динамическая вязкость чистой жидкости; ϕ — объемная доля твердой фазы в суспензии.

При $\phi > 10\%$ (об.) в формуле (4.28) вместо 2,5 принимают 4,5.

4.2.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

1. Определение скорости падения шарика известного радиуса в вязкой среде с последующим вычислением вязкости по уравнению Стокса (2.43):

$$U_{сед} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho_d - \rho_0)g}{\mu},$$

где $U_{сед}$ — скорость оседания частицы (седиментации); r — радиус частицы; ρ_d и ρ_0 — соответственно плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение силы тяжести; μ — динамическая вязкость дисперсионной среды.

По этому уравнению можно определить значение абсолютной вязкости. Для этого надо измерить скорость падения шарика в данной жидкости, а также знать радиус шарика, плотность его материала и плотность жидкости. Измеряя скорость падения одинаковых шариков в двух различных жидкостях, из которых вязкость одной известна, имеем

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\rho - \rho_1}{\rho - \rho_0} \cdot \frac{U_0}{U},$$

где μ_0 и μ — соответственно динамическая вязкость стандартной и испытуемой жидкостей; ρ_0 и ρ_1 — плотность стандартной и испытуемой жидкостей; ρ — плотность материала шарика; U_0 и U — скорость падения шарика в стандартной и испытуемой жидкостях.

2. Определение времени истечения (τ) известного объема жидкости (V) через капилляр радиусом (r) и длиной (l) под давлением (Δp). В этом случае значение абсолютной вязкости определяют по уравнению Пуазейля

$$Q_V = \frac{\pi r^4}{8\mu} \cdot \frac{\Delta p}{l}. \quad (4.29)$$

3. При определении величины вязкости при помощи вискозиметра Оствальда расчет производят по формуле

$$\mu = \mu_0 \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0},$$

где μ и μ_0 — соответственно динамическая вязкость испытуемой и стандартной жидкостей; τ и τ_0 — время истечения испытуемой и стандартной жидкостей; ρ и ρ_0 — плотность испытуемой и стандартной жидкостей.

Определения структурной вязкости. Для реологических исследований слабоструктурированных систем применяют капиллярные вискозиметры различных конструкций.

Для концентрированных систем используют ротационные вискозиметры типа прибора Воларовича, состоящие из двух коаксиальных цилиндров.

Для исследования структурированных систем типа паст наиболее часто применяются два метода: конического пластометра и тангенциального смещения пластинок.

Первый метод (конического пластометра) позволяет характеризовать реологические свойства систем величиной предельного напряжения сдвига p_m . Он состоит в измерении глубины погружена конуса h (м) в данную систему под действием постоянной нагрузки F , Н. Величина p_m вычисляется, по уравнению

$$p_m = K_{\text{пр}} \cdot \frac{F}{h^2},$$

где $K_{\text{пр}}$ — константа прибора.

Принцип метода тангенциального смещения пластинки заключается в определении усилия, необходимого для смещения пластинки, погруженной в исследуемую систему. Предельное напряжение на сдвиг p_m рассчитывается с помощью уравнения:

$$p_m = \frac{F}{2S},$$

где F — величина усилия, Н; S — боковая поверхность пластинки, м².

4.3. ОСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В технологии очистки сточных вод от растворенных и тонкодиспергированных примесей чаще всего используются процессы обратного осмоса, ультрафильтрации и электродиализа. В основе этих способов лежит явление осмоса — самопроизвольного перехода растворителя (воды) в раствор через полупроницаемую мембрану.

Методы обратного осмоса и ультрафильтрации заключаются в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, избирательно пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы растворенных в них веществ.

Наложение давления на систему, где мембрана разделяет два раствора, создает поле сил, порождающих потоки через мембрану (фильтрацию). Явление задержки растворенных молекул и ионов электролита при фильтрации через мембрану называется гиперфильтрацией или обратным осмосом (поскольку давление направлено навстречу возникающему осмотическому потоку). Давление π в растворе, заставляющее растворитель переходить через мембрану, называют осмотическим.

Обратный осмос — процесс фильтрования (концентрирования) растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны с очень тонкими порами, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ.

Перенос каждого компонента в рамках диффузионной модели определяется его собственной разностью химических потенциалов по обе стороны мембраны

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dx},$$

где D_i , C_i и μ_i — коэффициент диффузии, концентрация и химический потенциал i -го компонента в мембране; x — координата вдоль мембраны.

В случае разбавленного раствора потоки растворителя (воды) J_1 и растворенного вещества J_2 описываются уравнениями вида

$$J_1 = W_1 \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\delta};$$

$$J_2 = W_2 \frac{\Delta C_2}{\delta},$$

где $W_1 = \frac{D_1 C_1 v_1}{r^* T}$ и $W_2 = D_2 k$ — коэффициенты проницаемости; C_1 и v_1 — кон-

центрация и молярный объем растворителя (воды) в мембране; $\Delta p = p_1 - p_2$, $\Delta \pi = \pi_1 - \pi_2$, $\Delta C_2 = C_1 - C_2$ — разности гидростатических и осмотических давлений, а также концентраций по обе стороны мембраны; δ — толщина мембраны; k — константа равновесия; r^* — коэффициент задержания:

$$r^* = \left[\frac{1 + D_2 k R T}{D_1 C_1 v_1 (\Delta p - \Delta \pi)} \right]^{-1}.$$

Ультрафильтрация — процесс разделения растворов высоко- и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования и концентрирования этих соединений за счет ситового механизма.

Микрофильтрация — процесс отделения от раствора крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц (размером 0,1...10 мкм) также за счет ситового механизма.

Разделение растворов и суспензий методами ультра- и микрофильтрации основано на различии в размерах разделяемых молекул или частиц.

При ультрафильтрации растворителей или сильно разбавленных растворов низкомолекулярных веществ поток растворителя описывается уравнением (при $\Delta\pi = 0$):

$$r^* = \left[\frac{1 + D_2 k R T}{D_1 C_1 v_1 \Delta p} \right]^{-1}.$$

Электродиализ — процесс разделения ионных компонентов смесей электролитов при переносе катионов и анионов под действием электрического поля через чередующиеся катионо- и анионообменные мембраны. Он обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов по обе стороны мембраны.

Для описания переноса ионов через соответствующие мембраны используют уравнение Нернста — Планка для потока k -го иона:

$$J_k = -D_k \frac{dC_k}{dx} - z_k \Phi C_k D_k \frac{dE}{dx},$$

где D_k — коэффициент диффузии k -го иона; C_k — локальная концентрация k -го иона; z_k — зарядное число иона; Φ — число Фарадея; E — электрический потенциал.

В процессе электролиза концентрация ионов в электролите вблизи поверхности мембран, пропускающих данный ион (катион или анион), уменьшается по сравнению со значениями в объеме раствора вплоть до предельно малых значений.

Осмотическое давление раствора связано с понижением давления насыщенного пара над ним. Осмосом называют явление самопроизвольного перехода растворителя B в раствор A , когда обе жидкости отделены друг от друга полупроницаемой мембраной, а *осмотическим давлением* — то равновесное избыточное давление H ,

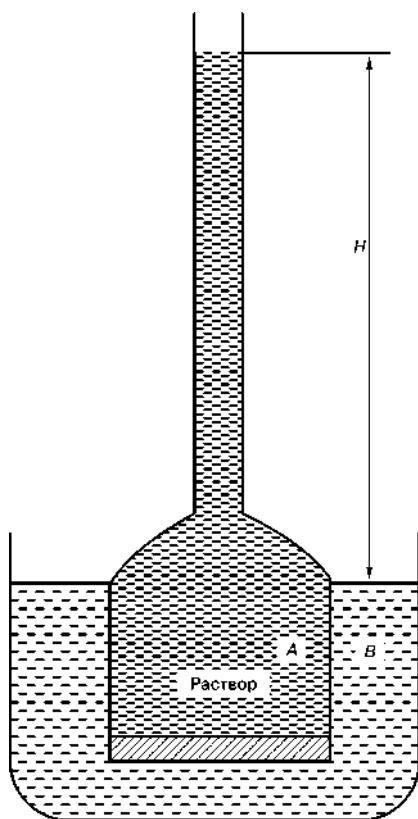


Рис. 4.2
Схема осмометра

которое нужно приложить к раствору, чтобы воспрепятствовать проникновению растворителя в раствор через мембрану (рис. 4.2).

Независимо от механизма осмоса переход растворителя через полупроницаемую мембрану можно объяснить на основании термодинамики разностей в давлении насыщенного пара над растворителем вне мембраны и раствором внутри мембраны. Происходит как бы перегонка растворителя от места с большим давлением пара в раствор, где давление пара его меньше. Равновесие устанавливается за счет возникновения избыточного гидростатического давления внутри мембраны, т. е. осмотического давления. Оно будет тем меньше, чем меньше концентрация раствора, т. е. чем ближе концентрации (активность) растворителя по обе стороны мембраны.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах прямо пропорционально молярной концентрации c и температуре T раствора (уравнение Вант-Гоффа):

$$\pi = cRT. \quad (4.30)$$

Здесь константа R идентична с универсальной газовой постоянной и уравнение в целом аналогично уравнению для идеальных газов.

Выражая молярную концентрацию c как соотношение $\frac{n}{V}$, получим выражение, аналогичное уравнению Менделеева — Клапейрона

$$\pi = \frac{n}{V} \cdot RT,$$

где n — число грамм-молей растворенного вещества; V — объем раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Так как $n = \frac{m}{M}$, где m — навеска (масса) вещества, г; M — молярная масса, г/моль, то

$$\pi = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M}. \quad (4.31)$$

Уравнения (4.30) и (4.31) дают возможность определить молярную массу растворенного вещества по измерению осмотического давления π , наблюдаемого в растворе с концентрацией c .

Осмотическое давление π в разбавленных растворах также можно считать по уравнению

$$\pi = -\frac{RT}{v_1} \ln a_1 = \frac{RT}{v_1} x_2,$$

где a_1 — активность растворителя ($\approx x_1$); x_2 — мольная доля растворенного вещества; v_1 — мольный объем растворителя.

Осмотическое давление коллоидных растворов, кроме небольшой своей величины, отличается от осмотическом давления низкомолекулярных веществ непостоянством во времени и своеобразной зависимостью от температуры и концентрации раствора.

Как и в истинных растворах, в золях вследствие броуновского движения наблюдается осмотическое давление, величина которого по Вант-Гоффу может быть вычислена по уравнению

$$\pi = C \cdot \frac{RT}{M},$$

где π — осмотическое давление, Па; C — концентрация растворенного вещества, кг/м³; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; M — молярная масса растворенного вещества, кг/моль.

Концентрация коллоидных растворов обычно очень мала. С увеличением массовой концентрации увеличивается агрегация частиц, число их в единице объема падает, а следовательно, и уменьшается осмотическое давление. Повышение температуры также способствует слипанию частиц.

Осмотическое давление π (в Па) разбавленных коллоидных растворов можно найти, пользуясь уравнением Вант-Гоффа для истинных растворов:

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}}}{VM} \cdot RT = \frac{C}{M} \cdot RT,$$

или

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}}/m_1}{VN_A} \cdot RT = n \cdot \frac{RT}{N_A} = nk_B T, \quad (4.32)$$

где $m_{\text{общ}}$ — масса растворенного вещества, г; V — объем системы, л; M — масса 1 моля растворенного вещества, г/моль; $R = 8,3145$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; C — массовая концентрация растворенного вещества, г/л; m_1 — масса частицы, г; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, молекул/моль; n — численная концентрация, л⁻¹; $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ — константа Больцмана, Дж/К.

Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применять и для описания свойств растворов электролитов, введя поправочный изотонический коэффициент Вант-Гоффа i , например:

$$\pi = icRT \quad (4.33)$$

или

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_K m_2,$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора; K_K — криоскопическая постоянная растворителя.

Изотонический коэффициент i в уравнении (4.33) связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

или

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}, \quad (4.34)$$

где v — количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Особенностями осмотического давления лиозолей по сравнению с истинными растворами является его малое значение и непостоянство вследствие агрегации (коагуляции) коллоидных частиц.

Осмотическое давление дисперсной системы определяется только численной концентрацией и не зависит от природы и размера частиц.

Для двух коллоидных систем одинаковой концентрации и равной плотности, но разных размеров частиц можно написать (частицы принимаются сферическими по форме):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{C / \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho_d \right)}{C / \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho_d \right)} = \frac{r_2^3}{r_1^3},$$

где π_1 и π_2 — соответственно величина осмотического давления первой и второй системы; r_1 и r_2 — радиусы частиц в системах, м; ρ_d — плотность дисперсной фазы, кг/м³; C — массовая концентрация, кг/м³.

Свойства мембраны. При выборе мембраны следует исходить из того, что она должна обладать максимальной удельной производительностью (проницаемостью) при селективности, обеспечивающей требования к качеству фильтрата.

Истинная селективность $\phi_{\text{и}}$ определяется соотношением $\phi_{\text{и}} = \frac{x_3 - x_2}{x_3}$, в

отличие от наблюдаемой ϕ , равной $\phi = \frac{x_1 - x_2}{x_1}$ (где x_1, x_2, x_3 — концентрация

соли соответственно в разделяемом растворе, в фильтрате и у поверхности мембраны со стороны разделяемого раствора).

Истинную селективность мембраны $\phi_{\text{и}}$ можно рассчитать по формуле:

$$\lg(1 - \phi_{\text{и}}) = a - b \lg f(\Delta H). \quad (4.35)$$

В таблице 4.3 представлены характеристики ацетатцеллюлозных мембран для обратного осмоса.

Для расчета истинной селективности по формуле (4.35) предварительно следует определить функцию теплот гидратации ионов электролита $f(\Delta H)$:

$$f(\Delta H) = \frac{\Delta H_{\text{м}} \Delta H_6^b}{4,187^{1+b}}, \quad (4.36)$$

Т а б л и ц а 4.3

Характеристики ацетатцеллюлозных мембран при перепаде рабочего давления $\Delta p = 5$ МПа и рабочей температуре $t = 25^\circ\text{C}$

Марка мембраны	Проницаемость по воде $G_0 \cdot 10^3$ кг/(м ² ·с)	Константы уравнения (4.35)	
		a	b
МГА-100	1,11	7,342	3,024
МГА-95	1,67	5,78	2,4
МГА-90	2,78	5,179	2,093
МГА-80	4,17	4,323	1,729

где ΔH_m , ΔH_6 — соответственно меньшее и большее значения теплот гидратации ионов данного электролита; b — константа, зависящая от валентности катиона и аниона.

Экспериментально определенные значения b при $\Delta p = 5$ МПа и $t = 20...25^\circ\text{C}$ приведены ниже:

Валентность катиона	1	1	2	2	3	3
Валентность аниона	1	2	1	2	2	1
b	0,51	0,47	0,47	0,33	0,33	0,40

Значения теплоты гидратации для некоторых ионов приведены в таблице П.40 приложения.

В первом приближении, когда наблюдаемая селективность равна истинной, среднюю концентрацию \bar{x}_2 растворенного вещества в фильтрате можно определить по формуле:

$$\bar{x}_2 = x_n \cdot \frac{1 - k^{\frac{1-\varphi}{\varphi}}}{1 - k^{\frac{1}{\varphi}}}. \quad (4.37)$$

Расход фильтрата (пермеата) связан с селективностью мембраны

$$L_\Phi = L_n \left(1 - k^{\frac{1}{\varphi}} \right), \quad (4.38)$$

где L_n — расход исходного раствора, кг/с; $k = x_{1n}/x_{1k}$ — степень концентрирования раствора; x_{1n} , x_{1k} — соответственно начальная и конечная концентрации раствора, % (масс.).

Изменение давления пара раствора в зависимости от концентрации определяется по формуле Рауля

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n},$$

где p_0 — давление пара чистого растворителя; p — давление пара раствора; n — число грамм-молей растворенного вещества; N — число грамм-молей растворителя.

Для сильно разбавленных растворов n по сравнению с N весьма мало и им в знаменателе можно пренебречь, тогда

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}.$$

Для раствора электролитов необходимо вводить в формулу коэффициент Вант-Гоффа, тогда

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N} \cdot i.$$

ГЛАВА 5 ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Химические превращения являются основой многих технологических процессов инженерной экологии.

Химические процессы характеризуются следующими особенностями:

1) закономерность протекания химических превращений обусловлена совокупностью гидродинамических, массообменных и тепловых явлений, а также закономерностями химической кинетики;

2) определяющее значение для химических процессов оказывают такие факторы, как температура и перемешивание, существенно влияющие при одновременном протекании параллельных и последовательных реакций на конечный состав продуктов превращения;

3) в зависимости от степени влияния на ход процесса того или иного фактора (температуры, перемешивания и др.) различают диффузионную область течения химических процессов, кинетическую и промежуточную. В диффузионной области скорость процесса определяется только скоростью массообмена (диффузией); в кинетической области скорость процесса определяется только скоростью химических превращений; в промежуточной области скорости химических реакций и диффузии соизмеримы.

5.1. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических реакций, а также влияющие на них факторы. Термодинамические расчеты позволяют установить *принципиальную возможность* самопроизвольного протекания химической реакции и степень превращения исходных веществ. Однако термодинамический критерий реакционной способности химической системы не дает представления о *реальной возможности* процесса.

Для характеристики реакционной способности химической системы, кроме термодинамического критерия, необходим *кинетический критерий* — *скорость реакции*.

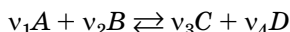
Закон действующих масс. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики — законом действующих масс: *скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим молярным концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени:*

$$w_p(\tau) = k_p \cdot [A]^x \cdot [B]^y, \quad (5.1)$$

где k_p — константа скорости реакции (не зависящая от концентрации); x , y — числа, которые называют *порядком реакции* по веществам A и B соответственно. Эти числа в общем случае не связаны с коэффициентами a и b в уравнении реакции. Сумму показателей степеней $x + y$ называют *общим порядком реакции*. Порядок реакции может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции.

Согласно закону действующих масс, скорость всякой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так, например, при химическом взаимодействии веществ A и B с образованием продуктов C и D



скорость прямой реакции (w_{p1}) выразится

$$w_{p1} = k_{p1} [A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2},$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагирующих компонентов A и B ; k_{p1} — константа скорости реакции, значение которой зависит от природы реагирующих компонентов A и B и от температуры реакции.

При этом скорость обратной реакции ($\nu_3 C + \nu_4 D$) образования исходных веществ A и B из продуктов реакции C и D в результате их химического взаимодействия равна:

$$w_{p2} = k_{p2} [C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}.$$

В момент равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся равными и после этого момента концентрация исходных веществ и продуктов реакции остается постоянной.

Следовательно, в момент равновесия

$$w_{p1} = w_{p2}$$

или

$$k_{p1} [A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2} = k_{p2} [C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}.$$

Отсюда

$$\frac{[A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}}{[C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}} = \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = K_p,$$

где K_p — константа равновесия данной химической реакции.

При равновесном состоянии выход реакции будет максимальным.

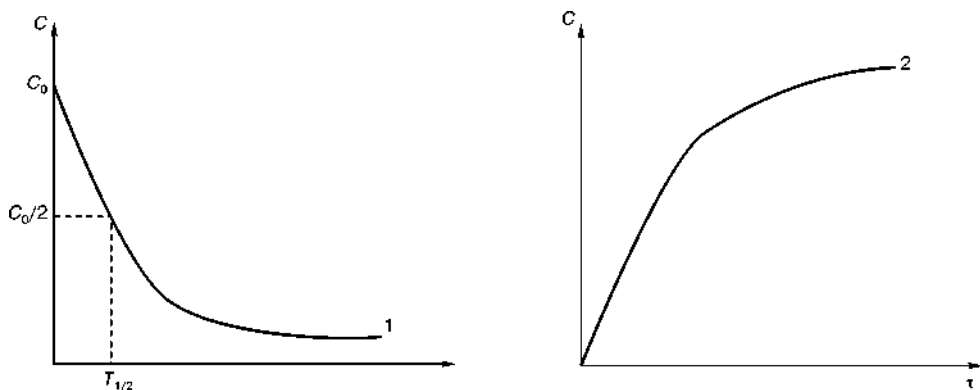


Рис. 5.1

Кинетические кривые для исходных веществ (1) и продуктов реакции (2)

Кинетическое уравнение. Уравнение, связывающее скорость реакции w с концентрациями реагирующих веществ c , называется *кинетическим*.

Скорость химической реакции в газовой фазе или в растворе определяется изменением числа молекул (или числа молей n) вещества в единицу времени τ в единице объема V :

$$w_p = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau}. \quad (5.2)$$

Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус — по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость выражают через молярную концентрацию: $c = \frac{n}{V}$, которая имеет размерность моль·л⁻¹ (молярную концентрацию также часто обозначают квадратными скобками).

На рисунке 5.1 представлены графики зависимости концентраций исходных веществ и продуктов реакции от времени — кинетические кривые.

Выражение (5.2) справедливо для средней скорости реакции за промежуток времени $\Delta\tau$. Если взять бесконечно малый промежуток времени $d\tau$, то получится выражение для мгновенной скорости в любой конкретный момент времени

$$w_p = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

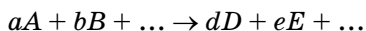
Графически мгновенная скорость реакции определяется тангенсом угла наклона касательной к кинетической кривой скорости в соответствующий момент времени.

Зависимость скорости реакции от концентрации. Гомогенные химические реакции протекают во всем объеме фазы.

Реакции бывают простыми и сложными. К *простым (элементарным) реакциям* относят необратимые реакции типа $A + B = C + D$, протекающие в одну стадию, идущие в одном направлении до конца (при удалении газообразных продуктов реакции, при выпадении конечных продуктов в виде осадков, при образовании малодиссоциированных соединений).

Сложными называют реакции, протекающие в несколько стадий. В тех случаях, когда сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении химической гомогенной реакции более трех, химический процесс не относится к типу простой реакции. Он осуществляется более сложным путем — через две или большее число стадий последовательно или параллельно протекающих реакций.

Для реакции



скорость в момент времени τ определяют следующим образом:

$$w_p = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{d\tau} = \frac{1}{e} \cdot \frac{d[E]}{d\tau},$$

где a, b, d, e — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

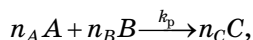
Среднюю скорость за время $\Delta\tau$ определяют через конечные разности:

$$\bar{w}_p = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta\tau} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[D]}{\Delta\tau} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta[E]}{\Delta\tau}.$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль/(л·с), моль/(см³·с), моль/(дм³·мин)¹, Па/с.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

При описании химических превращений стехиометрические уравнения реакции представляют в виде



где n_A, n_B, n_C — коэффициенты реакции; k_p — константа скорости реакции.

Скорость реакции по веществу A в гомогенных системах определяется по выражению

$$w_p = \frac{dx_A}{d\tau} = k_p x_A^{n_A} x_B^{n_B},$$

где x_A, x_B — концентрации реагирующих веществ в системе, кмоль/м³; τ — продолжительность реакции, с.

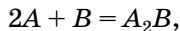
Зависимость скорости простых реакций от концентрации реагирующих веществ также выражается законом действующих масс, в котором степени при концентрациях реагирующих веществ равны их стехиометрическим коэффициентам.

Для простой реакции $aA + bB = cC + dD$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$w_p = k_p \cdot c_A^a \cdot c_B^b.$$

Сумма $(a + b)$ равна молекулярности. Константа скорости реакции k_p при постоянной температуре является величиной постоянной. Она численно равна скорости реакции при концентрации каждого из исходных веществ равной единице.

В соответствии с определением скорость w_p реакции веществ A и B



при их концентрациях C составит:

$$w_p = k_p c_A^2 c_B.$$

Сложная реакция состоит из нескольких стадий, и ее скорость определяется скоростью самой медленной стадии — *лимитирующей*. Скорость сложной реакции $aA + bB = cC + dD$ тоже зависит от концентраций A и B , но характер этой зависимости может быть определен только экспериментально. Кинетическое уравнение для сложной реакции

$$w_p = k_p \cdot c_A^l \cdot c_B^m.$$

Величины l и m называются частными порядками реакции по веществам A и B , а сумма $n = l + m$ — общим порядком реакции.

В реальных химических процессах порядок реакции равен сумме показателей степеней уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Известны реакции *нулевого, первого, второго и третьего порядков* (реакции более высокого порядка не встречаются).

Порядок реакции по реагирующему веществу в общем случае может не совпадать с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. Порядок сложной реакции может быть величиной как целой, так и дробной ($0 \leq n \leq 3$). Для простых реакций порядок совпадает с молекулярностью и может быть только целой величиной.

Продолжительность реакции τ , с, при изменении концентрации реагирующего вещества A от начальной x_{An} до конечной x_{Ak} можно определить по следующим формулам.

Реакции нулевого порядка. Для реакции нулевого порядка (при $n_A = 0$)

$$\tau = \frac{1}{k_{p0}}(x_{An} - x_{Ak}),$$

где k_{p0} — константа скорости реакции нулевого порядка, кмоль/(м³·с).

Константа скорости реакции нулевого порядка

$$k_{p0} = \frac{1}{\tau}(c_0 - c),$$

где c_0 , c — начальная концентрация исходного вещества и концентрация в момент времени τ от начала реакции.

Константу скорости реакции нулевого порядка измеряют в моль/(дм³·время), кмоль/(м³·с).

Если $c = c_0/2$, то $\tau = \tau_{1/2}$. Тогда

$$k_{p0} = \frac{c_0}{2\tau_{1/2}}$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k_{p0}},$$

где $\tau_{1/2}$ — период полупревращения.

Период полупревращения — это время, в течение которого в реакцию вступит половина исходного количества вещества.

Период полупревращения можно определить графически по кинетической кривой (см. рис. 5.1).

Для реакции нулевого порядка период полупревращения возрастает с увеличением начальной концентрации реагентов.

Реакциями нулевого порядка, как правило, являются гетерогенные реакции, происходящие на поверхности.

Реакции первого порядка. Для реакции первого порядка (при $n_A = 1$; $n_B = 0$)

$$\tau = \frac{1}{k_{p1}} \ln \frac{x_{Aн}}{x_{Ак}}, \quad (5.3)$$

где k_{p1} — константа скорости реакции первого порядка, с^{-1} .

Для реакции первого порядка константа скорости равна

$$k_{p1} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c} = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - x}, \quad (5.4)$$

где τ — время, в течение которого концентрация исходного вещества c_0 уменьшается до $c_0 - x$.

Если время выражать в пределах от τ_1 до τ_2 , тогда

$$k_{p1} = \frac{2,303}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \lg \frac{c_0 - x_1}{c_0 - x_2}.$$

Константу скорости реакции первого порядка измеряют в единицах — время^{-1} , с^{-1} .

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{p1}},$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{0,6932}{k_{p1}}. \quad (5.5)$$

Период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.

Реакции второго порядка. Для реакции суммарного второго порядка (при $n_A = 1$; $n_B = 1$)

$$\tau = \frac{1}{k_{p2}} \cdot \frac{1}{x_{Aн} - x_{Ак}} \cdot \ln \frac{x_{Aн}(x_{Bн} - x_{Aн} + x_A)}{x_A x_{Bн}}, \quad (5.6)$$

где k_{p2} — константа скорости реакции второго порядка, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Константа скорости реакции второго порядка

$$k_{p2} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{c_0(c_0 - x)}. \quad (5.7)$$

Константу скорости реакции второго порядка измеряют в $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{время})$, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_{p2}c_0}. \quad (5.8)$$

Для реакции второго порядка период полупревращения уменьшается с увеличением начальной концентрации реагентов.

Реакции третьего порядка. Для реакции третьего порядка константа скорости равна

$$k_{p3} = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (5.9)$$

Константу скорости реакции третьего порядка измеряют в $\text{дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{время})$, $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_{p3}c_0^2}.$$

Для реакции третьего порядка период полупревращения обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагентов.

Подставляя в уравнения (5.4), (5.7), (5.9) начальную концентрацию реагирующего вещества c_0 и убыль концентрации x к определенному времени τ , можно рассчитать порядок реакции. Порядок реакции принимается тот, по формуле которого получается наиболее постоянная величина для k_p .

В соответствии с законом действующих масс

$$n_A(x_{Aн} - x_{Aк}) = n_B(x_{Bн} - x_{Bк}),$$

откуда можно получить величину $x_{Bк}$ при известных значениях $x_{Aн}$, $x_{Aк}$ и $x_{Bн}$.

Продолжительность реакций промежуточных порядков удобнее определять непосредственно по экспериментальной кривой $x = f(\tau)$. Часто при расчетах реакторов вместо конечной концентрации x_k задается степень превращения вещества:

$$\alpha = \frac{x_n - x_k}{x_n}.$$

Порядок реакции может быть определен также по периоду полураспада. Если τ_1 — время, в течение которого концентрация реагирующего вещества c_1 изменяется на 50%, а τ_2 — время, в течение которого концентрация того же вещества c_2 также изменится на 50%, тогда

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{c_2^\beta}{c_1^\beta},$$

где β — порядок реакции. Для реакции первого порядка $\tau_1 = \tau_2$, а для реакции второго порядка между периодами полураспада и начальными концентрациями существует обратная пропорциональность.

Радиоактивный распад. Радиоактивный распад происходит таким образом, что уменьшение количества атомов $-dN$ за время $d\tau$ пропорционально числу N оставшихся атомов, т. е.:

$$-dN = \lambda N d\tau, \quad (5.10)$$

где λ — свойственная данному веществу постоянная, называемая константой радиоактивности.

Требуется вычислить с помощью уравнения (5.10) количество N атомов, не распавшихся к моменту τ , если в момент $\tau = 0$ было N_0 атомов.

Разделим обе части уравнения (5.10) на N и проинтегрируем левую часть по N , а правую — по τ ; получим

$$\int \frac{dN}{N} = -\lambda \int d\tau,$$

откуда

$$\ln N = -\lambda \tau + C. \quad (5.11)$$

Значение постоянной интегрирования C находим из условия, что при $\tau = 0$ $N = N_0$. Отсюда $C = \ln N_0$. Подставляя это значение в формулу (5.11), получим:

$$\begin{aligned} \ln \frac{N}{N_0} &= -\lambda \tau; \\ N &= N_0 e^{-\lambda \tau}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Особый интерес представляет определение времени $\tau = \tau_{1/2}$, в течение которого число атомов уменьшится вдвое. Для этого нужно в формуле (5.12)

положить $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2}$.

Тогда будем иметь

$$-\lambda \tau_{1/2} = \ln \frac{1}{2},$$

откуда

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (5.13)$$

Время $\tau_{1/2}$ называют периодом полураспада. Например, для радона $\lambda = 2,084 \cdot 10^{-6}$ (при измерении времени в секундах). Подставив эту величину в формулу (5.13), получим период полураспада радона $\tau_{1/2} = 3,15$ сут.

Средняя продолжительность существования атома радиоактивного вещества. Пусть N_0 — число атомов радиоактивного вещества в момент $\tau = 0$. Вычислим среднюю продолжительность существования одного атома.

Количество атомов, сохранившихся в течение времени τ и распавшихся в последующий промежуток времени $d\tau$, на основании уравнений (5.10) и (5.12) равно:

$$dN = N_0 \lambda e^{-\lambda \tau} d\tau.$$

Это выражение представляет собой количество атомов, имеющих продолжительность существования, равную τ . Для того чтобы получить среднюю продолжительность существования атома, нужно это количество dN атомов умножить на время τ , в течение которого эти атомы существовали, проинтегрировать по τ в пределах от $\tau = 0$ до $\tau = \infty$ и разделить на первоначальное количество атомов N_0 .

чальное количество атомов N_0 . Обозначив искомую среднюю продолжительность через θ , будем иметь:

$$\theta = \frac{\lambda}{N_0} \int_0^{\infty} N_0 e^{-\lambda \tau} \tau d\tau = \frac{1}{\lambda}.$$

Так как для радона $\lambda = 2,084 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, то средняя продолжительность существования атома радона равна:

$$\theta = \frac{1}{2,084 \cdot 10^{-6} \cdot 3600} = 133,3 \text{ ч} (\sim 5,554 \text{ сут}).$$

Зависимость скорости реакции от температуры. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение.

Так, реакция распада йодистого водорода на йод и водород при 100°C требует 314 тыс. лет, а при 700°C — только 0,12 с. Скорость образования воды в водородно-кислородной смеси при 300°C неизмеримо мала, а при 700°C эта реакция протекает мгновенно, в форме взрыва.

В первом приближении зависимость скорости реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*. В соответствии с ним при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2...4 раза. Правило Вант-Гоффа применяют лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Математически правило Вант-Гоффа можно выразить уравнением:

$$w_{p2} = w_{p1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где w_{p1} — скорость реакции при температуре T_1 ; w_{p2} — скорость реакции при температуре T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости, равный 2...4 для разных реакций.

Например, при повышении температуры на 50 градусов скорость увеличится в 32 раза (если γ принять равным 2).

Температура воздействует на скорость реакции через изменение ее константы скорости. Температурный коэффициент скорости реакции при повышении температуры на 10°C определяется по уравнению Вант-Гоффа

$$\gamma = \frac{k_{pt} + 10}{k_{pt}},$$

где k_{pt} — константа скорости реакции при температуре t .

При повышении же температуры на $(n \cdot 10)^\circ$

$$\frac{k_{pt} + n \cdot 10}{k_{pt}} = \gamma^n$$

или

$$k_{p(t+n \cdot 10)} = \gamma^n \cdot k_{pt}, \quad (5.14)$$

где $k_{p(t+n \cdot 10)}$ — константа скорости при температуре $t + (n \cdot 10)^\circ$; γ — температурный коэффициент, имеющий значение в пределах 2...4 на 10° .

Из уравнения (5.14) следует, что если константа скорости данной реакции при температуре t_1 равна k_{p1} , то при температуре t_2 она будет равна

$$k_{p2} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} \cdot k_{p1},$$

где $\Delta t = t_2 - t_1$ ($t_2 > t_1$) или

$$\lg k_{p2} - \lg k_{p1} = \frac{\Delta t}{10} \lg \gamma. \quad (5.15)$$

Более точным является *уравнение Аррениуса*, описывающее температурную зависимость константы скорости реакции:

$$k_p(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (5.16)$$

или

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{E_{\text{акт}}}{RT^2}, \quad (5.17)$$

где k_0 — коэффициент, выражающий число всех столкновений молекул A и B в единицу времени; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации данной реакции, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, для которой определяется константа скорости, К.

Коэффициент k_0 определяет собой природу реагирующих веществ и, согласно молекулярно-кинетической теории газов, равен:

$$k_0 = 2\alpha N_A \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi N_A k_B T}{\mu}}, \quad (5.18)$$

где α — поправочный коэффициент (фактор вероятности), который характеризует собой пространственную ориентацию сталкивающихся молекул, необходимую для осуществления реакции; при взаимодействии молекул, состоящих из небольшого числа атомов, величина $\alpha = 0,1 \dots 0,01$, а для многоатомных молекул $\alpha \approx 10^{-9}$; N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$; σ — средний «газокинетический» диаметр реагирующих молекул, равный

$\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = r_A + r_B$, где r_A и r_B — соответственно радиусы реагирующих молекул A и B , а σ_A и σ_B их диаметры, Å; k_B — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; T — абсолютная температура, К; μ — среднее гармоническое молекулярных масс реагирующих веществ A и B , равное $\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$.

Подставляя известные величины в уравнение (5.18), получим

$$k_0 = 2,7 \cdot 10^{32} \alpha \sigma^2 \sqrt{\frac{T(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}}.$$

Уравнение Аррениуса (5.17) в его дифференциальной форме является основным при подсчетах энергии (теплоты) активации химических реакций при повышении температуры:

$$dE_{\text{акт}} = -\frac{RT^2}{dT}d(\ln k_p), \quad (5.19)$$

где $E_{\text{акт}}$ — теплота активации, Дж/(моль·град), кал/(моль·град); R — газовая постоянная, Дж/(моль·град), кал/(моль·град); T — температура газа, К; k_p — константа скорости реакции.

Если энергия сталкивающихся частиц меньше $E_{\text{акт}}$, то при столкновении реакция не произойдет, если энергия превышает $E_{\text{акт}}$, реакция произойдет. Энергия активации не зависит от температуры.

Если константа скорости данной реакции при температуре T_1 равна k_{p1} , а при температуре T_2 равна k_{p2} , то, интегрируя выражение (5.19) в пределах от T_1 до T_2 и от k_{p1} до k_{p2} , получим:

$$2,3 \cdot \lg \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.20)$$

Интегрируя уравнение (5.19) в общем виде без пределов, получим математическую зависимость константы скорости реакции от температуры, выраженную через энергию активации:

$$\lg k_p = -\frac{E_{\text{акт}}}{2,3 \cdot RT} + C, \quad (5.21)$$

где C — постоянная интегрирования.

Из уравнения Аррениуса видно, что доля активных столкновений, а значит и константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура. С увеличением температуры повышается кинетическая энергия молекул, а следовательно, и доля активных молекул.

Энергию активации можно рассчитать по уравнению (5.20), если известны константы скорости реакции при двух температурах, а также определить графически.

Энергии активации различных химических реакций неодинаковы. Их численные значения равны тепловому эффекту химических реакций, взятых с обратным знаком. Обычно они составляют от нескольких десятков до 100...200 кДж/моль. Скорости реакций непосредственно зависят от величины энергии активации. Они тем более высоки, чем ниже последние.

Смещение равновесия и изменение скорости реакции с температурой подчиняется *принципу Ле Шателье*. В соответствии с ним, если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие извне (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Знание констант химического равновесия позволяет вычислить равновесный, т. е. *максимальный*, выход конечных технологических продуктов в зависимости от внешних условий (концентраций реагирующих веществ, давления и температуры).

Возможности смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, широко используются в технологических процессах инженерной экологии, они, в частности, реализованы при термохимическом обезвреживании газовых выбросов.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения (5.16) следует:

$$E_{\text{акт}} = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_{p2}}{k_{p1}}.$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение Аррениуса (5.16) записывают в логарифмической форме

$$\ln k_p = \ln k_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{RT},$$

и представляют экспериментальные данные в координатах $\ln k_p$ — $1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_{\text{акт}}/R$.

Для некоторых реакций предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. В этом случае определяют так называемую *опытную энергию активации*:

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d(\ln k_p)}{dT}.$$

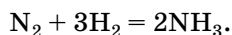
Если предэкспоненциальный множитель — постоянный, то опытная энергия активации равна аррениусовской энергии активации: $E_{\text{оп}} = E_{\text{акт}}$.

5.2. РАВНОВЕСИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Из химической термодинамики известно, что каждая химическая реакция характеризуется константой равновесия (K_p) — уравнением, связывающим концентрации всех веществ, участвующих в реакции. Константа химического равновесия имеет строго определенное значение при данной температуре. Следовательно, концентрация одного из компонентов, образующих данную систему, будет определяться этим уравнением, будет зависимой от него.

Таким образом, число независимых компонентов (K) равно числу компонентов (R) минус число математических уравнений, связывающих концентрации компонентов.

Например, система состоит из трех газов: азота, водорода и аммиака, связанных химической реакцией:



Уравнением, связывающим концентрации компонентов в данной системе, будет являться константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \text{const}(T);$$

$$K = R - 1 = 3 - 1 = 2.$$

Чтобы получить данную систему, в произвольном количестве можно взять только два газа: N_2 и H_2 ; N_2 и NH_3 ; H_2 и NH_3 , количество третьего газа определится константой равновесия.

Для обратимых процессов наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами — прямой реакцией — происходит химическое взаимодействие и между продуктами реакции, т. е. обратная реакция. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. При равенстве этих скоростей наступает химическое равновесие, неизменное при постоянстве концентрации реагентов, температуры и давления. Согласно закону действия масс для реакции $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$:

- скорость прямой реакции $u_1 = k_{p1}[\text{A}]^m[\text{B}]^n$;
- скорость обратной реакции $u_2 = k_{p2}[\text{C}]^p[\text{D}]^q$.

Здесь k_{p1} и k_{p2} — константы скорости прямой и обратной реакций; m , n , p , q — порядок реакции по веществу.

В состоянии равновесия

$$\frac{[\text{C}]^p[\text{D}]^q}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n} = \frac{k_{p1}}{k_{p2}} = K_p,$$

или

$$\frac{[\text{A}]^m[\text{B}]^n}{[\text{C}]^p[\text{D}]^q} = \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = \frac{1}{K_p},$$

где K_p — константа равновесия.

Значения констант равновесия важнейших химических реакций приведены в таблице П.41 приложения.

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, величин постоянных при данной температуре, то и она при этой температуре — тоже величина постоянная. Следовательно, изменение активности и связанных с ней концентраций одного или нескольких веществ, участвующих в реакции, меняет равновесные концентрации других взаимодействующих веществ. Переход реакционной системы от одних к другим равновесным концентрациям называется *смещением* (или сдвигом) *химического равновесия*. Если при этом увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия вправо. При возрастании концентраций исходных веществ равновесие смещается влево.

Зависимость константы равновесия от температуры определяется по уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{q_p}{RT^2}, \quad (5.22)$$

где q_p — тепловой эффект реакции, равный разности энтальпий H с обратным знаком ($q_p = -\Delta H$), температурная зависимость которого определяется из уравнения Кирхгофа.

Для расчета зависимости константы равновесия от температуры подставляем в уравнение (5.22) значение $q_p = f(T)$ и получаем после интегрирования степенной ряд, заканчивающийся постоянной интегрирования.

Для идеальной газовой смеси K_p не зависит от давления, для реальных газов — зависит. Исследованиями установлено, что для процессов, осуществляемых под высоким давлением, константа равновесия уменьшается с повышением давления. В этом случае в расчетное уравнение константы равновесия вводят поправочным коэффициент на давление (β).

Можно также рассчитать константы равновесия в условиях высоких давлений, исходя из летучестей компонентов. Отклонение реальных газов от состояния идеальных при высоких давлениях может характеризоваться активностью вещества. Активность вещества определяет энергию Гиббса вещества, переходящего из стандартного состояния в равновесное. Коэффициент активности вещества γ пропорционален летучести f

$$\gamma = f/p.$$

При низких давлениях можно приравнять летучесть к давлению. Летучесть характеризует отклонение реального газа от идеального состояния. Для реальных газов можно в уравнение идеального газа вместо давления подставлять значения летучести. Коэффициент активности газа γ зависит также от коэффициента сжимаемости газов λ , который определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{PV}{RT},$$

или

$$V = \lambda \frac{RT}{P}.$$

Возможны разные варианты написания одной и той же реакции и различные значения константы одного и того же равновесия. Поэтому необходимо, чтобы запись численного значения константы равновесия сопровождалась записью соответствующих уравнений реакции и константы равновесия.

В зависимости от того, в каких единицах выражены концентрации реагентов (исходные и конечные) веществ, участвующих в данной реакции, константа равновесия может быть определена по следующим уравнениям:

- концентрации в кмоль/м³ (моль/л)

$$K_C = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n};$$

$$K_C = \frac{[A]^{v_1} \cdot [B]^{v_2}}{[C]^{v_3} \cdot [D]^{v_4}}; \quad (5.23)$$

- концентрации в единицах давления (p_A, p_B и т. д.), в Па

$$K_P = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n};$$

$$K_P = \frac{[p_A^{v_1}] \cdot [p_B^{v_2}]}{[p_C^{v_3}] \cdot [p_D^{v_4}]}; \quad (5.24)$$

- концентрации в мольных, а в случае газов — и в объемных процентах

$$K_N = \frac{N_C^p \cdot N_D^q}{N_A^m \cdot N_B^n};$$

$$K_N = \frac{[n_A^{v_1}] \cdot [n_B^{v_2}]}{[n_C^{v_3}] \cdot [n_D^{v_4}]} \quad (5.25)$$

При технологических расчетах константу равновесия часто определяют с помощью энергии Гиббса при постоянном давлении (G) или при постоянном объеме (F). При стандартных условиях (коэффициент активности газообразных компонентов $\gamma = 1$) уравнения изотермы реакции, связывающие константу равновесия с изменением энергии Гиббса, имеют вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p; \quad (5.26)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C. \quad (5.27)$$

Уравнения (5.26) и (5.27) применимы для любой температуры. В качестве стандартной обычно принимают температуру 25°C (298 К). Величины ΔG^0 или ΔF^0 определяют как разность энергий Гиббса образования конечных продуктов и исходных веществ.

Между K_C , K_p и K_N существует следующая зависимость:

$$K_C = \frac{K_p}{RT^{\Delta N}} = \frac{K_p}{PV^{\Delta N}} = \frac{K_N}{V^{\Delta N}},$$

где p и P — парциальное и общее давление; R — универсальная газовая постоянная; $\Delta N = v_1 - v_2$; $v_1 = q + p$; $v_2 = m + n$; V — объем.

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Sigma v' - \Sigma v''}} = \frac{K_N}{V^{\Sigma v' - \Sigma v''}}$$

или, что то же,

$$K_C = K_p (RT)^{\Sigma v'' - \Sigma v'} = K_N V^{\Sigma v'' - \Sigma v'};$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Sigma v' - \Sigma v''} = K_N \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Sigma v' - \Sigma v''} = K_N P^{\Sigma v' - \Sigma v''}; \quad (5.28)$$

$$K_N = K_p P^{\Sigma v' - \Sigma v''} = K_C \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Sigma v' - \Sigma v''} = K_C V^{\Sigma v' - \Sigma v''}.$$

В этих уравнениях: R — газовая постоянная, выраженная $R = 8,314$ Дж/(моль·град) [$R = 0,082$ ат·л/(моль·град)]; T — абсолютная температура, при которой протекает реакция; V — число единиц объема реагирующей смеси в равновесном состоянии; $\Sigma v'$ — общее количество молей исходных веществ, т. е. сумма молей веществ прямой реакции ($\Sigma v' = v_1 + v_2$); $\Sigma v''$ — то же для продуктов обратной реакции ($\Sigma v'' = v_3 + v_4$).

При расчетах вместо выражения $(\Sigma v' - \Sigma v'')$ можно пользоваться обозначением Σv , которое равно:

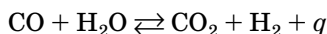
$$\Sigma v = \Sigma v' - \Sigma v'' = (v_1 + v_2) - (v_3 + v_4).$$

В расчетах газовых систем чаще всего используют константу равновесия K_p , так как зная общее давление, при котором протекает реакция, наиболее просто вести подсчет компонентов газовой смеси в парциальных давлениях; при расчетах равновесных состояний в жидкой фазе чаще всего пользуются константой K_C , а также K_N .

Константа равновесия для каждой реакции при определенной температуре есть величина постоянная. Следовательно, зная величину константы равновесия, можно вычислить количества веществ в равновесных состояниях данной реакции, а отсюда и максимальные выходы продуктов реакции (для данных условий).

При подсчете состава и выхода продуктов реакции на основании константы равновесия условились в уравнениях (5.23)–(5.25) в числителе ставить концентрацию тех веществ, которые реагируют с выделением тепла, а в знаменателе — тех, которые поглощают его.

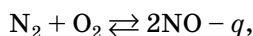
Так, например, для реакции



константа равновесия будет

$$K_C = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]},$$

а для реакции

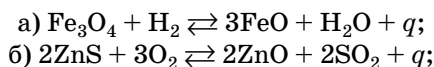


согласно принятой формулировке, она примет следующий вид:

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}.$$

В обоих случаях в числителе стоит концентрация веществ, которые реагируют с положительным тепловым эффектом.

Если в данной химической реакции наряду с газами принимают участие и твердые вещества, то концентрация последних в уравнение константы не входит. Так, например, для реакций:



выражения константы равновесия примут следующий вид:

$$\text{а) } K_C = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

или

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}};$$

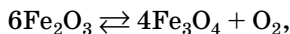
$$\text{б) } K_C = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{SO}_2]^2},$$

или

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{SO}_2}^2}.$$

В случае термического разложения окислов металлов, карбонатов и других солей выражение константы равновесия принимает простой вид:

а) для окислов металлов

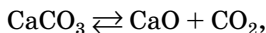


$$K_P = p_{\text{O}_2};$$



$$K_P = p_{\text{O}_2} \text{ и т. д.};$$

б) для карбонатов

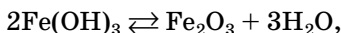


$$K_P = p_{\text{CO}_2};$$

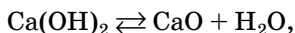


$$K_P = p_{\text{CO}_2} \text{ и т. д.};$$

в) для гидратов окисей

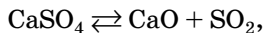


$$K_P = p_{\text{H}_2\text{O}}^3;$$

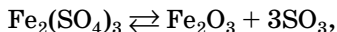


$$K_P = p_{\text{H}_2\text{O}} \text{ и т. д.};$$

г) для сульфатов



$$K_P = p_{\text{SO}_2};$$

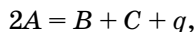


$$K_P = p_{\text{SO}_3}^3 \text{ и т. д.},$$

где p_{O_2} , p_{CO_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{SO_3} — парциальные давления соответствующих газов над соединениями металлов в процессе термического разложения.

Эти давления называются также *упругостью диссоциации* соответствующего соединения металла, а константа равновесия — *константами термической диссоциации*.

Если в результате термической диссоциации из двух молекул исходного химического соединения образуются две молекулы новых веществ:



то константа диссоциации подобной реакции разложения выразится уравнением

$$K_{P(\text{дисс})} = \frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2},$$

где α — степень диссоциации данного химического соединения.

В случае образования: 1) двух молекул новых веществ из одной молекулы исходного вещества ($A = B + C$); 2) трех молекул — из двух молекул

исходного вещества ($2A = 2B + C$); 3) четырех молекул — из двух молекул исходного вещества ($2A = 3B + C$) уравнения константы диссоциации примут следующий вид (если диссоциация этих веществ протекает эндотермически):

$$\begin{aligned} 1) K'_{P(\text{дисс})} &= \frac{p_A}{p_B p_C} = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2 P}; \\ 2) K''_{P(\text{дисс})} &= \frac{p_A^2}{p_B^2 p_C} = \frac{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}{\alpha^3 P}; \\ 3) K'''_{P(\text{дисс})} &= \frac{p_A^2}{p_B^2 p_C} = \frac{8}{27} \cdot \frac{(1 - \alpha)^2 (1 + \alpha)^2}{\alpha^4 P^2}, \end{aligned}$$

где α — степень диссоциации; P — общее давление равновесной смеси; p_A, p_B, p_C — парциальные давления соответствующих ее компонентов.

5.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДОВ

Катализом называется изменение скорости химических реакций или их возбуждение в результате воздействия веществ — *катализаторов*, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточные соединения с реагентами, но восстанавливают свой состав после окончания каталитического акта. Наличие катализаторов не отражается стехиометрическими уравнениями химических реакций.

Катализ называют положительным, если скорость реакции увеличивается, и отрицательным, если скорость уменьшается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют *ингибитором*.

Катализ получил широкое распространение в инженерной экологии при обезвреживании газовых выбросов, когда ускоряются реакции газовой фазы, а также в процессах биологической очистки сточных вод, протекающих с применением биологических катализаторов (*ферментов*).

Общие закономерности катализа заключаются в следующем.

1. Катализатор изменяет механизм реакции, но не меняет стехиометрическое уравнение реакции.

2. Малые количества положительного катализатора могут на много порядков увеличить скорость химической реакции. Это обусловлено значительным снижением энергии активации.

3. Катализатор в равной степени изменяет скорости прямой и обратной реакций, т. е. изменяет скорость достижения равновесия, но не влияет на равновесие. Катализатор изменяет константу скорости и не влияет на константу равновесия реакции.

4. Скорость каталитической реакции может возрастать при введении в реакционную систему некоторых веществ — *активаторов*.

5. Катализаторы со временем могут терять свою активность. Явление, когда активность катализатора резко уменьшается при прибавлении некоторых веществ (каталитических ядов), называют *отравлением катализатора*.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, получили название *каталитических*. Из их числа выделяют *автокаталитические* (самоускоряющиеся) реакции, в которых роль катализаторов выполняют один или несколько продуктов реакции.

В свою очередь, на эффективность действия катализаторов зачастую влияют другие вещества (каталитические яды и промоторы).

Каталитические яды — это вещества, снижающие или полностью уничтожающие активность катализаторов. К ним относятся, например, соединения мышьяка, ртути, свинца, цианиды, отравляющие платиновые катализаторы.

Промоторы — вещества, усиливающие действие катализаторов. Например, платиновые катализаторы промотируют добавками железа, алюминия и др.

Основным показателем качества катализаторов является их *активность*. Активность катализатора определяет собой степень ускорения данной реакции по сравнению с протеканием ее без катализатора при тех же условиях.

Если же данная реакция протекает в различных направлениях, то кроме активности важной характеристикой катализаторов служит избирательность их действия (*селективность* или *специфичность*). Селективность катализатора состоит в том, что он избирательно увеличивает скорость только определенной реакции, не влияя на скорость других реакций, возможных в данной системе.

Различают два вида катализа: гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный).

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему (жидкую или газовую). При *гетерогенном катализе* катализатор составляет самостоятельную фазу (обычно твердую).

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора — конденсированного вещества, способного за счет активности поверхностных частиц ускорять процесс окисления того или иного загрязнителя при температурах ниже температуры воспламенения.

В таблице 5.1 приведены значения температуры окисления различных веществ на катализаторах.

Таблица 5.1

Температуры окисления различных веществ

Окисляемое вещество	Температура начала реакции, °С	Окисляемое вещество	Температура начала реакции, °С
Альдегиды	173...234	Оксид углерода	316...343
Амины	250...346	Пропан	293...332
Ацетилен	207...241	Растворители	260...400
Бензин	261...298	Смолы	260...400
Бензол	277	Тринитротолуол	215...250
Ксилол	200...240	Толуол	200...250
Лаки	316...371	Фенол	216...427
Нитротолуол	265...297	Этанол	261...293

Твердые катализаторы — это в основном металлы и их оксиды, например медь, серебро, платина, платиноиды, хром, молибден, железо, никель, кобальт и др. Часто металлы используют в виде дисперсий на поверхности носителей.

В практике гетерогенных каталитических процессов активность катализаторов оценивается *временем контакта* (τ_k) и *числом активности* или *производительностью катализатора* (A_k).

Временем контакта называется время (с), в течение которого реагирующее вещество находится в контакте с катализатором:

$$\tau_k = \frac{3600}{W_{об}},$$

где $W_{об}$ — объемная скорость вещества, проходящего через катализатор, выраженная в м³/ч (л/ч); в случае газов количество их должно быть при этом приведено к нормальным условиям нм³/ч (нл/ч).

Числом активности или производительностью катализатора называется практический выход продукта ($m_{пр}$), кг, с единицы поверхности (S), м², массы $m_{кат}$, кг, или объема $V_{кат}$, м³, катализатора в единицу времени (τ), ч:

$$A_k = \frac{m_{пр}}{\tau S_{кат}} = \frac{m_{пр}}{\tau m_{кат}} = \frac{m_{пр}}{\tau V_{кат}}.$$

Действие катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции (рис. 5.2).

При снижении энергии активации $E_{акт}$ скорость реакции возрастает в соответствии с уравнением Аррениуса (5.16):

$$k_p = k_0 e^{\frac{E_{акт}}{RT}},$$

причем вследствие экспоненциальной зависимости k_p от $E_{акт}$ это возрастание может быть значительным даже при небольшом снижении $E_{акт}$. Одновременно со снижением энергии активации в ряде случаев наблюдается уменьшение порядка реакции, так как порядок элементарных стадий каталитической реакции может быть меньше порядка некаталитической.

Снижение энергии активации реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточных соединений (активированных комплексов). Вначале катализатор и реагирующее вещество образуют промежу-

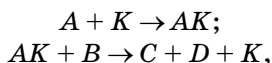


Рис. 5.2
Изменение энергии активации
в каталитической реакции:

пунктирная кривая — энергетическая кривая каталитической реакции. E_A и E'_A — энергии активации без катализатора и с катализатором, соответственно. Тепловой эффект каталитической реакции — такой же, как и в отсутствие катализатора.

точное соединение, которое затем реагирует с другим исходным веществом, давая конечные продукты реакции и высвобождая катализатор.

Промежуточные соединения очень нестойки, с малым периодом жизни, существуют только в процессе катализа. Их свойства резко отличаются от свойств аналогичных соединений, образующих объемную фазу. Схематично реакцию между исходными веществами A и B с участием катализатора K можно представить следующим образом:



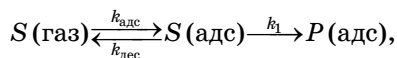
где C и D — продукты реакции.

В гетерогенных системах взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела твердой и жидкой или твердой и газообразной фаз.

При гетерогенном катализе реакция осуществляется в той или иной форме через образование поверхностных промежуточных соединений. Это означает, что активность катализатора зависит от таких свойств его поверхности, как величина, химический состав, строение, состояние.

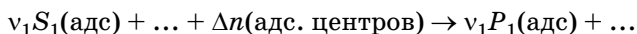
Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры.

Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



где $S(\text{газ})$ — взаимодействующий субстрат (реагент) в газовой фазе; $S(\text{адс})$ — связанный субстрат (реагент) в адсорбционном слое катализатора; $P(\text{адс})$ — продукты реакции в адсорбционном слое.

В общем случае уравнение химической реакции на поверхности можно записать следующим образом:



Согласно закону действующих масс для гетерогенной реакции, скорость реакции w_p пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами и свободными центрами:

$$w_p = k_{p1} \theta_{S_1}^{\nu_1} \dots \theta_0^{\Delta n}, \quad (5.29)$$

где степени заполнения θ при условии адсорбционного равновесия определяются по уравнению Ленгмюра:

$$\begin{aligned} \theta_{S_1} &= \frac{b_{S_1} p_{S_1}}{1 + \sum_k b_{S_k} p_{S_k} + \sum_k b_{P_k} p_{P_k}}; \\ \theta_0 &= \frac{1}{1 + \sum_k b_{S_k} p_{S_k} + \sum_k b_{P_k} p_{P_k}}. \end{aligned}$$

Здесь b — адсорбционные коэффициенты; p — парциальные давления. Таким образом, скорость гетерогенной каталитической реакции определяется давлениями не только реагентов, но и продуктов реакции.

Если наиболее медленной стадией является сама реакция на поверхности, для составления кинетического уравнения следует решить дифференциальное уравнение общего вида:

$$w_p = \frac{\partial^2 x}{\partial \tau \partial S} = f(k_s, b_i, p_i), \quad (5.30)$$

где w_p — скорость реакции, выраженная количеством молей прореагированного вещества за время τ на поверхности; k_s — константа скорости поверхностной реакции; b_i — адсорбционные коэффициенты вещества; p_i — парциальное давление реагирующего вещества в различных местах реакционной зоны.

Для мономолекулярных реакций в потоке при постоянном давлении уравнение (5.30) имеет вид

$$\bar{v} \cdot \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \cdot \bar{v} \cdot y, \quad (5.31)$$

где \bar{v} — скорость подачи исходного вещества в молях на единицу времени, отнесенная к единице объема катализатора; y — степень превращения; α — постоянная, прямо пропорциональная общей площади поверхности катализатора и константе скорости поверхностной реакции; β — постоянная, характеризующая адсорбционные коэффициенты вещества.

Коэффициенты α и β являются кинетическими характеристиками реакции. Уравнение (5.31) можно представить графически (рис. 5.3).

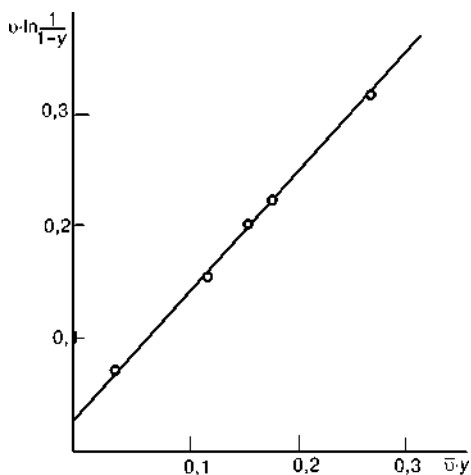


Рис. 5.3

Зависимость $\bar{v} \cdot \ln \frac{1}{1-y}$ от $\bar{v} \cdot y$
для реакции каталитической
дегидратации этилового спирта

Откладывая на оси абсцисс $\bar{v} \cdot y$, а на оси ординат $\bar{v} \cdot \ln \frac{1}{1-y}$, получим прямую линию. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяет значение β , а отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой при значении $y = 0$, — величину α .

Кинетика гетерогенного катализа. Механизм гетерогенно-каталитического процесса складывается из массообменных и химических стадий.

В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
- 2) адсорбция вещества;
- 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;

- 4) десорбция продуктов с поверхности;
- 5) диффузия продуктов реакции от поверхности в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий. Из рассмотрения процессов, протекающих на поверхности раздела твердой и жидкой (газообразной) фаз, видно, что скорость всего процесса будет определяться скоростью диффузии или: а) с поверхности твердой фазы в раствор тех продуктов, которые получаются в результате взаимодействия жидкой (газообразной) и твердой фаз, или же б) к поверхности твердой фазы реагирующих компонентов, так как эта диффузия обычно протекает очень медленно.

Скорость диффузии ($w_{\text{диф}}$) всякого процесса определяется следующим уравнением:

$$w_{\text{диф}} = \frac{dx}{d\tau} = -D \cdot \frac{S}{\delta V} (a - x)$$

или после интегрирования

$$D = \frac{\delta V}{\tau S} \ln \frac{a}{a - x}, \quad (5.32)$$

где x — количество компонента, прореагировавшее за время τ , с (мин, ч) от начала реакции, кмоль/м³ (моль/л); D — коэффициент диффузии, м²/с (см²/мин); S — площадь поверхности раздела фаз, м² (см²); δ — толщина насыщенного слоя на поверхности раздела фаз, через который происходит диффузия, м (см); a — концентрация реагирующего компонента в объеме жидкости (газа), кмоль/м³ (моль/л); V — объем жидкой (газообразной) фазы, м³ (мл).

Толщина слоя (δ), через который протекает диффузия для каждого конкретного процесса при данных условиях, постоянна. Отсюда кинетическое уравнение (5.32), отнесенное к единице площади (S) и объема (V), примет вид уравнения для мономолекулярного процесса:

$$\frac{D}{\delta} = k_p = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}.$$

В случае диффузии газов к поверхности твердого катализатора через ламинарную пленку газа уравнение (5.32) приводится к следующему виду:

$$m_A = -DS\tau \cdot \frac{da}{dl},$$

где m_A — количество, кмоль, компонента A , переносимое к поверхности катализатора в 1 м³ контактного объема; S — наружная поверхность катализатора в этом объеме, м²; τ — время, ч; da — изменение концентрации реагирующих компонентов в турбулентной части газового потока (a_1) и у поверхности катализатора (a_2): $\Delta a = (a_1 - a_2)$, кмоль/м³; l — расстояние от поверхности катализатора, м; D — коэффициент диффузии, м²/ч, который может быть вычислен по уравнению

$$D = \frac{1,55 \cdot 10^{-3} T \sqrt{\frac{T}{M_A + M_B}}}{P(\sqrt[3]{v_A} + \sqrt[3]{v_B})^2},$$

где T — абсолютная температура, К; P — общее давление газа, атм; v_A и v_B — молекулярные объемы газов; M_A и M_B — молярные массы газов.

Расчет процесса катализа. Расчеты каталитических процессов основаны на общих уравнениях кинетики.

Кинетические уравнения для различных видов химических реакций применимы для расчета каталитических процессов с учетом их особенностей.

При известной удельной поверхности катализатора s_0 (м²/м³) кинетическое уравнение для проточной реакции вытеснения имеет вид

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kV_{\text{кат}}s_0\Delta C,$$

где u — скорость каталитического процесса, кг/с (кмоль/с); G — количество удаляемого компонента, кг (кмоль); τ — время, с (ч); k — общая константа скорости процесса; $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора; ΔC — движущая сила процесса.

Общее кинетическое уравнение каталитического взаимодействия газовых реагентов на твердом катализаторе с учетом влияния основных параметров технологического режима можно записать так

$$u = k_0 P^n e^{-\frac{E}{RT}} V_{\text{кат}} \Delta p \beta,$$

где P — рабочее давление, отнесенное к нормальному атмосферному, т. е. безразмерное давление; Δp — движущая сила процесса, выраженная через парциальные давления реагентов (при $p = 0,1$ МПа); β — коэффициент пересчета к нормальной температуре; n — общий порядок реакции.

Каталитический процесс очистки газов характеризуют технологические параметры: расход газа $L_{\text{расх}}$, м³/с, температура процесса обезвреживания $T_{\text{к}}$, концентрация токсичных примесей в поступающем C_0 и прошедшем через каталитический процесс C , моль/м³, газе.

Размер слоя катализатора без учета потерь (толщина слоя δ , м) определяют по уравнению:

$$\delta = \frac{L_{\text{расх}}(C_0 - C)}{S_{\text{сл}}\rho_{\text{нас}}s_0w_{\text{хим}}}, \quad (5.33)$$

где $S_{\text{сл}}$ — площадь (фиктивная) слоя катализатора, м²; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность катализатора (для гранулированных катализаторов), кг/м³; s_0 — удельная поверхность катализатора, м²/кг; $w_{\text{хим}}$ — скорость гетерогенной каталитической реакции, моль/(м²·с).

Скорость массопередачи компонента, который находится в реакционной смеси, определяется уравнением

$$G = \beta \rightleftharpoons S \rightleftharpoons \Delta C, \quad (5.34)$$

где G — количество удаляемого компонента, кг/с, кг/ч (моль/с, кмоль/ч); β — коэффициент массоотдачи, м/с (м/ч); ΔC — средняя разность концентраций удаляемого компонента в газовом потоке C_n и у поверхности частиц катализатора в начале и в конце слоя катализатора C_k , кг/м³ (моль/м³, кмоль/м³):

$$\Delta C = \frac{C_n - C_k}{\ln(C_n/C_k)}. \quad (5.35)$$

Необходимый объем катализатора:

$$V_{\text{кат}} = S/s_0,$$

где $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора, м³; S — наружная поверхность частиц катализатора, м²; s_0 — наружная поверхность частиц в единице объема катализатора (удельная поверхность), м²/м³.

С учетом (5.34) и (5.35) после преобразований получим

$$V_{\text{кат}} = \frac{G \cdot \ln(C_n/C_k)}{\beta(C_n - C_k)s_0}.$$

Гидравлическое сопротивление взвешенного слоя катализатора Δp определяется из условий существования взвешенного слоя, т. е. равенства сил трения газа о частицы и силы тяжести частиц; условием равновесия для взвешенного слоя высотой H служит выражение

$$\Delta p = \rho_t(1 - \bar{\varepsilon})gH,$$

где $\bar{\varepsilon}$ — средняя порозность взвешенного слоя (в рабочем состоянии).

Для расчетов с достаточной точностью можно принять

$$\Delta p = \rho_{\text{нас}}gH_0,$$

где $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность взвешенных частиц катализатора, кг/м³.

Основными гидродинамическими характеристиками взвешенного слоя катализатора служат величины, определяющие пределы существования взвешенного слоя — критические скорости взвешивания и уноса частиц катализатора, а также гидравлическое сопротивление слоя Δp .

Скорость начала взвешивания $v_{\text{взв}}$ можно определить по формуле

$$\text{Re}_{\text{взв}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}},$$

где

$$\text{Re}_{\text{взв}} = \frac{v_{\text{взв}} d_{\text{кат}} \rho_{\Gamma}}{\mu}$$

и

$$\text{Ar} = \frac{d_{\text{кат}}^3 g \rho_{\Gamma}^2}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_t - \rho_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}}.$$

Здесь $d_{\text{кат}}$ — размер зерна катализатора, м; μ — динамический коэффициент вязкости газа, Па·с; ρ_t , ρ_{Γ} — плотности твердых частиц катализатора и газовой смеси, кг/м³; g — ускорение силы тяжести, м/с².

Истинная скорость начала взвешивания

$$v_{\text{ист}} = v_{\text{взв}}/\varepsilon,$$

где ε — порозность кипящего слоя.

Скорость газа, отвечающую уносу частиц $v_{\text{ун}}$, можно определить из соотношения

$$\text{Re}_{\text{ун}} = \frac{\text{Ar}_{\text{min}}}{18 + 0,6\sqrt{\text{Ar}_{\text{min}}}},$$

в котором Ar_{min} определяется для наиболее мелких частиц твердого материала с d_{min} .

Мерой предела существования взвешенного слоя служит соотношение:

$$\frac{v_{\text{ун}}}{v_{\text{взв}}} = \frac{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}}{18 + 0,6\sqrt{\text{Ar}}}.$$

При малых значениях Ar (мелкие частицы) $v_{\text{ун}}/v_{\text{взв}} \rightarrow 80$, для больших значений Ar (крупные частицы) $v_{\text{ун}}/v_{\text{взв}} \rightarrow 8$. Для частиц с $d_{\text{кат}} = 0,2 \dots 4$ мм, наиболее часто употребляемых в каталитических реакторах, $v_{\text{ун}} = (10 \dots 15)v_{\text{взв}}$.

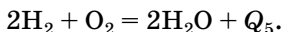
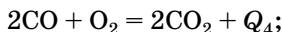
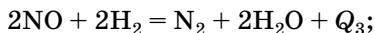
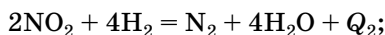
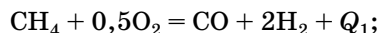
Для реакторов с фильтрующим слоем катализатора, работающих в адиабатическом режиме, в случае отсутствия теплообменных устройств конечную температуру реакционной смеси $t_{\text{кон}}$ можно определить по заданной начальной температуре $t_{\text{нач}}$:

$$t_{\text{кон}} = t_{\text{нач}} \pm q_p C_{\text{пр}} / \bar{c}_{\text{р.с}}, \quad (5.36)$$

где q_p — тепловой эффект реакции, Дж на моль продукта; $C_{\text{пр}}$ — безразмерная концентрация продукта в реакционной смеси; $\bar{c}_{\text{р.с}}$ — средняя теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль·град).

Каталитическая очистка газов заключается в обезвреживании газовых выбросов путем химического превращения вредных веществ, содержащихся в газе, в безвредные в присутствии катализатора. Для каталитической очистки газовый поток пропускают через слой катализатора. Катализаторы обладают специфичностью действия, поэтому обезвреживанию подвергают только те компоненты, для которых они предназначены.

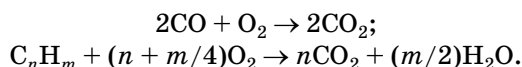
Примером широко используемого процесса каталитического обезвреживания газовых выбросов является очистка выбросных газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты. В реакторе каталитической очистки происходит обезвреживание газов по реакциям:



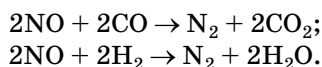
Все эти реакции идут с выделением тепла, поэтому температура газа повышается до температуры $690 \dots 730^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания кислорода в поступающих на очистку выбросных газах. С целью поддержания тем-

пературы выходящих из реактора каталитической очистки газов постоянной в него подают дополнительно либо воздух, либо природный газ. Выходящий из реактора очищенный газ содержит не более 0,005% (об.) оксидов азота и не более 0,1% (об.) оксида углерода.

По характеру осуществляемой в нейтрализаторах реакции катализаторы подразделяются на окислительные (называемые также дожигателями), восстановительные и трехкомпонентные, или функциональные. В окислительных нейтрализаторах происходит окисление продуктов неполного сгорания — оксида углерода и углеводородов:



В восстановительных нейтрализаторах для глубокого восстановления оксидов азота необходимо, чтобы газ, поступающий в реактор, был слабо восстановленным или близким к нейтральному. В этом случае реакции восстановления оксидов азота в нейтрализаторе будут протекать достаточно полно:



При большом содержании кислорода в обезвреживаемых газах оксид углерода и водород реагируют в основном с кислородом и эффекта очистки выбросных газов по оксидам азота не достигается.

Принцип действия трехкомпонентных нейтрализаторов основан на одновременной и достаточно эффективной очистке (до 80%) выхлопных газов бензиновых двигателей.

Каталитический процесс позволяет очистить отходящие газы до ПДК воздуха при минимальных энергетических затратах.

Скорость каталитической реакции зависит от природы компонентов в обезвреживаемом газе и катализатора, температуры процесса, а также от концентрации (парциального давления) токсичной примеси. Большинство каталитических реакций имеет дробный порядок.

В таблице 5.2 приведены характеристики некоторых катализаторов окисления углеводородов, которые различаются по скорости реакции на несколько порядков.

Наряду со скоростью каталитической реакции для оценки катализаторов применяют величину их производительности. Производительность ка-

Таблица 5.2

**Характеристика катализаторов окисления углеводородов
(температура окисления 300°C)**

Состав катализатора	Удельная поверхность s_0 , м ² /кг	Скорость окисления метана $w_{\text{хим}}$, моль/(м ² ·с)
CrO ₃	28·10 ⁻³	0,08
MnO ₂	20·10 ⁻³	0,2
Fe ₂ O ₃	16,2·10 ⁻³	0,06
Co ₃ O ₄	7,7·10 ⁻³	0,5

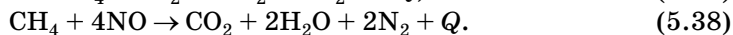
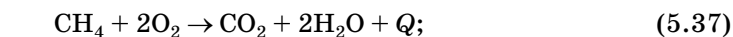
тализатора определяет количество, кг, обезвреживаемого токсичного вещества в результате каталитической реакции за час, приходящееся на 1 м³ катализатора. Производительность современных катализаторов составляет 100...300 кг/(м³·ч).

Каталитическая очистка отходящих нитрозных газов. Отходящие газы производства азотной кислоты содержат после абсорбции от 0,05 до 0,2% (об.) оксидов азота, которые по санитарным требованиям без дополнительной очистки запрещено выбрасывать в атмосферу.

Одним из направлений снижения концентрации оксидов азота в отходящих газах является каталитическое восстановление их горючими газами: водородом, природным газом, оксидом углерода, аммиаком. Условия проведения процесса и тип используемого катализатора определяются видом применяемого газа-восстановителя.

Рассмотрим каталитическое окисление нитрозных газов с использованием природного газа.

В отличие от других способов очистки в данном случае оксиды азота не улавливаются, а разрушаются, восстанавливаясь до элементарного азота. Процесс очистки хвостовых нитрозных газов можно описать двумя основными суммарными реакциями:



В качестве катализаторов наиболее широкое распространение получили металлы платиновой группы и некоторые оксиды, включая природные минералы, представляющие собой сложную комбинацию различных оксидов. Наиболее подходящим катализатором является таблетированный оксид алюминия, содержащий 2% (масс.) палладия (катализатор АПК-2). Полной очистки отходящих газов от оксидов азота возможно достичь при объемной скорости 8000...16 000 ч⁻¹, соотношения метана к кислороду 0,65...0,7 и температуре процесса $t = 750^\circ\text{C}$. Температура инициирования на данном катализаторе при применении природного газа составляет $t = 400^\circ\text{C}$.

Для достижения остаточной концентрации оксидов азота 0,002...0,008% (об.) в процессе восстановления поддерживают 10%-ный избыток природного газа. В качестве второго слоя в каталитической системе используют оксид алюминия, что позволяет снизить расход палладия. Срок службы катализатора АПК-2 составляет 3 года; потери палладия — 2...5% в год. В течение этого времени содержание оксидов азота в очищенном газе повышается от 0,002...0,003 до 0,008...0,01% NO_x при начальном содержании их в очищаемом газе порядка 0,1%.

В адиабатических условиях в реакторе с неподвижным слоем катализатора процесс может быть описан системой уравнений:

$$V \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = -2SW_1; \quad (5.39)$$

$$V \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -4SW_2; \quad (5.40)$$

$$V \frac{dC_{\text{CH}_4}}{dl} = -S(W_1 + W_2); \quad (5.41)$$

$$V \frac{dT}{dl} = \frac{S}{c_p} (W_1 \cdot \Delta H_1 + W_2 \cdot \Delta H_2), \quad (5.42)$$

где V — объемный расход газа; C — концентрация соответствующего компонента; S — площадь проходного сечения зоны реакции; W — скорость соответствующей химической реакции; c_p — теплоемкость газовой смеси; ΔH — тепловой эффект химической реакции; l — высота слоя контактной массы.

Уравнения (5.39)–(5.41) — это уравнения материального баланса по соответствующим компонентам для модели идеального вытеснения, а (5.42) — уравнение теплового баланса.

Скорость реакций (5.37) и (5.38) выражают в виде зависимостей:

$$W = k_{p1} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.1}}}{RT}\right) \cdot C_{\text{CH}_4}^i C_{\text{O}_2}^m;$$

$$W = k_{p2} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.2}}}{RT}\right) \cdot C_{\text{CH}_4}^n C_{\text{NO}}^j,$$

где $k_{p1} = 2,47 \cdot 10^5$; $k_{p2} = 1,63 \cdot 10^9$; $E_{\text{акт.1}} = 11,8$ кДж/моль; $E_{\text{акт.2}} = 78,88$ кДж/моль; $\Delta H_1 = 800$ кДж; $\Delta H_2 = 956$ кДж; $c_p = 31,2$ кДж/(моль·К); $i = 1,3$; $m = 1,0$; $n = 1,0$; $j = 1,0$.

Тогда уравнения математической модели процесса можно записать следующим образом:

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dl} = -\frac{2S}{V} \cdot k_{p1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.1}}}{RT}\right) \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,3} C_{\text{O}_2};$$

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dl} = -\frac{4S}{V} \cdot k_{p2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.2}}}{RT}\right) \cdot C_{\text{CH}_4} C_{\text{NO}};$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dl} = -\frac{S}{V} \cdot \left[k_{p1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.1}}}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{1,3} C_{\text{O}_2} + k_{p2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.2}}}{RT}\right) C_{\text{CH}_4} C_{\text{NO}} \right];$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{S}{VC_p} \cdot \left[\Delta H_1 \cdot k_{p1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.1}}}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{1,3} C_{\text{O}_2} + \Delta H_2 \cdot k_{p2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.2}}}{RT}\right) C_{\text{CH}_4} C_{\text{NO}} \right].$$

Для решения системы дифференциальных уравнений используется метод Рунге — Кутта 4-го порядка.

5.4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Производственные сточные воды от технологических процессов многих отраслей промышленности содержат щелочи и кислоты, а также соли тяжелых металлов.

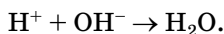
Химическая очистка может применяться как самостоятельный метод перед подачей производственных сточных вод в систему оборотного водоснабжения, а также перед спуском их в водоем или в городскую канализационную сеть. Применение химической очистки в ряде случаев целесообразно

(в качестве предварительной) перед биологической или физико-химической очисткой. Химическая обработка находит применение также и как метод глубокой очистки производственных сточных вод с целью их дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов. При локальной очистке производственных сточных вод в большинстве случаев предпочтение отдается химическим методам.

Основными методами химической очистки производственных сточных вод являются нейтрализация и окисление.

5.4.1. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД

Нейтрализация — это реакция между ионами водорода и гидроксила, приводящая к образованию недиссоциированных молекул воды. В общем виде реакция нейтрализации выражается уравнением



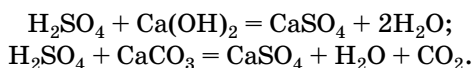
При этом величина pH (обратный логарифм концентрации ионов водорода H^+) полученного раствора равна 7, т. е. наблюдается нейтральная реакция, в то время как до нейтрализации она могла быть кислой ($\text{pH} < 7$) или щелочной ($\text{pH} > 7$).

Кислые и щелочные сточные воды перед сбросом их в промышленную канализацию или водоемы должны быть нейтрализованы до достижения величины pH, равной 6,5...8,5.

Наиболее часто сточные воды загрязнены минеральными кислотами: серной H_2SO_4 , азотной HNO_3 , соляной HCl , а также их смесями.

В практике химической очистки применяются следующие способы нейтрализации: а) взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод; б) нейтрализация реагентами (растворы кислот, негашеная известь CaO , гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.); в) фильтрование через нейтрализующие материалы (известь, известняк, доломит, магнезит, мел).

При нейтрализации сточных вод наиболее часто приходится иметь дело со сточными водами, содержащими серную кислоту; в этом случае реакция нейтрализации в зависимости от применяемого реагента протекает по уравнениям:



Образующийся в результате нейтрализации сульфат кальция (гипс) кристаллизуется из разбавленных растворов в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гипса в интервале температур от 0 до 40°C колеблется от 1,76 до 2,11 г/л. При более высокой концентрации сульфат кальция выпадает в осадок.

В промышленных сточных водах наряду с кислотами содержатся растворенные соли цветных и тяжелых металлов. Поэтому при нейтрализации кислот щелочь расходуется и на осаждение гидроокисей, основных солей и карбонатов соответствующих металлов.

Нейтрализация кислот может производиться любыми щелочами или солями, образованными сильными основаниями и слабой кислотой: едким натром, едким кали, известью, известняком, доломитом, мрамором, мелом, магнезитом, содой, отходами щелочей. Наиболее дешевым, распространенным и доступным реагентом является гидроксид кальция (гашеная известь).

На основании уравнений нейтрализации можно подсчитать теоретически необходимое по реакции количество щелочей для нейтрализации той или иной кислоты. Теоретический расход щелочного реагента на нейтрализацию кислоты и осаждение гидроксида металла определяется по формуле

$$X = \frac{CM_{\text{щ}}}{K},$$

где C — концентрация кислоты или ионов металла; $M_{\text{щ}}$ — относительная молекулярная масса применяемой щелочи; K — эквивалентная масса кислоты или иона металла.

Если для расчета взаимной нейтрализации известны величины pH, то пересчет концентрации производится по формулам:

- для кислых стоков

$$\text{pH} = -\lg \frac{X}{\Theta}, \quad (5.43)$$

где X — концентрация кислоты, г/л; Θ — ее эквивалентная масса;

- для щелочных стоков

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{X_1}{\Theta_1}, \quad (5.44)$$

где X_1 — концентрация щелочи, г/л; Θ_1 — ее эквивалентная масса.

Количество реагентов G , кг, для нейтрализации сточных вод определяется по формуле

$$G = k \cdot \frac{100}{B} \cdot Q_w a A,$$

где k — коэффициент запаса расхода реагента по сравнению с теоретическим, равный для известкового молока 1,1; для известкового теста и сухой извести 1,5; B — количество активной части в товарном продукте, %; Q_w — количество сточных вод, подлежащих нейтрализации, м³; a — расход реагента на нейтрализацию, кг/кг; A — концентрация кислоты или щелочи в сточной воде, кг/м³.

При нейтрализации кислых стоков, содержащих соли тяжелых металлов, количество реагента

$$G = k \left(aA + \sum_{i=1}^n b_i C_i \right) \frac{100}{B} \cdot Q_w, \quad (5.45)$$

где C_i — концентрация металлов в сточных водах, кг/м³; b_i — количество реагента, требуемое для перевода металлов из растворенного состояния в осадок, кг/кг.

Для нейтрализации солянокислых и азотнокислых сточных вод, а также серноокислотных, содержащих не более 5 г/л H₂SO₄ и не содержащих солей тяжелых металлов, могут применяться непрерывно действующие фильтры,

загруженные кусковым мелом, известняком, магнезитом, мрамором, доломитом и другими химическими веществами.

Если нейтрализуемая сточная вода содержит катионы металлов, то доза нейтрализующего реагента рассчитывается как на свободную кислоту, так и на концентрацию металлов. При достижении оптимального значения величины $pH = 6,5 \dots 8,5$ основное количество металлов выделяется в осадок в виде соответствующих гидроксидов.

Расчет удельного количества образующегося сухого вещества осадка M_{oc} , кг/м³, которое образуется при нейтрализации 1 м³ сточной воды, содержащей свободную серную кислоту и соли тяжелых металлов, определяется по формуле

$$M_{oc} = \frac{100 - B}{B} (A_1 + A_2) + A_3 + (E_1 - E_2 - 2), \quad (5.46)$$

где B — содержание активной СаО в используемой извести, %; A_1, A_2 — количество активной СаО, необходимой для осаждения металлов и для нейтрализации свободной серной кислоты, кг/м³; A_3 — количество образующихся гидроксидов металлов, кг/м³; E_1, E_2 — количество сульфата кальция, образующегося при осаждении металлов и при нейтрализации свободной серной кислоты, кг/м³.

Если значение третьего члена в формуле (5.46) отрицательно, то он не учитывается.

Объем образующегося осадка V_{oc} , %, образующегося при нейтрализации 1 м³ сточной воды, рассчитывается по формуле

$$V_{oc} = \frac{100 M_{oc}}{(100 - W_{oc}) 100}, \quad (5.47)$$

где W_{oc} — влажность осадка, %.

Влажность осадка всегда должна быть меньше или равной 100% минус количество сухого вещества. Если, например, количество сухого вещества $M = 31,1$ кг/м³, то влажность осадка не может быть более 96,9%, а всегда равна или меньше этой величины.

Общее массовое количество влажного осадка, т, определяется по формуле

$$G_{oc} = \frac{M_{oc} Q_w}{1000}. \quad (5.48)$$

Ориентировочное количество осадка, образующегося в зависимости от концентрации кислоты и ионов тяжелых металлов в нейтрализуемой воде и выделяющегося в накопителях, предназначенных для складирования его, может быть принято по следующим данным:

Концентрация кислоты и ионов тяжелых металлов, кг/м ³	5	10	15	20	30	40	50
Количество осадков, м ³ , накапливаемых за 1 год, от каждого 1 м ³ /сут нейтрализованной воды	33	51	65	76	93	108	118

5.4.2. ОКИСЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД

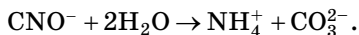
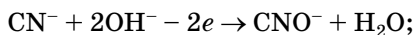
Окислительный метод очистки применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, комплексные цианиды меди и цинка) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод, а также очищать другими методами (сероводород, сульфиды).

Окисление — это реакция соединения какого-либо вещества с кислородом, а в более широком смысле — любая химическая реакция, сущность которой состоит в отнятии электронов от атомов или ионов. При обезвреживании сточных вод используют окислители: хлор, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, хлорную известь, диоксид хлора, озон, технический кислород и кислород воздуха.

При проведении биологической очистки обеззараживание сточных вод может производиться несколькими способами: хлорированием, озонированием, бактерицидным облучением, ультразвуковой обработкой, электролизом, обработкой воды коагулянтами или флокулянтами.

Обезвреживание сточных вод хлором или его соединениями — один из самых распространенных способов их очистки от ядовитых цианидов, а также таких органических и неорганических соединений, как сероводород, гидросульфиды, сульфиды, метилмеркаптан и др., которое осуществляется с использованием жидкого хлора или гипохлорита натрия (NaClO), получаемого методом электролиза из поваренной соли.

Окисление ядовитых цианидов CN^- осуществляется путем перевода их в нетоксичный цианат CNO^- , который затем гидролизуется с образованием ионов аммония и карбонат-ионов:



Возможен перевод токсичных соединений в нетоксичный комплекс или осадок (в виде нерастворимых цианидов) с последующим удалением его из сточных вод отстаиванием или фильтрованием.

Расчетные дозы активного хлора (мг/л):

- для отстаиваемой сточной воды — 10;
- для частично очищенной биологическим путем сточной воды — 5;
- для полностью очищенной биологическим путем сточной воды — 3.

Расход активного хлора (кг/ч), необходимого для обеззараживания сточных вод, можно определить по формуле

$$G = \frac{aQ}{1000}, \quad (5.49)$$

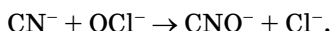
где a — доза активного хлора, г/м^3 , $a = 3$; Q — расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Нормальная работа хлоратора обеспечивается при подаче к нему воды из расчета $q_0 = 0,7$ воды на 1 кг хлора.

Теоретическое количество активного хлора $x_{\text{т}}$, необходимого для окисления цианидов, можно определить по уравнению

$$x_{\text{т}} = n \cdot C, \quad (5.50)$$

где n — теоретически необходимое количество активного хлора для окисления растворимого цианид-иона до цианат-иона по формуле



Активный хлор определяют по количеству грамм-атомов йода, выделенных данным реагентом из йодистого калия в кислой среде.

При окислении простых цианидов и комплексных цианидов цинка $n = 2,73$, а при окислении комплексных цианидов меди $n = 2,96$ и $n = 3,18$.

Расход хлорной извести, необходимой для окисления цианидсодержащих сточных вод, определяется по формуле:

$$x = k_3 \cdot \frac{x_{\text{т}} Q_w}{a \cdot 10}, \quad (5.51)$$

где $k_3 = 1,2 \dots 1,3$ — коэффициент запаса реагента; a — содержание активного хлора в реагенте (в товарной хлорной извести 30...35%).

Одним из приемов предупреждения эвтрофирования водных объектов является удаление из очищенных сточных вод фосфора. В процессе обычной биологической очистки соединения фосфора удаляются не полностью. Благодаря бактериальному воздействию полифосфаты превращаются в ортофосфаты.

Для удаления из сточных вод соединений фосфора применяют реагентную обработку, в процессе которой снижение содержания ортофосфатов происходит в результате химического взаимодействия вводимого реагента с ионами PO_4^{3-} с образованием нерастворимых соединений, выпадающих в осадок, и в результате сорбции, соединений фосфора хлопьями гидроксидов металлов.

В качестве реагентов могут быть использованы минеральные коагулянты, применяемые в практике водоподготовки: сернокислое железо Fe^{3+} , сернокислый алюминий, железный купорос.

Практически для удаления из сточных вод соединений фосфора применяется биолого-химическая очистка.

Т а б л и ц а 5.3

Значения коэффициента K по уравнению (5.52)

Эффективность удаления общего фосфора, %	Величина K при применении		
	сернокислого железа II	сернокислого железа III	сернокислого алюминия
60	0,33	0,15	0,35
65	0,5	0,25	0,4
70	0,66	0,33	0,5
75	1	0,5	0,65
80	1,34	0,66	0,74
85	1,67	1	0,9

Доза реагента C_p при его введении в сточные воды на ступени биологической очистки определяется по формуле

$$C_p = KC_{\text{оф}}, \quad (5.52)$$

где K — коэффициент увеличения стехиометрического соотношения, вычисленный с учетом определения по стандартным методикам содержания общего фосфора (по PO_4^{3-}) и металлов реагента (по оксиду металла Me_2O_3), принимается по таблице 5.3; $C_{\text{оф}}$ — концентрация общего фосфора в поступающей воде, мг/л. При отсутствии данных о концентрации в поступающей воде общего фосфора, ориентировочно может быть принято $C_{\text{оф}} = (2 \dots 3)C_{\text{PO}_4^{3-}}$, где $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ — концентрация фосфатов в поступающей воде, мг/л PO_4^{3-} .

Учитывая возможное угнетение микроорганизмов активного ила при введении реагентов в иловую смесь, не рекомендуется принимать дозы сернокислого железа (II) более 25 мг/л по Fe_2O_3 ; сернокислого железа (III) более 15 мг/л по Fe_2O_3 ; сернокислого алюминия более 18 мг/л по Al_2O_3 .

Введение реагента на ступени биологической очистки позволяет снизить содержание в воде общего фосфора до 85%, растворимых фосфатов до 95%.

5.4.3. РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Под кондиционированием осадков обычно понимают такой вид обработки, при котором осадок изменяет структуру и формы связи воды, благодаря чему он лучше обезвоживается.

В качестве метода кондиционирования осадков наибольшее распространение получила реагентная обработка.

Для реагентной обработки обычно применяют коагулянты и флокулянты минерального и органического происхождения. Из минеральных коагулянтов чаще всего применяют соли железа, алюминия и др. Используют также сочетание коагулянтов и реагентов, например хлорного железа с известью.

Для обработки некоторых видов осадков применяют только одну известь. Так, для кондиционирования осадков сточных вод предприятий, обрабатывающих цветные металлы, доза извести составляет 2%.

ГЛАВА 6 БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Сущность биохимического метода очистки газовых выбросов и жидкостных сбросов состоит в деструкции, окислении и ассимиляции микроорганизмами примесей. Разложение веществ происходит под воздействием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами под влиянием отдельных соединений или группы веществ, присутствующих в очищаемых средах.

Особенностью этого метода является использование естественных биологических процессов без применения чуждых экологической системе материалов и реагентов.

Биологическая очистка газов находит применение для обезвреживания органических растворителей, содержащихся в удаляемом вентиляционном воздухе производства пластических масс; процесса нанесения лакокрасочных покрытий; для очистки отходящих газов химической и нефтяной промышленности; для борьбы с неприятными запахами органических веществ.

В результате жизнедеятельности микроорганизмов происходит разложение вредных веществ, содержащихся в воздухе, и превращение их в менее опасные вещества. Например, при разложении углеводов выделяется диоксид углерода CO_2 , серосодержащих веществ — сера S. При биологической очистке неорганические соединения, содержащиеся в газах (H_2S , NO_2 , SO_2), окисляются до кислот с дальнейшей нейтрализацией щелочными веществами. Скорость протекания биохимических реакций зависит от состава очищаемого воздуха, концентрации в нем аэрозольных частиц, а также от вида, количества и активности микроорганизмов.

Биологическое окисление — широко применяемый на практике метод очистки сточных вод, позволяющий очистить их от многих органических примесей. Процесс этот, по своей сущности, природный, и его характер одинаков для процессов, протекающих в водоеме или очистном сооружении.

Биологическое окисление осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, простей-

ших и ряд более высокоорганизованных организмов-водорослей, грибов и т. д., связанных между собой в единый комплекс сложными взаимоотношениями (метабиоза, симбиоза и антагонизма).

Микроорганизмы для своего роста и развития должны получать все необходимые элементы: основные органогены — С, Н, О, N, зольные элементы и микроэлементы. По отношению к источнику углерода все микроорганизмы делятся на гетеротрофы, автотрофы и промежуточные гетеротрофы.

Гетеротрофы усваивают углерод из готовых органических соединений, автотрофы ассимилируют CO_2 из воздуха и карбонатов, а промежуточные гетеротрофы обладают способностью использовать оба механизма усвоения углерода.

Биологическая очистка не обеспечивает полного уничтожения в сточных водах всех болезнетворных бактерий. Поэтому после нее воду дезинфицируют жидким хлором или хлорной известью, озонированием, ультрафиолетовым излучением, электролизом или ультразвуком.

6.1. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

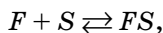
Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют ферментами, или энзимами.

Весь цикл взаимоотношений клетки с окружающей средой в процессе изъятия из нее и трансформации питательных веществ определяется и регулируется соответствующими ферментами.

Вещество проникает в клетку вследствие диффузии через клеточную оболочку — мембрану. Перенос вещества осуществляется с участием ферментов. Ферменты мембраны участвуют также в глубокой деструкции сложных органических веществ.

Общее содержание ферментов в клетке достигает 40...60% от общего содержания в ней белка.

С каждой молекулой фермента реагирует одна молекула субстрата, причем реакция носит обратимый характер:



где F — фермент (энзим); S — субстрат; FS — субстрат-ферментный комплекс.

В результате дальнейшей трансформации комплекса FS образуется продукт реакции P и незатронутый реакцией фермент F , т. е.



Рассматривается простейшая по механизму ферментативная реакция с участием одного субстрата (органического вещества S), одного фермента F и с образованием одного продукта P , при этом предполагается, что реакция протекает в условиях стационарной кинетики в две стадии: образование, а затем распад фермент-субстратного комплекса FS . Условием стационарности является $S \gg F$.

Имеется реакция



суммарная скорость которой определяется концентрацией фермент-субстратного комплекса FS :

$$FS = \frac{F_0 S}{K_M + S}.$$

Здесь F_0 — начальная концентрация фермента; $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_{+1}}$ — константа Михаэлиса — Ментен.

Для анализа кинетических схем ферментативного катализа используют метод стационарных концентраций ($k_2 \gg k_{-1}$).

Скорость реакции, выражаемая по прибыли продукта P (или по убыли субстрата S) в соответствии со схемой (6.1), будет равна

$$w = \frac{dP}{d\tau} = -\frac{dFS}{d\tau} = k_2 FS,$$

или

$$w = \frac{k_2 F_0 S}{K_M + S}. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) — основное уравнение стационарной кинетики простейших ферментативных реакций — носит название уравнения Михаэлиса — Ментен.

Согласно уравнению (6.2), стационарная скорость простой ферментативной реакции линейно зависит от начальной концентрации фермента, но до тех пор, пока сохраняется условие $S \gg F_0$; зависимость скорости реакции от концентрации субстрата выражается гиперболической функцией. При малых скоростях субстрата, когда $S \ll K_M$, можно принять, что $K_M + S \approx K_M$, и

$$w = \frac{k_2 F_0 S}{K_M}.$$

Если $S \gg F_0$, то $K_M + S \approx S$, т. е. при увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению:

$$w_{\max} = k_2 F_0.$$

По отношению к концентрации субстрата скорость реакции в этой стадии выражается уравнением реакции нулевого порядка. С учетом величины w_{\max} уравнение (6.2) приобретает вид:

$$w = \frac{w_{\max} S}{K_M + S}. \quad (6.3)$$

При $w/V = 0,5$ имеем $K_M = S$. Константа Михаэлиса численно равна концентрации субстрата, при которой стационарная скорость реакции равна половине максимальной скорости. Константа Михаэлиса характеризует спе-

цифичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше, тем специфичнее). Типичные значения K_M — от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л.

Уравнение (6.3) можно записать в других координатах Лайнуивера — Берка, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_{\max}} + \frac{K_M}{w_{\max}} \cdot \frac{1}{S}$$

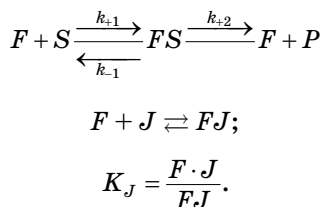
или

$$w = w_{\max} - K_M \cdot \frac{w}{S}.$$

Для определения параметров K_M и w_{\max} проводят серию измерений начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $\frac{1}{w_0} - \frac{1}{S_0}$, или $w_0 - \frac{w_0}{S_0}$.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием ингибиторов — веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Различают конкурентное, неконкурентное и смешанное ингибирование.

При конкурентном механизме ингибитор (J) конкурирует с субстратом за активные участки фермента. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



Величина K_J , которая представляет собой константу диссоциации комплекса фермента с ингибитором, является константой ингибирования.

Применение квазистационарного приближения к комплексу FS и квазиравновесного приближения к комплексу FJ с учетом уравнений материального баланса $F + FS + FJ = F_0$ и $J \approx J_0$ дает для скорости реакции уравнение типа (6.3):

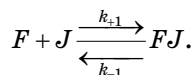
$$w = \frac{w_{\max} S}{K_{M\text{eff}} + S}, \quad (6.4)$$

где эффективная константа Михаэлиса связана с исходной концентрацией ингибитора:

$$K_{M\text{eff}} = \frac{k_{+2} + k_{-1}}{k_{+1}} \left(1 + \frac{J_0}{K_J} \right) = K_M \left(1 + \frac{J_0}{K_J} \right). \quad (6.5)$$

Таким образом, при конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса, а максимальная скорость ферментативной реакции остается неизменной.

Если в простейшей реакции по уравнению (6.1) присутствует обратимый конкурентный ингибитор J , то часть свободного фермента взаимодействует с ним по уравнению



Скорость реакции с обратимым ингибированием $w_{(i)}$ равна

$$w_{(i)} = \frac{w_{\max} S}{K_M + S + \frac{K_M}{K_i} \cdot J},$$

где

$$K_i = \frac{k_{-1}}{k_{+1}} = \frac{F(J)}{FJ}.$$

При неконкурентном механизме ингибитор обратимо связывает как фермент, так и промежуточный комплекс фермента с субстратом. При неконкурентном ингибировании максимальная скорость реакции уменьшается, а константа Михаэлиса остается неизменной.

Для скорости в присутствии неконкурентного ингибитора получено выражение

$$w_{(i)} = \frac{k_{+2}(F_0)(S)}{(K_M + S)(1 + J)K_i},$$

откуда следует, что максимальная скорость реакции есть функция концентрации ингибитора.

Смешанное ингибирование описывается более сложными кинетическими схемами. При смешанном ингибировании изменяются и константа Михаэлиса, и максимальная скорость ферментативной реакции.

6.2. АЭРОБНОЕ БИОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Биохимическая очистка сточных вод может протекать в аэробных (биохимическое окисление) и анаэробных (биологическое разложение) условиях.

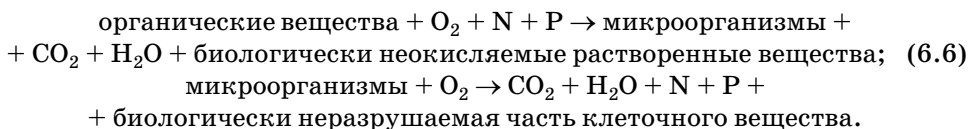
Наиболее полным является процесс аэробного окисления, так как его продукты — вещества, не способные к дальнейшему разложению в микробной клетке и не содержащие запаса энергии, которая могла бы быть высвобождена обычными химическими реакциями.

Аэробные методы очистки сточных вод целесообразно использовать при концентрациях растворенных органических загрязнений в диапазоне $\text{БПК}_{\text{полн}} = 1000 \dots 5000 \text{ мг/л}$.

Аэробная диссимиляция субстрата — углеводов, белков, жиров — носит характер многостадийного процесса, включающего первоначальное расщепление сложного углеродсодержащего вещества на более простые субъединицы, подвергающиеся, в свою очередь, дальнейшей трансформации. В условиях аэробного метаболизма около 90% потребляемого кислорода используется на дыхательный путь получения энергии клетками микроорганизмов.

Очистка в аэробных условиях происходит в присутствии растворенного в воде кислорода, представляя собой модификацию протекающего в природе естественного процесса самоочищения водоемов.

Механизм биологического окисления в аэробных условиях гетеротрофными бактериями может быть представлен следующей схемой:



Реакция (6.6) символизирует окисление исходных органических загрязнений сточных вод и образование новой биомассы. В очищенные сточных водах остаются биологически неокисляемые вещества, преимущественно в растворенном состоянии, так как коллоидные и нерастворенные вещества удаляются из сточной воды методом сорбции.

Для биоочистки сточных вод наиболее распространены процессы с использованием активного ила. Активный ил создается за счет взвешенных частиц и за счет коллоидных частиц с размножающимися на них микроорганизмами. Активный ил в аэрируемой жидкости значительно ускоряет процессы окисления и создает условия для процессов адсорбции органических веществ. Потребление микроорганизмами органических веществ в сточной воде происходит в три стадии:

- массопередачи органического вещества и кислорода из жидкости к поверхности клетки;
- диффузии вещества и кислорода через полупроницаемую мембрану клетки;
- метаболизм диффундированных продуктов, сопровождающийся приростом биомассы, выделением энергии, диоксида углерода и др.

Молекулярный кислород является одним из важнейших компонентов процесса метаболизма клетки, снабжающих микроорганизмы энергией и материалами для биосинтеза.

Поскольку в процессе окисления участвуют субстрат и кислород, то кинетическое уравнение процесса должно иметь вид ферментативной реакции с учетом влияния концентрации загрязнений сточной воды, кислорода, а также дозы ила:

$$w = \frac{w_{\max} C C_{\kappa}}{K_C C_{\kappa} + K C + C C_{\kappa}} \left(\frac{1}{1 + \phi a} \right),$$

где w_{\max} — удельная скорость окисления загрузки, мг/(г·ч); C — концентрация загрязнений, мг/л; C_{κ} — концентрация растворенного кислорода, мг/л; K_C и K — константы, характеризующие влияние концентрации соответственно загрязнений и кислорода; ϕ — коэффициент использования активного ила, мг/л; a — концентрация ила, г/л.

Процесс биологической очистки сточных вод условно разделяют на две стадии, протекающие одновременно, но с различной скоростью: адсорбция из сточных вод тонкодисперсной и растворенной примеси органических и неорганических веществ поверхностью тела микроорганизмов и разрушение

адсорбированных веществ внутри клетки микроорганизмов при протекающих в ней биохимических процессах окисления и восстановления. Обе стадии наблюдаются как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Соответственно и микроорганизмы разделяются на две группы: аэробные и анаэробные.

Условия растворения и потребления кислорода. Всякое органическое вещество при наличии кислорода воздуха и под воздействием микроорганизмов-минерализаторов окисляется. Органическое вещество в сточной воде, попадающее в водоем, подвергается биохимическому окислению. Скорость этого процесса зависит в первую очередь от наличия свободного кислорода, содержащегося в сточной воде и в водоеме. Кислород пополняется вновь в основном с поверхности водного зеркала за счет диффузии из воздуха. Процесс биохимического аэробного окисления, т. е. в присутствии кислорода, имеет две фазы: в первой фазе окисляются углеродсодержащие вещества, выделяя углекислоту и воду; во второй — окисляются азотсодержащие вещества, сначала до солей азотистой кислоты, а затем до солей азотной кислоты — нитратов. Эта фаза носит название *нитрификации*. Если кислорода достаточно, то процесс окисления в первой углеродистой фазе подчиняется определенному закону, а именно: скорость окисления (или скорость потребления кислорода) при одинаковой температуре в каждый момент времени пропорциональна количеству остающихся в сточной воде органических веществ. Чем меньше остается в воде органических веществ, тем медленнее идет процесс окисления. Этот закон может быть представлен уравнением

$$L_{\tau} = L_a \cdot 10^{-k_1 \tau},$$

где L_{τ} — количество кислорода, необходимое для окисления, органического вещества по прошествии времени τ ; L_a — количество кислорода, которое необходимо для окисления органического вещества, имеющегося в начале процесса; k_1 — коэффициент пропорциональности, или константа скорости биохимического потребления кислорода.

Значение константы пропорциональности изменяется в зависимости от температуры: чем выше температура, тем больше константа. Так, при температуре 20°C константа скорости окисления k_1 для многих вод равна 0,1, а при температуре 30°C — 0,158.

Скорость растворения кислорода в каждый данный момент обратно пропорциональна степени насыщенности воды кислородом или прямо пропорциональна его недонасыщенности (дефициту). Если обозначить через D_a начальный дефицит кислорода, т. е. недостачу его до полного насыщения, выраженную в долях от полного дефицита, а через D_{τ} — дефицит кислорода в воде по прошествии времени τ , то закон растворения может быть выражен уравнением

$$D_{\tau} = D_a \cdot 10^{-k_2 \tau},$$

где k_2 — константа скорости растворения кислорода, зависящая от природы газа, температуры среды, состояния поверхности водоема и условий перемешивания воздуха с водой.

Величина константы k_2 , как и величина k_1 , сильно колеблется; для предварительных подсчетов она может быть принята равной 0,2 при температуре воды 20°C.

По содержанию в воде солей азотистой и азотной кислот можно судить о полноте происходящих процессов окисления. Если в воде содержится большое количество нитратов, это свидетельствует о том, что вода чистая и процесс окисления органических веществ в воде в основном закончен. При отсутствии кислорода в воде для последующего окисления веществ может частично использоваться кислород, содержащийся в солях азотистой и азотной кислот. Этот процесс отщепления кислорода от солей азотистой и азотной кислот носит название процесса *денитрификации*.

Биохимическая и химическая потребность в кислороде. Степень загрязнения сточной воды органическими веществами можно определить по количеству кислорода, необходимому для окисления органических веществ под воздействием аэробных микроорганизмов-минерализаторов, которые существуют в присутствии кислорода. Общее количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ аэробными микроорганизмами-минерализаторами, называется *биохимической потребностью в кислороде*, обозначается БПК и выражается количеством кислорода в миллиграммах на 1 л (мг/л) или в граммах на 1 м³ (г/м³).

Биохимическую потребность в кислороде сточной жидкости определяют лабораторным путем. Биохимическая потребность в кислороде в 5-суточной пробе при температуре 20°C обозначается БПК₅. В качестве основного показателя для расчета очистных сооружений служит величина БПК_{полн}, т. е. количество кислорода, расходуемого для полного окисления биохимическим путем. Для многих видов сточных вод для проведения полного биохимического процесса необходимо 20 сут, т. е. БПК_{полн} равна БПК₂₀.

По нормам проектирования канализации (СНиП 2.04.03-85), БПК₅ отстоянной жидкости принимается равной 35 г/сут на одного жителя, а БПК_{полн} — 40 г/сут.

Концентрация сточных вод по БПК₂₀ в зависимости от нормы водоотведения может быть определена по формуле

$$L_{20} = \frac{a \cdot 1000}{q},$$

где L_{20} — БПК₂₀, мг/л; a — БПК₂₀ на одного человека, г/сут; q — норма водоотведения на одного человека, л/сут.

В процессе биохимического окисления часть органического вещества расходуется на прирост микроорганизмов-минерализаторов, что БПК₂₀ не учитывается. При определении БПК₂₀ не учитывают также стойкие органические вещества, не разрушаемые биохимически.

Чтобы полное оценить содержание органического вещества в сточной воде, определяют химическое потребление кислорода. Общее количество кислорода, необходимое для перевода углерода органических соединений в углекислоту, водорода в воду, азота в аммиак, серы в серный ангидрид, называется *химической потребностью в кислороде* и обозначается ХПК.

Разность ХПК – БПК₂₀ может служить показателем прироста микробной среды (ила). Для городских сточных вод эта разность не имеет существенного значения, так как БПК₂₀ городских сточных вод составляет 86% ХПК; однако многие производственные сточные воды имеют ХПК, превышающую БПК₂₀ на 50% и более.

Соотношение между БПК₂₀ и ХПК показывает на необходимость применения биохимической очистки сточных вод, что нужно знать как при решении вопроса приема промышленных сточных вод в городские канализации, так и при самостоятельной очистке промышленных сточных вод. При проектировании приходится иметь дело чаще всего с городскими сточными водами, представляющими собой смесь бытовых и производственных сточных вод.

Для определения БПК смеси можно пользоваться формулой

$$L_{см} = \frac{L_6 Q_6 + \sum L_{пр} Q_{пр}}{Q_6 + \sum Q_{пр}},$$

где L_6 — БПК₂₀ бытовых сточных вод; $L_{пр}$ — БПК₂₀ производственных сточных вод; Q_6 и $Q_{пр}$ — суточный расход бытовых и производственных сточных вод, м³.

Прирост биомассы зависит от соотношения между количеством органических веществ, поддающихся биохимическому распаду, выраженным БПК, и общим количеством органических веществ, содержащихся в очищаемой сточной воде, выраженным ХПК. Чем больше величина этого соотношения, тем выше прирост биомассы, так как происходит он за счет разницы в количестве органических веществ, оцениваемого по ХПК и БПК. В производственных сточных водах соотношение БПК и ХПК колеблется в пределах от 0 до 0,9.

Прирост биомассы ориентировочно можно рассчитать по уравнению

$$Пр = K(ХПК - БПК_{полн}),$$

где Пр — прирост биомассы активного ила в аэротенках, рассчитанных на полную очистку; K — коэффициент, характеризующий количество ила (для промышленных сточных вод $K = 0,1 \dots 0,9$), или по уравнению

$$Пр = \frac{ХПК_n - ХПК_0 - БПК_n - БПК_0}{r} - a,$$

где $ХПК_n$ и $ХПК_0$ — химическая потребность кислорода соответственно в неочищенной и очищенной воде; $БПК_n$ и $БПК_0$ — биологическая потребность кислорода соответственно в неочищенной и очищенной воде; a — убыль биомассы активного ила вследствие автолиза за время пребывания жидкости в аэробном процессе; r — ХПК 1 мг биомассы активного ила.

Предварительная подготовка сточных вод к биологической очистке сводится к снижению начальной концентрации в них загрязняющих веществ примерно до 1 г/л. В этих случаях ограничиваются разбавлением концентрированных стоков с условно чистой производственной водой или с биологически очищенными стоками.

Важное значение при биологической очистке имеет регулирование количества биомассы и сохранение ее активности. В аэробном процессе это достигается регенерацией циркулирующего активного ила, чем снижается вероятность отравления при попадании в сточную воду токсичных для микроорганизмов веществ.

Для расчета процесса биохимического окисления органических примесей сточных вод достаточно корректным является метод Эккенфельдера, основанный на использовании опытных значений констант скорости процесса для стоков разного качества. В этом случае основным уравнением является

$$\frac{L_a - L_\tau}{a\tau} = k_3 L_\tau, \quad (6.7)$$

где L_a и L_τ — концентрации загрязнений в исходной сточной воде и иловой смеси после окисления в аэробном процессе, выраженные (например, по БПК_{полн}) в г O₂ на 1 м³ жидкости; a — концентрация активного ила в аэробном процессе, мг/л, г/м³; τ — время пребывания сточной воды в аэробном процессе, ч; k_3 — коэффициент, показывающий, какое количество воды в единицу времени можно подавать на очистку из расчета на 1 г беззольной части активного ила в аэробном процессе, м³/(г·ч); некоторые опытные значения k_3 приведены в таблице 6.1.

Суточное количество образующегося ила (конструктивный обмен), кг/сут, рассчитывается по формуле:

$$G_{\text{ил}} = \Delta a_{\text{ил}} Q (L_a - L_\tau), \quad (6.8)$$

где $\Delta a_{\text{ил}}$ — дополнительное количество органической части ила, получающегося на единицу (по БПК_{полн}) количества загрязнений стоков, кг/кг O₂; Q — общий расход сточных вод, м³/сут.

Потребность в кислороде (энергообмен), кг O₂/сут, определяется по уравнению

$$G_{O_2} = Q(L_a - L_\tau) - G_{\text{ил}}. \quad (6.9)$$

С учетом степени использования кислорода η_{O_2} , эта потребность, кг O₂/сут, составляет

$$G'_{O_2} = G_{O_2} / \eta_{O_2}. \quad (6.10)$$

Тогда расход воздуха, м³/сут, зависит от содержания кислорода в воздухе ν_{O_2} и плотности ρ_Γ , кг/м³, воздуха:

$$V_{\text{возд}} = \frac{G'_{O_2}}{\nu_{O_2} \rho_\Gamma}. \quad (6.11)$$

Т а б л и ц а 6.1

Значение коэффициента k_3 для различных сточных вод

Городские стоки	0,0011...0,0017
Стоки предприятий синтетического каучука	0,0028
Стоки предприятий химической промышленности (с загрязнениями, пригодными для биохимического окисления)	0,00006
Стоки предприятий органического синтеза	0,0015
Стоки нефтехимических предприятий	0,00028

6.3. АНАЭРОБНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Одним из основных методов обезвреживания осадков городских сточных вод является анаэробное сбраживание, осуществляемое микроорганизмами, способными в ходе жизнедеятельности окислять органические вещества осадков.

Очистка в анаэробных условиях происходит под действием анаэробных микроорганизмов, в результате количество органических загрязнителей, содержащихся в сточной воде, уменьшается благодаря превращению их в газы (метан, двуокись углерода) и растворенные соли, а также росту биомассы анаэробных растений.

Анаэробный метод используют в основном для сбраживания избыточно-го активного ила, образующегося при аэробной очистке, а также для утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) в анаэробных условиях.

Анаэробные методы наиболее целесообразны при концентрациях растворенных органических загрязнений, оцениваемых показателем БПК_{полн} выше 5000 мг/л.

Распад осуществляется в две фазы: сначала органическое вещество превращается в органические кислоты и спирты (первая группа микроорганизмов), а затем органические кислоты и спирты — в метан и двуокись углерода (вторая группа микроорганизмов).

Брожение является процессом неполного расщепления органических веществ, преимущественно углеводов в условиях без кислорода, в результате которого образуются различные промежуточные частично окисленные продукты, такие как спирт, глицерин, муравьиная, молочная, пропионовая кислоты, бутанол, ацетон, метан и др. соединения. До 97% органического субстрата может превращаться в такие побочные продукты и метан.

Ферментативное анаэробное расщепление белков и аминокислот называют гниением.

Анаэробный процесс метановой ферментации проходит по следующей схеме:



Режим сбраживания (термофильный или мезофильный) выбирают с учетом методов последующей обработки осадков. При этом обязательным является обеспечение санитарных требований.

За степень сбраживания (или глубина распада) осадка принимают отношение ожидаемого распада беззольного вещества y к максимально возможному сбраживанию беззольного вещества a . По СНиП распад беззольного вещества учитывается по выходу газа.

Теоретически возможный выход газа можно подсчитать, если известно содержание в осадках жиро-, углеводо- и белковоподобных веществ.

Выход газа $v_r = 1/\rho_r$, м³ на 1 кг загрузленного беззольного вещества (плотность газа принята равной 1),

$$\nu_{\Gamma} = \frac{a - n d_{\text{ос}}}{100}, \quad (6.12)$$

где a — предел сбраживания осадка, %; n — коэффициент, зависящий от влажности осадка и температурного режима сбраживания; $d_{\text{ос}}$ — суточная доза загрузки осадка в метантенк, %.

Для смеси осадка и активного ила предел распада

$$a_{\text{см}} = \frac{a_{\text{ос}} G_{\text{ос}} + a_{\text{ил}} G_{\text{ил}}}{G_{\text{без}}}, \quad (6.13)$$

где $a_{\text{ос}}$, $a_{\text{ил}}$ — пределы распада соответственно осадка и ила; $G_{\text{ос}}$ и $G_{\text{ил}}$ — количество беззольного вещества осадка и активного ила, кг в 1 сут; $G_{\text{без}}$ — общий расход осадков по сухому беззольному веществу, кг в 1 сут.

Эти показатели могут быть рассчитаны, если известно содержание жиров (Ж), белков (Б) и углеводов (У) в 1 г сбраживаемого субстрата:

$$a = (0,92Ж + 0,62У + 0,34Б)100. \quad (6.14)$$

В случае, когда данные по химическому составу осадков отсутствуют, можно принять $a_{\text{ос}} = 53\%$, $a_{\text{ил}} = 44\%$, для смеси осадков — по среднеарифметическому соотношению смешиваемых компонентов по беззольному веществу.

Суммарный выход газа, м³/сут,

$$V_{\Gamma} = \nu_{\Gamma} G_{\text{без}},$$

или

$$V_{\Gamma} = G_{\text{без}} / \rho_{\Gamma}. \quad (6.15)$$

ГЛАВА 7 ОСНОВЫ ДИФФУЗИОННЫХ (МАССООБМЕННЫХ) ПРОЦЕССОВ

Диффузия и массоперенос лежат в основе большинства химических и биологических процессов, протекающих в природе. Поэтому изучению различных аспектов проявления этих процессов как в живой, так и в неживой природе уделяется должное внимание в различных фундаментальных научных дисциплинах: физике, химии, биологии, экологии.

Для технологических систем инженерной экологии характерно наличие следующих систем:

- а) газообразные смеси (газ + газ) и (газ + пар);
- б) жидкие растворы (жидкость + газ), (жидкость + жидкость) и (жидкость + твердое тело);
- в) твердые материалы (твердое тело + газ), (твердое тело + жидкость) и (твердое тело + твердое тело).

Разделение таких систем на составляющие их компоненты из смеси, а также образование гомогенных систем из гетерогенных осуществляется путем перехода тех или иных компонентов системы из одной фазы в другую посредством *диффузии*.

Так как скорость протекания процессов разделения и образования гомогенных систем определяется в основном скоростью диффузии, то такие процессы называют *диффузионными*.

Технологические процессы, скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества (массы) из одной фазы в другую, называют *массообменными процессами*.

7.1. ОСНОВЫ МАССООБМЕНА

Процессом *массообмена* называется диффузионный переход одного или нескольких компонентов бинарных и многокомпонентных смесей из одной фазы в другую: из газовой (паровой) в жидкую или твердую, из жидкой в твердую или в другую жидкую, а также в обратном направлении.

Массообменные процессы широко используются на стадии разделения жидких и газовых гомогенных смесей, их концентрирования в технологических циклах инженерной экологии (для очистки сточных вод и отходящих газов).

Наибольшее распространение в инженерной экологии получили следующие основные массообменные процессы:

- экстракция (в системе жидкость — жидкость) — извлечение растворенного вещества в одной жидкости или в твердой фазе другой жидкостью, практически не смешивающейся с первой жидкостью, ж (т) → ж;
- абсорбция — поглощение газов или паров жидкими поглотителями, г (п) → ж;
- адсорбция — избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкостях веществ твердыми поглотителями (адсорбентами), г (п, ж) → т;
- ионный обмен (разновидность адсорбции) — обмен подвижных ионов твердых веществ (ионитов) на ионы растворов или газов, т → ж (г);
- перегонка — разделение жидкой смеси на чистые или обогащенные компоненты в результате противоточного взаимодействия жидкой и паровой фаз смеси, ж ↔ п;
- сушка — удаление влаги из твердых влажных материалов путем испарения и отвода паров влаги, т → п (г);
- кристаллизация — образование, рост и выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов, расплавов и из парогазовой фазы, ж (т, г) → т;
- растворение — переход твердого, жидкого и газообразного вещества в жидкий раствор, т (ж, г) → ж; при переходе твердой фазы в жидкую (растворитель) представляет, таким образом, процесс, обратный кристаллизации;
- экстрагирование в системе твердое тело — жидкость (выщелачивание) — извлечение на основе избирательной растворимости одного или нескольких компонентов из твердого пористого материала, т → ж;
- мембранное разделение — процесс разделения находящихся в однородных газовых или жидких растворах веществ, основанный на способности некоторых тонких пленок (мембран) пропускать одни вещества и задерживать другие, г → г, ж → ж.

Существо массообменных (диффузионных) процессов заключается в переносе вещества путем диффузии из одной фазы в другую в сторону достижения равновесия, которое на практике не достигается.

Общим для массообменных процессов является то, что в них участвуют две фазы (в некоторых случаях их может быть больше), причем компонент

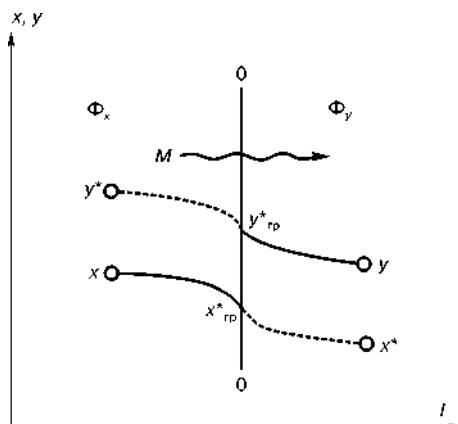


Рис. 7.1
Схема процесса массопередачи:
OO — граница раздела фаз.

(компоненты) переходит из одной фазы в другую через границу раздела фаз. Обычно в массообменных процессах различают три стадии (см. рис. 7.1):

- 1) перемещение компонента из ядра отдающей фазы к границе раздела;
- 2) переход компонента через границу раздела фаз;
- 3) перемещение компонента от границы раздела фаз в объем ядра принимающей фазы.

Процесс перехода вещества из одной фазы в другую через границу раздела фаз носит название *массопередачи*, а процесс переноса вещества в пределах объема одной фазы к границе раздела или в противоположном направлении — *массоотдачи*.

В процессах массопередачи обычно участвуют три вещества: вещество-носитель, составляющее первую фазу; вещество-носитель, составляющее вторую фазу; распределяемое вещество, переходящее из одной фазы в другую. Это характерно для таких процессов, как абсорбция, экстракция и др. В других процессах (например, перегонка) вещества, составляющие две фазы, обмениваясь компонентами, сами непосредственно участвуют в массопередаче и уже не могут рассматриваться как инертные носители распределяемого вещества.

Процессы массопередачи избирательны в тех случаях, когда поглотитель извлекает только один компонент (или несколько компонентов) исходной смеси и практически не извлекает остальные ее компоненты.

Массообменные процессы обратимы, т. е. распределяемое между фазами вещество может переходить из одной фазы в другую в зависимости от концентрации этого вещества в фазах и условий равновесия, которые зависят от температуры и давления проводимого процесса.

7.2. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ФАЗАМИ

Замкнутая система, состоящая из одной, двух и более фаз, называется равновесной, если на протяжении неограниченного времени в ней не происходит никаких качественных и количественных изменений. Из этого определения следует, что необходимым условием *фазового равновесия* является постоянство температуры и давления во всех фазах этой системы. На равновесие системы не оказывает влияния количественное соотношение между фазами, но оказывает влияние изменение температуры, давления и состава фаз.

Процесс перехода вещества из одной фазы в другую, т. е. массообмен, в изолированной замкнутой системе возникает самопроизвольно и протекает до тех пор, пока между фазами при данных условиях (температуры и давления) не установится подвижное фазовое *равновесие*, при котором в единицу времени из первой фазы во вторую переходит столько же молекул, сколько в первую из второй.

Правило фаз при массообмене. Существование данной фазы в системе или равновесие фаз возможны лишь в определенных условиях; при изменении этих условий равновесие системы нарушается, происходит сдвиг фаз или переход вещества из одной фазы в другую.

Возможность существования данной фазы в равновесии с другими определяется *правилом фаз*, или законом равновесия фаз. Правило фаз указывает, какое число параметров можно изменять без нарушения равновесия системы.

Условия, при которых система находится в равновесии, могут меняться, так как система может находиться при разных температурах, давлениях и концентрациях.

Правило фаз в общем виде выражается уравнением (2.48)

$$C + \Phi = K + \Pi,$$

где C — число степеней свободы или минимальное число факторов, которые можно изменять независимо друг от друга без нарушения равновесия данной системы; Φ — число фаз системы; K — число независимых компонентов системы (компоненты системы, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы); Π — число внешних факторов, влияющих на положение равновесия в данной системе.

Применительно к процессам массопередачи внешними факторами, влияющими на равновесие системы, являются лишь температура и давление, поэтому $\Pi = 2$ и правило фаз принимает такой вид:

$$C = K - \Phi + 2.$$

В зависимости от числа степеней свободы, системы могут быть: безвариантными (при $C = 0$), моновариантными ($C = 1$), бивариантными ($C = 2$) и многовариантными ($C > 2$).

Однокомпонентные системы. Если система состоит только из одного компонента, т. е. представляет собой чистое индивидуальное вещество, то возможность одновременного существования всех трех фаз — твердой, жидкой и газообразной, по правилу фаз определяется отсутствием степеней свободы, так как в этом случае

$$C = 1 - 3 + 2 = 0,$$

и система безвариантна. Такая система может существовать только при строго определенных значениях температуры и давления (для воды $t = 0,0075^\circ\text{C}$ и $p = 4,579$ мм рт. ст.). Изменение любого из этих условий приводит к исчезновению одной из фаз, и система становится двухфазной.

Для однокомпонентной двухфазной системы жидкость — насыщенный пар выполняется следующее правило фаз

$$C = 1 - 2 + 2 = 1,$$

и система является моновариантной. Следовательно, не нарушая фазового равновесия, можно произвольно менять либо температуру, либо давление. В таких системах строго однозначна зависимость между температурой и давлением насыщенного пара. Поэтому при изменении температуры пара одновременно будет соответственно меняться давление и, наоборот, при изменении давления соответственно меняется и температура.

Двухкомпонентные системы. Если система состоит из двух или большего числа компонентов, то ее положение и равновесие зависят не только от температуры и давления, но и от количественного состава фаз.

Рассмотрим систему, состоящую из двухкомпонентной (бинарной) жидкой смеси и паров, образующихся при ее кипении. Если компоненты жидкой смеси абсолютно нерастворимы друг в друге, то $K = 2$, $\Phi = 3$ и число степеней свободы системы

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1,$$

т. е. система моновариантна.

По условию равновесия изменение, например, давления над этой системой влечет за собой одновременное изменение температуры кипения и состава паровой фазы.

Если же рассматриваемая система состоит из компонентов с неограниченной взаимной растворимостью, то $K = 2$, $\Phi = 2$ и такая система по правилу фаз бивариантна

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2,$$

что означает, в таких системах можно без нарушения равновесия фаз менять одновременно два фактора — температуру и давление. Для характеристики равновесного состояния таких систем один из факторов принимают постоянным, и тогда зависимость между другим фактором и составом фаз становится однозначной, т. е. при постоянном давлении каждой температуре, а при постоянной температуре каждому давлению соответствуют строго определенные составы фаз.

Трехкомпонентные системы. При кипении смеси, состоящей из трех компонентов с неограниченной взаимной растворимостью, по правилу фаз $K = 3$, $\Phi = 2$ и число степеней свободы для этой системы составит

$$C = K - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3.$$

В этом случае кроме температуры и давления может быть произвольно задана концентрация одного компонента в жидкой фазе или в парах; остальные параметры равновесной системы однозначны.

Правило фаз дает лишь качественную характеристику равновесной системы. Для изучения и теоретических расчетов процессов массообмена количественные соотношения компонентов сосуществующих фаз (их составы) в равновесных системах используются *диаграммы равновесия*, построенные в требуемых системах координат. Эти диаграммы имеют различный вид в зависимости от физико-химических свойств систем.

Системы газ — жидкость. Если над жидкостью находится растворимый в ней газ, индивидуальный или в смеси с другими нерастворимыми газами, то в равновесном состоянии такой системы между концентрациями растворимого газа в обеих фазах устанавливается определенное соотношение, которое называется *константой фазового равновесия* m , выражающей отношение концентрации растворимого газа в газовой фазе y к его концентрации x в равновесной жидкой фазе:

$$m_i = y_i / x_i.$$

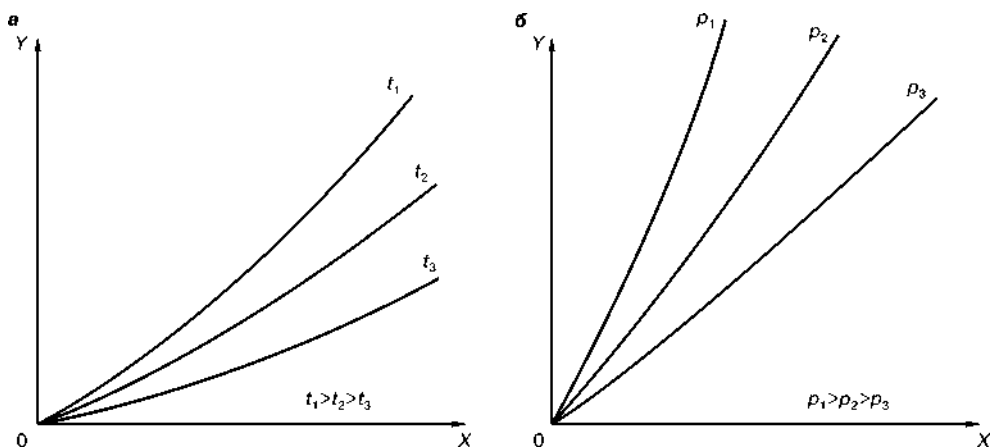


Рис. 7.2
 Диаграмма фазового равновесия газ — жидкость:

а — при $P = \text{const}$; б — при $t = \text{const}$.

Константа фазового равновесия m_i зависит от физико-химических свойств системы, давления, температуры и концентрации растворимого компонента в жидкой фазе; как правило, она растет с понижением давления и повышением температуры. При каждом данном давлении и каждой температуре величина m_i изменяется в диапазоне концентраций, поэтому в координатах $y - x$ уравнения для m_i описывают кривые (рис. 7.2), которые называются *линиями равновесия*. В отдельных случаях $m_i = \text{const}$, тогда линии равновесия спрямляются.

В процессах массообмена между фазами, при отсутствии химического взаимодействия компонентов системы, фактором интенсивности является химический потенциал μ . В условиях равновесия фаз в отношении распределяемого компонента значения химического потенциала этого компонента в обеих фазах должны быть равны между собой.

В однокомпонентных фазах величина химического потенциала равна изобарному потенциалу Z_K . Химический потенциал любого компонента в многокомпонентной системе равен парциальному значению изобарного потенциала этого компонента в данной фазе и для любого компонента смеси идеальных газов определяется как:

$$\mu_K = k_{zK} + RT \ln p_K, \quad (7.1)$$

где k_{zK} — значение изобарного потенциала для одного моля при давлении $p = 1$ ата, кДж/кмоль; $R = 8,314$ кДж/(кмоль·К) — газовая постоянная; T — абсолютная температура газа, К; p_K — парциальное давление данного компонента в смеси в долях от общего давления.

Для реальных газов, к которым неприменимы законы идеальных газов, в уравнении (7.1) парциальное давление заменяется парциальной *фугитивностью* f_K^* данного компонента смеси.

Фугитивность $f = \frac{p^2}{p_{\text{ид}}}$, где $p_{\text{ид}}$ — давление данного газа, определяемое из уравнения для идеальных газов $\left(p_{\text{ид}} = \frac{RT}{V}\right)$, а p — действительное давление данного реального газа при тех же условиях T и V .

Уравнение (7.1) показывает, что чем выше при данной температуре парциальное давление данного компонента в газе, тем выше значение его химического потенциала и тем самым выше его способность и стремление к выходу из данной фазы. Таким образом, парциальное давление данного компонента в газовых смесях может служить характеристикой фактора интенсивности и движущей силы процесса массопередачи.

Для жидких компонентов фазовых систем при небольших давлениях можно также считать, что парциальное давление насыщенного пара данного компонента может служить характеристикой химического потенциала компонента не только в парах, но и в равновесном с ним твердом теле или жидкости.

Функциональные зависимости между равновесными составами фаз в системах газ — раствор определяются законом Генри (2.52). По закону Генри парциальное давление растворенного идеального газа p_i пропорционально его молярной доле x_i в растворе:

$$p_i = E_i x_i$$

или растворимость идеального газа в жидкостях при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью, т. е.

$$x_i = \frac{1}{E_i} p_i,$$

где E_i — коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри) растворимого компонента.

С учетом закона Дальтона (1.28):

$$p_i = v_i P = y_{\text{pi}} P,$$

уравнение Генри примет вид

$$y_{\text{pi}} = \frac{E_i}{P} x_i,$$

или

$$y_{\text{pi}} = k_i x_i,$$

где y_{pi} — молярное равновесное содержание компонента в газовой смеси; P — общее давление в системе; $k_i = \frac{E_i}{P}$ — коэффициент распределения, или константа фазового равновесия для данного компонента.

Фазовое равновесие между раствором идеального газа в жидкости и газовой смесью над жидкостью подчиняется закону Генри только при температурах выше критических.

Системы пар — жидкость. Для проведения диффузионных процессов необходимо знать зависимость от температуры давления паров чистых жидкостей, входящих в состав смеси.

При любом равновесном переходе вещества из одной фазы в другую соблюдается зависимость, выражаемая уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$r = AT \frac{dP}{dT} \Delta v,$$

где r — теплота фазового перехода (испарения, плавления, сублимации и др.), кДж/кмоль; A — тепловой эквивалент работы, кДж/Н; T — абсолютная температура фазового перехода, К; P — давление, Па; Δv — изменение молярного объема вещества при фазовом переходе, м³/кмоль.

Применительно к двухфазной системе жидкость — пар это уравнение принимает вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{A(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})T}, \quad (7.2)$$

где r — теплота испарения при данной температуре, кДж/кмоль; $v_{\text{п}}$ и $v_{\text{ж}}$ — молярный объем соответственно пара и жидкости, м³/кмоль.

В области невысоких давлений пара молярный объем жидкости исчезающе мал по сравнению с молярным объемом пара, поэтому без большой погрешности можно величиной $v_{\text{ж}}$ пренебречь, принимая $v_{\text{ж}} = 0$. Тогда

$$Av_{\text{п}} = \frac{RT}{P}.$$

При этих условиях уравнение (7.2) принимает следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rP}{RT^2},$$

или

$$\frac{dP}{P} = \frac{rdT}{RT^2}, \quad (7.3)$$

или

$$d \ln P = \frac{r}{RT^2} dT. \quad (7.4)$$

При небольших интервалах температур величина r имеет примерно постоянное значение. Тогда интегрирование уравнения (7.4) дает

$$\ln P = -\frac{r}{RT} + C, \quad (7.5)$$

где C — постоянная интегрирования.

Если для какой-либо температуры T известно давление P , то, зная величину r , можно из уравнения (7.5) найти числовое значение константы C , после чего построить прямую в координатах $\lg P, \frac{1}{T}$ и по ней находить значение P для любых других температур.

Уравнение (7.3) можно интегрировать в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от P_1 до P_2 ; тогда получим новое уравнение для определения давления насыщенных паров в зависимости от температуры:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Исходя из условия прямолинейности функции, можно построить диаграмму, связывающую давление пара любого вещества с давлением пара некоторого стандартного вещества.

Когда температура газа ниже критической, система будет двухфазной жидкость — насыщенный пар; равновесие такой системы характеризуется составом жидкости x и составом находящегося в равновесии с жидкостью насыщенного пара y_p .

Фазовое равновесие жидких идеальных растворов подчиняется закону Рауля (2.51):

$$p_k = P_k x_k,$$

или, при использовании закона Дальтона $p_k = y_{pk} P$,

$$y_{pk} = \frac{p_k}{P} = \frac{P_k x_k}{P}, \quad (7.6)$$

где p_k — парциальное давление компонента в парах над жидкостью; P_k — упругость паров чистого компонента при данной температуре; x_k — мольная доля компонента в жидкости.

Для двухкомпонентной смеси, состоящей из компонентов A и B , по закону Дальтона

$$P = p_A + p_B,$$

или

$$P = P_A x + P_B (1 - x).$$

Подставив найденное значение P в уравнение (7.6), получим

$$y_{pA} = \frac{P_A x}{P_A x + P_B (1 - x)},$$

или

$$y_{pA} = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)}, \quad (7.7)$$

где $\alpha = \frac{P_A}{P_B}$ — *относительная летучесть* компонентов смеси, или *коэффициент разделения*.

Уравнение (7.7) показывает, что для идеальных растворов равновесная зависимость между составами жидкости и пара над жидкостью выражается гиперболой, проходящей через основание ($x = 0$) и вершину ($x = 1$) прямоугольной системы осей координат.

В тех случаях, когда для равновесной системы не действительны приведенные выше законы фазового равновесия, зависимость между составом пара

над жидкостью и составом жидкости может быть найдена опытным путем и в общем случае выражается уравнением

$$y_p = f(x),$$

или

$$y_p = Ax^n.$$

Характеристическими параметрами систем пар — жидкость являются давление, температура, составы жидкой и паровой фаз. Различают три класса жидкостей: 1) с абсолютной взаимной нерастворимостью компонентов; 2) с их неограниченной взаимной растворимостью; 3) с ограниченной взаимной растворимостью. Как правило, компоненты жидких смесей имеют при $P = \text{const}$ различные температуры кипения (t_a, t_b, t_c и т. д.), а при $t = \text{const}$ — разные давления насыщенных паров (P_a, P_b, P_c и т. д.). Очевидно, при $t = \text{const}$ большее давление паров имеет компонент с меньшей температурой кипения, т. е. обладающий большей *летучестью*.

В процессе испарения смеси взаимно нерастворимых компонентов каждый компонент ведет себя как независимый, и парциальное давление каждого компонента не зависит от состава жидкой смеси и равно давлению его насыщенных паров при той же температуре, т. е. $p_a = P_a, p_b = P_b, p_c = P_c$ и т. д. Концентрации компонентов смеси в паровой фазе в этом случае

$$y_a = P_a/P; \quad y_b = P_b/P; \quad y_c = P_c/P.$$

Условия равновесия между фазами таких бинарных смесей можно представить графически в диаграммах $P-x$, y и $y-x$ (рис. 7.3).

Так как давления насыщенных паров P_a и P_b не зависят от состава смеси, то они представлены в диаграмме $P-x$, y горизонтальными прямыми (рис. 7.3а). Пунктирные линии в областях малых и больших значений x_a указывают на незначительную взаимную растворимость компонентов.

Поскольку при данном давлении P состав паровой фазы рассматриваемых смесей остается постоянным, $y_a = \text{const}$, то диаграмма $y-x$ имеет вид, показанный на рисунке 7.3б. Абсцисса точки A показывает соотношение концентраций обоих компонентов, соответствующих условию одновременного их выкипания.

Жидкие смеси, состоящие из компонентов с неограниченной взаимной растворимостью, и с постоянной относительной летучестью компонентов во всем диапазоне концентраций (температур), подчиняются закону Рауля, поэтому

$$p_a = x_a P_a; \quad p_b = x_b P_b; \quad p_c = x_c P_c \text{ и т. д.,}$$

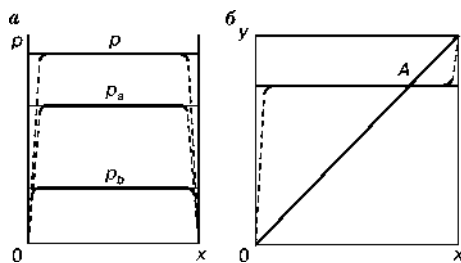


Рис. 7.3
Диаграммы фазового равновесия пар — жидкость для бинарной смеси взаимно нерастворимых компонентов

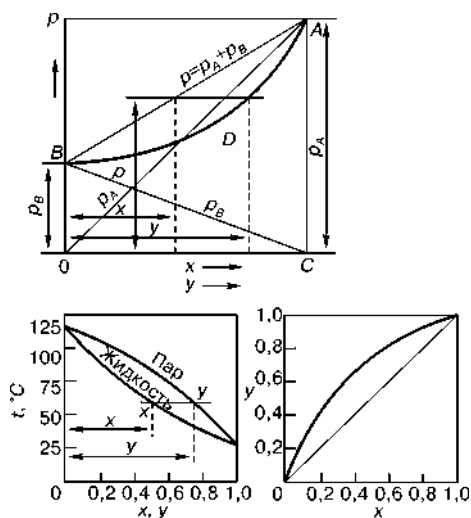


Рис. 7.4

Диаграммы фазового равновесия пар — жидкость для бинарных смесей компонентов с неограниченной взаимной растворимостью

Эта зависимость представлена графически на рисунке 7.4, где наклонные прямые OA и CB изображают закономерности изменения p_a и p_b , а прямая AB — закономерность изменения полного давления паров над кипящей жидкой смесью при $t = \text{const}$.

Зависимость состава паровой фазы от состава жидкой фазы по низкокипящему компоненту при заданном P и $t = \text{const}$ можно определить из выражения:

$$y = \frac{P_a}{P} x = \frac{P_a x}{P_a x + P_b (1 - x)},$$

откуда

$$P = \frac{P_a P_b}{P_a - y(P_a - P_b)}.$$

Из последних уравнений следует, что концентрация низкокипящего компонента в паровой фазе y находится в гиперболической зависимости от полного давления P и, следовательно, от x (кривая ADB на рисунке 7.4).

В процессах разделения жидких смесей часто используют также кривые фазового равновесия $t-x, y$ при $P = \text{const}$ (рис. 7.4). Для построения таких кривых используются уравнения

$$x = \frac{P - P_b}{P_a - P_b};$$

$$y = \frac{P_a}{P} x = \frac{P_a (P - P_b)}{P (P_a - P_b)}.$$

При $P = \text{const}$ сопряженным значениям x и y соответствуют различные температуры кипения жидкой смеси в пределах между температуры кипе-

где x_a, x_b, x_c, \dots — мольные концентрации отдельных компонентов в жидкой фазе; p_a, p_b, p_c, \dots — их парциальные давления в равновесной паровой фазе. Следовательно, мольные концентрации компонентов в паровой фазе выразятся так:

$$y_a = p_a / P = (P_a / P) x_a;$$

$$y_b = p_b / P = (P_b / P) x_b;$$

$$y_c = p_c / P = (P_c / P) x_c \text{ и т. д.}$$

Для бинарной смеси при $t = \text{const}$ парциальные давления компонентов в паровой фазе и полное давление последней находятся в линейной зависимости от мольной концентрации низкокипящего компонента x в равновесной жидкой фазе:

$$p_a = x P_a; \quad p_b = (1 - x) P_b;$$

$$P = p_a + p_b = P_a x + P_b (1 - x).$$

ния индивидуальных компонентов (t_a и t_b), поскольку величины P_a и P_b являются однозначными функциями температуры. Нижняя кривая на диаграмме $t-x$, y относится к жидкой фазе, а верхняя — к равновесной паровой фазе. Обе кривые пересекаются при $x = y = 0$ и $x = y = 1$ на уровнях температур индивидуальных компонентов.

Еще часто пользуются диаграммой фазового равновесия в координатах $x-y$, представляющей непосредственную зависимость y от x при $P = \text{const}$ (рис. 7.4).

Для идеальных бинарных смесей кривая равновесия может быть построена по сопряженным значениям x и y . При относительной летучести $\alpha = \frac{P_a}{P_b} = 1$, когда компоненты имеют одинаковую летучесть ($P_a = P_b$), линия равновесия представляет собой прямую и совпадает с диагональю ($y = x$), т. е. составы обеих фаз одинаковы. С понижением давления P уменьшаются температуры кипения компонентов, увеличивается их разность $t_b - t_a$ и возрастает величина летучести α .

Существуют также смеси, компоненты которых имеют при некоторой температуре ограниченную взаимную растворимость и неограниченную при всех других температурах. Так, компоненты A и B такой смеси в зависимости от их количественного соотношения и температуры могут образовывать либо насыщенный раствор B в A , либо насыщенный раствор A в B , либо два несмешивающихся слоя этих насыщенных растворов. Вид диаграмм фазового равновесия таких смесей показан на рисунке 7.5.

При концентрациях $x \leq x'$ и $x \geq x''$ существуют насыщенные растворы A в B и B в A , которые ведут себя как смеси двух компонентов с неограниченной взаимной растворимостью. Они могут также подчиняться закону Рауля и тогда зависимость $P = f(x)$ — линейна. В интервале концентраций от x' до x'' существуют два несмешивающихся слоя, поэтому давления P_a , P_b и P здесь постоянны при данной температуре. При изменении последней изменяется взаимная растворимость, поэтому концентрации x' и x'' будут сближаться или отдаляться друг от друга. На рисунке 7.5 приведены также диаграммы равновесия $t-x$ и $y-x$. Примерами рассматриваемых смесей могут служить: вода — бутиловый спирт, вода — фенол, вода — анилин, вода — триэтиламин и др.

Системы жидкость — жидкость. Системы жидкость — жидкость, имеющие место в процессах массообмена, бывают трехкомпонентные, двухфазные. При этом возможны два основных варианта: 1) два компонента практически взаимно нерастворимы, а третий растворим в двух остальных; 2) все

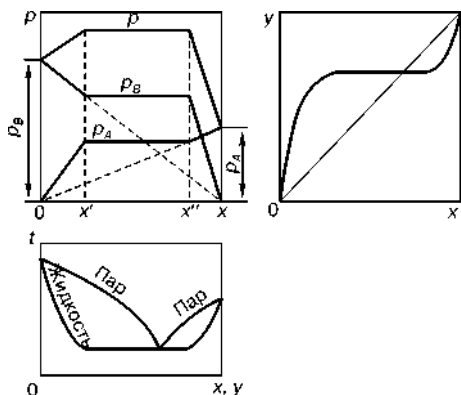


Рис. 7.5

Диаграммы фазового равновесия пар — жидкость в случае ограниченной взаимной растворимости компонентов бинарной смеси

три компонента в разной степени взаимно растворимы. В первом случае равновесие системы изображается в диаграмме $y-x$, где координаты точек равновесной линии (прямой или кривой) соответствуют равновесным концентрациям двух сосуществующих жидких фаз. Отношение концентраций растворимого компонента в обеих фазах называется *коэффициентом распределения*: $y/x = R$. При $R = \text{const}$ линия равновесия прямая, а при $R \neq \text{const}$ — кривая. Величина R зависит от химической природы компонентов жидкой смеси, температуры, состава, но практически не зависит от давления.

Равновесие системы, состоящей из трех компонентов (A, B, C) с ограниченной взаимной растворимостью изображают в плоскости разностороннего треугольника (рис. 7.6).

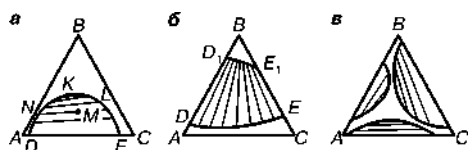


Рис. 7.6
Диаграммы фазового равновесия
жидкость — жидкость:

a — системы с одной парой ограниченно растворимых компонентов; *б* — системы с двумя парами ограниченно растворимых компонентов; *в* — системы с тремя парами ограниченно растворимых компонентов.

При этом различают системы с одной, двумя и тремя парами ограниченно растворимых жидкостей. Признаком первой системы является неограниченная взаимная растворимость B в A и C , но ограниченная A в C (например, бензол — этанол — вода). В диаграмме равновесия (рис. 7.6*a*) точки D и E соответствуют насыщенным растворам $A + C$. Площадь под кривой DKE соответствует гетерогенным двухфазным смесям $A + B + C$, а площадь вне этой кривой — гомогенным трехкомпонентным растворам $A + B + C$.

На рисунке 7.6*б* показана диаграмма равновесия второго типа, у которых две пары компонентов (A и B , B и C) имеют ограниченную растворимость, а компоненты A и C — неограниченную растворимость (например, хлорбензол — метилэтилкетон — вода). Рассматриваемые системы имеют две гомогенные области и одну гетерогенную, заключенную между кривыми DE и D_1E_1 ; но не имеют критической точки. Системы данного типа часто образуются из систем первого типа при изменении температуры и сами в этом случае часто образуют две гетерогенные области.

Системы, состоящие из трех пар компонентов с ограниченной взаимной растворимостью, имеют на диаграмме фазового равновесия (рис. 7.6*в*) три гетерогенные области, которые трансформируются при изменении температуры.

Системы жидкость — твердое. Равновесие однокомпонентной системы изображают в координатах давление (P) — температура (T), как это показано на рисунке 7.7.

Здесь линии AB , AC и AD разделяют поле диаграммы на три области, соответствующие твердому, жидкому и парообразному состояниям. Переход через линию AB влево соответствует кристаллизации (отверждению) вещества, а вправо — его плавлению. Линия AB выражает зависимость температуры плавления от давления. Обычно температура плавления веществ возрастает с увеличением давления. Переход через линию AC влево отвечает

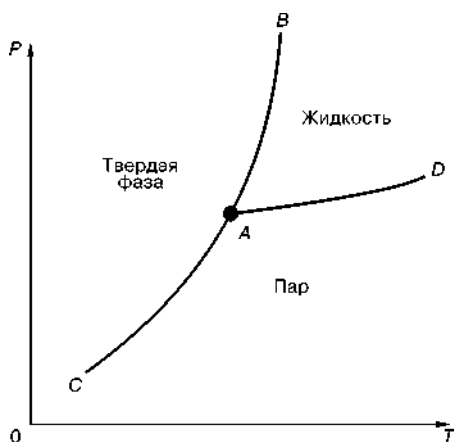


Рис. 7.7
Диаграммы фазового равновесия
однокомпонентной системы

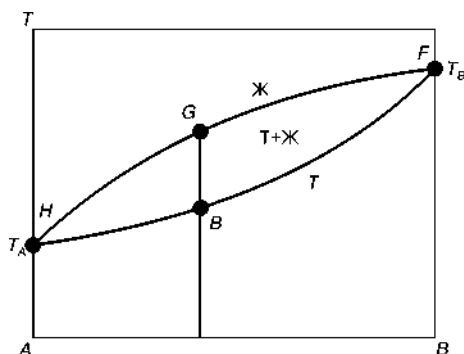


Рис. 7.8
Диаграмма фазового равновесия
жидкость — твердое (расплавы)

кристаллизации из паровой фазы (десублимация), а вправо — испарению (сублимация) твердой фазы. В точке, соответствующей определенным значениям P и T для каждого вещества, сосуществуют все три фазы.

Фазовое равновесие бинарных систем ($A + B$) изображают в координатах температура (T) — состав (концентрация одного из компонентов) при $P = \text{const}$. На рисунке 7.8 начало координат соответствует индивидуальному компоненту A , точка B — индивидуальному компоненту B , точки на прямой AB — различным составам бинарного расплава $A + B$.

Линии фазового равновесия систем, представляющих собой растворы твердых веществ в жидкостях, выражают зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры, т. е. зависимость *растворимости* от температуры. Растворимость вещества обусловлена физико-химическими свойствами веществ и растворителя; она не поддается теоретическому расчету и определяется опытным путем. С повышением температуры растворимость, как правило, возрастает, причем она может сопровождаться как выделением (в случае кристаллогидратов), так и поглощением тепла.

Системы газ — твердое. Пористые твердые тела обладают способностью поглощать (сорбировать) газы, пары, жидкости или отдельные компоненты их смесей. При этом поглощаемые газы, пары и жидкости могут химически взаимодействовать с твердым веществом или не вступать с ним в реакцию. Между поглощаемой средой и поглотителем с течением времени устанавливается фазовое равновесие, т. е. поглотитель достигает в данных условиях предельного насыщения и процесс массообмена прекращается. Кривая, выражающая зависимость поглощенного вещества a от температуры процесса t носит название *изотермы адсорбции*, или *линии фазового равновесия*.

Изотермы адсорбции, зависящие от свойств поглощаемых веществ и поглотителей, имеют различный вид. На рисунке 7.9 изображены пять видов изотерм однокомпонентной адсорбции (поглощается один компонент).

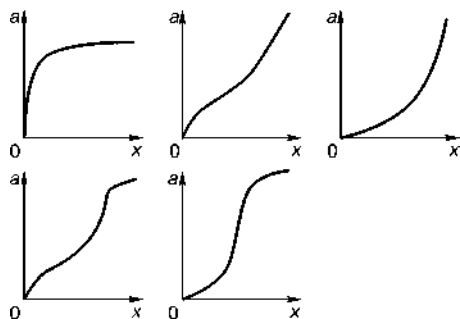


Рис. 7.9
 Диаграмма фазового равновесия
 системы однокомпонентный газ
 (пар) — твердое
 (изотермы адсорбции)

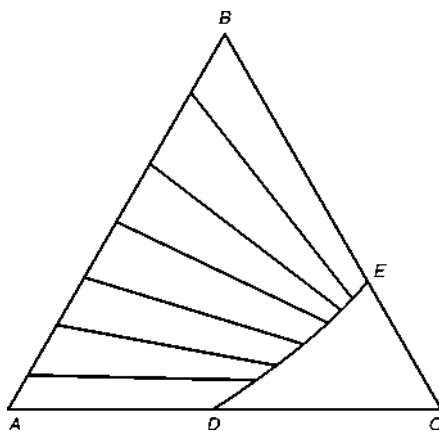


Рис. 7.10
 Условия равновесия системы бинарный газ
 (пар) — твердое

В случае двухкомпонентной адсорбции условия равновесия представляются в треугольной диаграмме (рис. 7.10), где на стороне AB располагаются бинарные газовые смеси ($A + B$) различных составов, а кривая DE отвечает равновесным содержаниям компонентов в поглотителе C .

Прямые, соединяющие соответственные точки линий AB и DE , указывают равновесные составы в газовой и твердой фазах.

7.3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ

В многокомпонентных движущихся средах (газах или жидкостях) масса переносится двумя путями:

- при молекулярном переносе веществ смеси из одного элемента газа (жидкости) в другой за счет *молекулярной диффузии*;
- при макроскопическом движении газа (жидкости), когда каждый ее элемент передвигается как целое с неизменным составом (конвективный массоперенос).

Молекулярная диффузия представляет самопроизвольный процесс переноса массы компонента смеси в пространстве с неоднородным полем химического потенциала.

Конвективный массоперенос осуществляется путем чисто механического перемешивания несущей среды вместе с растворенным в ней веществом.

Совокупность обоих процессов переноса именуется *конвективной диффузией* вещества в газе (жидкости).

Если движение среды обусловлено градиентами температуры или концентраций, то говорят о *свободной (естественной) конвекции*. Если движение вызывается внешними силами, то процесс носит название *вынужденной конвекции*.

При равновесии фаз их состав остается постоянным. Диффузионные процессы протекают лишь при нарушении фазового равновесия, при этом распределяемый между фазами компонент переходит из одной фазы в другую.

Молекулярная диффузия. Молекулярная диффузия — это перенос вещества вследствие беспорядочного теплового движения молекул, ионов, атомов. Количественно описывается 1-м законом Фика:

$$\frac{dG}{d\tau} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot F.$$

В неподвижной среде масса компонента, распределяемого между фазами, переходит из внутренних слоев данной фазы к поверхности раздела фаз и, пройдя ее, распределяется по всему объему другой фазы, находящейся в контакте с первой. Такой переход массы вещества из одной фазы в другую, являющийся следствием молекулярного движения и задерживаемый силами внутреннего трения, называют *диффузией*.

Процесс диффузии протекает в направлении от высшей концентрации данного компонента системы к низшей. Движущим фактором перехода массы, или диффузии, является градиент концентрации C по направлению x , равный $-\frac{dC}{dx}$ и представляющий собой изменение концентрации на единицу пути диффундирующего вещества.

Скорость диффузии может быть определена как количество вещества G , продиффундировавшего через единицу поверхности F в единицу времени τ ,

т. е. $\frac{dG}{F d\tau}$.

Скорость диффузии будет тем большей, чем больше градиент концентрации, что может быть выражено равенством

$$\frac{dG}{F d\tau} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (7.8)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*.

Знак минус перед правой частью равенства (7.8) указывает на уменьшение концентрации C с увеличением расстояния x .

Решая уравнение (7.8) относительно количества продиффундировавшего вещества G , получим

$$G = -DF \frac{dC}{dx} \tau.$$

Если количество диффундирующего вещества G выражать в кг, время τ — в с, поверхность F — в м^2 , концентрацию C — в $\text{кг}/\text{м}^3$, то коэффициент диффузии D будет иметь размерность

$$[D] = [\text{кг} \cdot \text{м} / (\text{м}^2 (\text{кг}/\text{м}^3) \text{с})] = [\text{м}^2/\text{с}].$$

Коэффициент диффузии какого-либо вещества есть его физическая характеристика, определяющая способность проникновения вещества в какую-либо среду. Числовые значения коэффициентов диффузии зависят от рода

диффундирующего вещества и среды, в которой протекает диффузия, а также от температуры и, в меньшей мере, от давления и концентрации.

Ввиду сложности механизма массоотдачи в фазах принимают, что скорость массоотдачи пропорциональна разности концентраций в ядре и на границе фазы, и поверхности контакта фаз (или наоборот).

Конвективная диффузия. Молекулярная диффузия, происходящая в неподвижной среде, протекает весьма медленно. Для ускорения процесса переноса вещества используется диффузия в движущейся среде, или *конвективная диффузия*. В этом случае масса переходит из одной фазы в другую не только вследствие молекулярного движения, но и переноса при относительном движении фаз.

Изменение массы распределяемого в фазах вещества за счет конвекции и молекулярной диффузии в элементарном объеме составляет величину:

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

т. е. полное приращение в элементарном объеме составит:

$$dG = dG_x + dG_y + dG_z = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) dx dy dz d\tau,$$

где w_x, w_y, w_z — скорости переноса массы по направлениям x, y, z в объеме V .

После сокращений и перегруппировки получим *дифференциальное уравнение конвективной диффузии*, которое выражает закон распределения концентраций:

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

При установившемся состоянии движения потока приращение количества распределяемого между фазами компонента составит:

$$dG_x = \frac{\partial(w_x C)}{\partial x} dV d\tau;$$

$$dG_y = \frac{\partial(w_y C)}{\partial y} dV d\tau;$$

$$dG_z = \frac{\partial(w_z C)}{\partial z} dV d\tau.$$

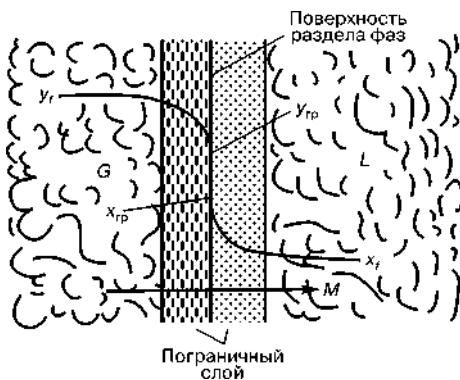
В неподвижной среде скорости $w_x = w_y = w_z = 0$; в этом случае получим дифференциальное уравнение молекулярной диффузии или 2-й закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right).$$

Полное математическое описание процесса должно включать дифференциальные уравнения гидродинамики (уравнение Навье — Стокса и неразрывности), а также уравнение условий на границе фазы.

Рис. 7.11
Схема процесса массопередачи на границе раздела фаз в системе с подвижной границей фаз:

M — количество распределяемого вещества; $y_{гр}$, $x_{гр}$ — концентрации распределяемого вещества на границе раздела фаз; y_f , x_f — концентрации распределяемого вещества в фазах.



Массообмен в системах с подвижной границей фаз. При таком виде массообмена в ядре потока фазы перенос к подвижной границе фазы осуществляется молекулярной и турбулентной (конвективной) диффузией, последняя намного превосходит молекулярную диффузию. В пограничном слое скорость переноса определяется скоростью молекулярной диффузии (рис. 7.11).

Подобно процессам теплоотдачи концентрация распределяемого вещества в элементарном объеме фазы в граничном диффузионном слое меняется как за счет молекулярной диффузии, так и за счет механического переноса этого элемента в зоны с различной концентрацией (конвективной диффузии).

Уравнение конвективной диффузии имеет следующий вид:

$$G = \beta \Delta C F,$$

где G — количество вещества, переносимого из фазы, отдающей вещество, к поверхности раздела фаз (или от поверхности раздела фаз в фазу, воспринимающую это вещество), кг/с; β — коэффициент массоотдачи, м/с; ΔC — разность концентраций распределяемого вещества в ядре фазы C_ϕ и у поверхности раздела фаз $C_{гр}$ (или в обратном направлении), кг/м³; F — поверхность раздела фаз, м².

Коэффициент массоотдачи зависит от гидродинамических, физических и геометрических факторов и определяется экспериментальным путем с обработкой данных при помощи теории подобия.

Масса вещества, кг/с, переносимая в единицу времени к границе фазы:

$$dG = \beta(C_\phi - C_{гр})dF;$$

та же масса вещества переносится молекулярной диффузией через пограничный слой:

$$dG = -D \frac{dC}{dn} dF.$$

Подобие условий переноса на границе фазы:

$$\beta(C_\phi - C_{гр}) = -D \cdot \frac{dC}{dn},$$

ИЛИ

$$\beta \cdot \Delta C = -D \cdot \frac{dC}{dn}.$$

Приложение теории подобия к процессам массопередачи показало, что эти процессы определяются критерием гидродинамического подобия Рейнольдса (Re), диффузионными критериями Нуссельта (Nu) и Прандтля (Pr).

Критерии Re и Pr являются определяющими, критерий Nu — определяемым, поскольку он включает коэффициент массоотдачи. Зависимость между критериями выражается в общем виде уравнением

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}).$$

По найденному значению Nu вычисляют коэффициент массоотдачи β .

Ниже приводятся значения диффузионных критериев и критерия Рейнольдса:

$$\text{Nu} = \frac{\beta l}{D};$$

$$\text{Re} = \frac{vl\rho}{\mu};$$

$$\text{Pr} = \frac{\mu}{\rho D}.$$

Здесь β — коэффициент массоотдачи, м/с; l — определяющий геометрический размер, м; D — коэффициент диффузии, м²/с; v — скорость, м/с; ρ — плотность, кг/м³; μ — динамическая вязкость, Па·с.

Массообмен в системах с твердой фазой. Такой вид массообмена (рис. 7.12) происходит в процессах адсорбции, сушки, экстракции из твердых пористых материалов. В этом виде массообмена протекает два процесса:

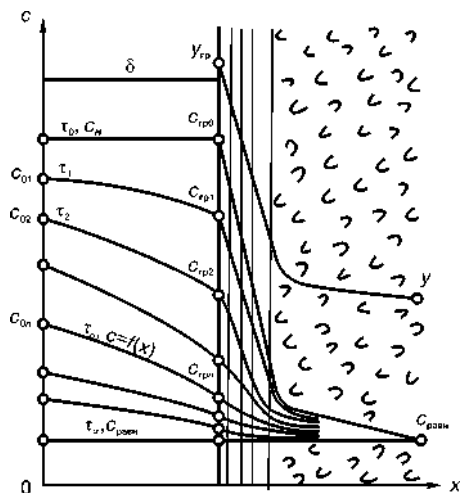


Рис. 7.12

Схема процесса массопередачи
в системе с твердой фазой:

δ — толщина твердой фазы; $C_{\text{гр}0}, \dots, C_{\text{гр}n}$ — концентрации на границе раздела фаз; C_{01}, \dots, C_{0n} — концентрации в твердой фазе; τ_1, \dots, τ_n — моменты времени.

- 1) перемещение вещества внутри пор твердого тела к поверхности раздела фаз (или от нее) вследствие внутренней массоотдачи — массопроводности (внутренняя диффузия);
- 2) перенос того же вещества от границы фаз в ядро потока жидкости (газа, пара) путем внешней конвективной массоотдачи.

Процессы массообмена между жидкостью или газом и твердым телом протекают в нестационарном режиме. Характерной особенностью такого режима является изменение концентрации переходящего вещества в объеме твердого тела (от точки к точке) и во времени.

При массообмене твердого тела с потоком жидкости (газа) сначала изменяется концентрация поверхностного слоя, а с течением времени изменяются также концентрации внутренних слоев (рис. 7.12).

Таким образом, между точками на поверхности твердого тела и в его центре возникает разность концентраций, которая постепенно уменьшается, достигая нуля в момент, когда концентрация во всех точках тела выравнивается и становится равной концентрации переходящего вещества в омывающем потоке жидкости (газа). В этот момент массообмен прекращается.

Концентрация вещества в твердом теле изменяется от $C_n = \text{const}$ при $\tau = 0$ до $C = C_p$ при $\tau = \infty$.

Перенос массопроводностью является типично неустановившимся процессом, т. е. изменяется в пространстве и во времени:

$$C = f(x) \sim \frac{\partial C}{\partial x},$$

а также

$$C = f(\tau).$$

Кинетический закон массопроводности в твердом теле:

$$dG = -D_m \frac{\partial C}{\partial n} dF d\tau,$$

где D_m — коэффициент массопроводности (коэффициент внутренней или стесненной диффузии), $\text{м}^2/\text{с}$.

Дифференциальное уравнение массопроводности

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_m \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (7.9)$$

так как $w_x = w_y = w_z = 0$.

Уравнение подобия условий на границе раздела фаз

$$dG = \beta \Delta C dF d\tau = -D_m \frac{\partial C}{\partial n} dF d\tau;$$

$$\beta \Delta C = -D_m \frac{\partial C}{\partial n}.$$

Критерии подобия массопереноса в твердой фазе: $\text{Bi} = \frac{\beta l}{D_m}$ — диффузион-

ный критерий Био; $\text{Fo} = \frac{D_m \tau}{l^2}$ — диффузионный критерий Фурье.

Определяемой величиной в системах с твердой фазой является параметрический критерий — безразмерная концентрация распределяемого вещества в точке с координатой x :

$$\frac{C - C_p}{C_n - C_p} = f\left(\text{Bi}, \text{Fo}, \frac{x}{\delta}\right),$$

где δ — определяющий геометрический размер.

7.4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРИ МАССОПЕРЕДАЧЕ

При массообмене контакт фаз может осуществляться либо непрерывно, либо ступенчато, когда в каждой ступени фазы взаимодействуют друг с другом, а по выходу из ступени — разделяются. В обоих случаях эффективность массообмена определяется направлением относительного движения фаз и структурой их потоков. По направлению относительного движения фаз различают: *прямоток* (рис. 7.13) и *противоток* (рис. 7.14).

В том и другом случаях используются уравнения материального и энергетического балансов.

При прямотоке (рис. 7.13) взаимодействующие фазы G и L движутся в одном направлении, и по пути их движения происходит массообмен.

При противотоке (рис. 7.14) массообмен происходит в пути при движении фаз G и L навстречу друг другу.

При прямотоке величина движущей силы процесса массопередачи уменьшается по длине поверхности контакта фаз, и составы фаз изменяются в одном направлении, асимптотически приближаясь к равновесным (рис. 7.15а). При противотоке составы фаз изменяются в противоположных направлениях (рис. 7.15б).

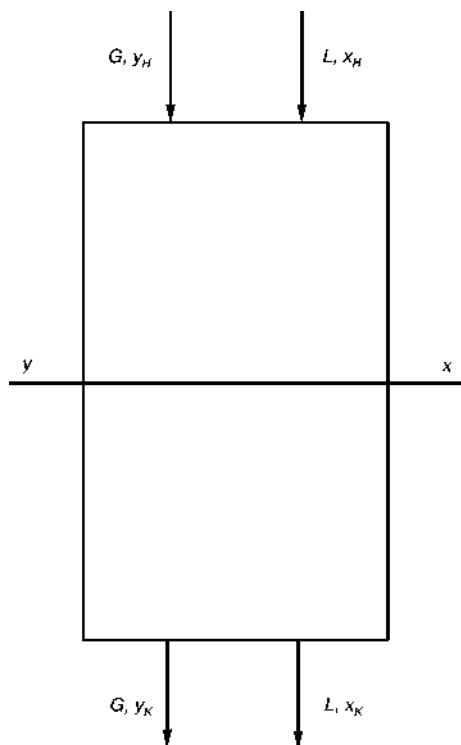


Рис. 7.13
Схема материальных потоков
при прямотоке

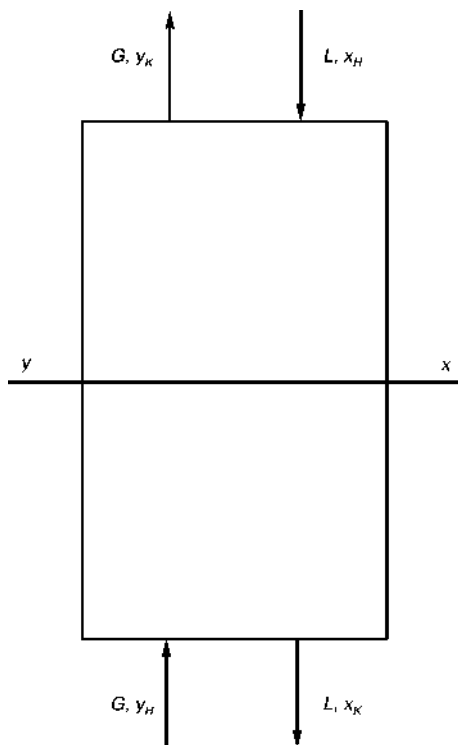


Рис. 7.14
Схема материальных потоков
при противотоке

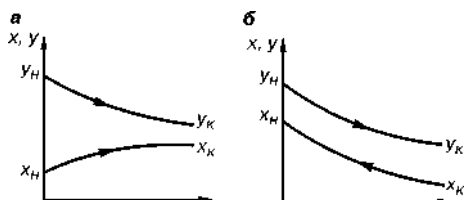


Рис. 7.15
Изменение составов фаз
по длине аппарата:
а — при прямотоке; б — при противотоке.

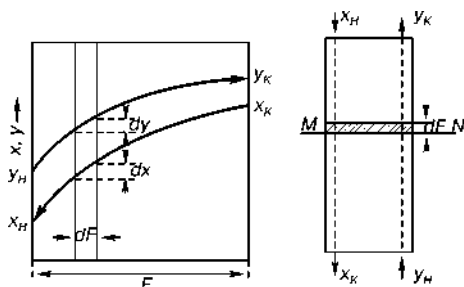


Рис. 7.16
К выводу уравнения линии
рабочих концентраций

Если цель процесса — получение наибольших значений x_K и наименьших y_K при заданных значениях x_H и y_H , то она достигается при противотоке в большей степени, чем при прямотоке.

Диффузионные процессы, как правило, осуществляются по противоточной схеме движения фаз как это представлено на схеме и диаграмме (рис. 7.16).

Допустим, что распределяемый между фазами компонент переходит из фазы Φ_x в фазу Φ_y (рис. 7.16), вследствие чего концентрация фазы Φ_y увеличивается, а концентрация фазы Φ_x уменьшается. Для бесконечно малого элемента поверхности dF фазового контакта материальный баланс в отношении распределяемого между фазами компонента выразится уравнением

$$G_y dy = -G_x dx,$$

а для всей поверхности фазового контакта, при установившемся состоянии процесса

$$G_y(y_K - y_H) = G_x(x_H - x_K).$$

Последнее уравнение характеризует зависимость между рабочими концентрациями фаз в диффузионных процессах. Для любого произвольного сечения межфазного взаимодействия MN , с концентрацией фаз y и x , это уравнение можно переписать в виде:

$$G_y(y_K - y) = G_x(x_H - x),$$

или

$$y = \frac{G_x}{G_y} x + \left(y_K - \frac{G_x}{G_y} x_H \right). \quad (7.10)$$

Полученное уравнение (7.10), называемое уравнением рабочей линии, выражает зависимость между неравновесными составами фаз (y и x) противоточного процесса массопередачи.

В каждом конкретном случае величины G_y , G_x , y_K и x_H известны и постоянны и, следовательно, уравнение материального баланса (7.10) является уравнением прямой

$$y = Ax + B$$

с наклоном к горизонтальной оси под углом α , тангенс которого равен $\frac{G_x}{G_y}$.

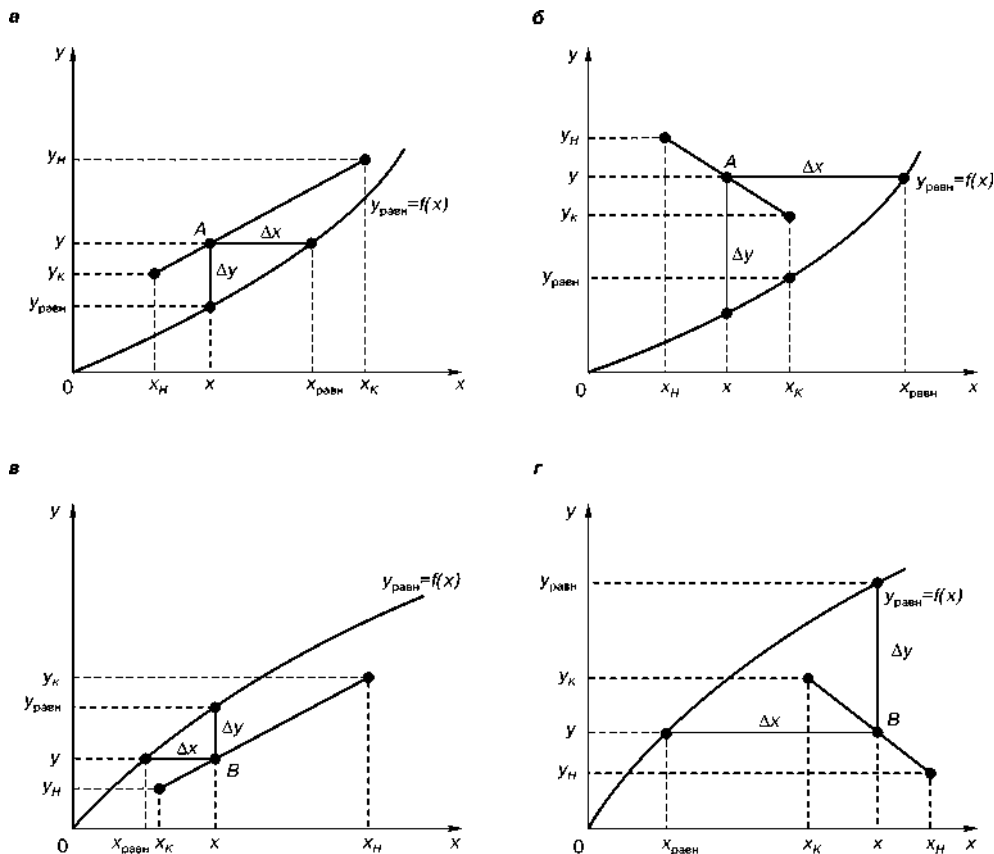


Рис. 7.17
Рабочие линии процессов массопередачи:
а, в — противоток; б, г — прямоток.

Изображения рабочих линий процесса массопередачи для противотока и прямотока представлены на рисунке 7.17.

Направление переноса распределяемого вещества можно определить на диаграмме $y-x$ по расположению равновесной и рабочей линий.

Если рабочая линия расположена выше линии равновесия (рис. 7.17а, б), то для любой точки, расположенной на этой линии (точка А), $y > y_{\text{равн}}$ и $x < x_{\text{равн}}$, где $y_{\text{равн}}$ и $x_{\text{равн}}$ — равновесные составы фаз, соответствующие текущим концентрациям y и x . В этом случае распределяемое вещество будет переходить из фазы G_y в фазу G_x .

Если рабочая линия расположена ниже линии равновесия (рис. 7.17в, г), то для произвольно выбранной точки В концентрации $y < y_{\text{равн}}$ и $x > x_{\text{равн}}$. При таком процессе распределяемый компонент будет переходить из фазы G_x в фазу G_y .

При таком процессе массообмена распределяемое вещество будет переходить из фазы Φ_x в фазу Φ_y , причем движущая сила процесса в точке В, выраженная через концентрации соответствующих фаз, может быть выражена как $\Delta y = y_p - y$ и $\Delta x = x - x_p$.

7.5. ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРИ МАССООБМЕНЕ

Причиной (движущей силой) процесса массопередачи — перехода какого-либо компонента из одной фазы в другую (например, из жидкой фазы Φ_x с мольной концентрацией переходящего компонента x в газовую фазу Φ_y с мольной концентрацией y) является неравновесность соприкасающихся фаз, их отклонение от состояния динамического равновесия. Перемещение компонента происходит в направлении уменьшения его химического потенциала.

В химической термодинамике устанавливается, что величина этого отклонения, при равенстве температур и давлений фаз, определяется разностью химических потенциалов переходящего компонента ($\mu_x - \mu_y$), которая и является движущей силой процесса массопередачи. При равновесии фаз потенциалы μ_x и μ_y равны.

Заменяя потенциал μ_x равным ему потенциалом равновесной газовой смеси μ_y^* , получим для движущей силы процесса массопередачи выражение

$$\mu_x - \mu_y = \mu_y^* - \mu_y.$$

Из последних равенств следует, что движущая сила процесса ($\mu_x - \mu_y$) может быть выражена двумя способами: либо как разность химических потенциалов, взятых по газовой фазе, либо как разность потенциалов, взятых по жидкой фазе. При этом необходимо учесть, что газовая фаза с потенциалом μ_y^* и концентрацией y^* , так же как и жидкая фаза с потенциалом μ_x^* и концентрацией x^* , — фазы гипотетические, в реальном процессе массопередачи отсутствующие.

Поскольку химические потенциалы компонентов неидеальных смесей являются сложными функциями состава, при анализе процессов массопередачи обычно рассматривают изменение не химических потенциалов, а концентраций компонентов, с помощью которых также может быть охарактеризовано отклонение фаз Φ_x и Φ_y от состояния равновесия. Это объясняется тем, что концентрации компонентов поддаются непосредственному определению и чаще всего рассматриваются как параметры состояния двух- и многокомпонентных систем. Однако в отличие от разности химических потенциалов ($\mu_x - \mu_y$), которая равна нулю при равновесии фаз, разность концентраций ($x - y$), в общем случае не равна нулю при равновесии, не может служить мерой отклонения фаз от равновесного состояния, т. е. движущей силой процесса массопередачи.

Движущей силой массообменных процессов является разность между рабочей концентрацией распределяемого вещества в одной фазе и концентрацией распределяемого вещества в этой же фазе (или наоборот), взятую с положительным знаком, при условии существования динамического равновесия между фазами. Таким образом, разность между рабочей и равновесной концентрациями распределяемого компонента и является движущей силой массопередачи в диффузионных процессах.

Таким образом, движущая сила массообменных процессов может быть выражена через концентрации той или иной фазы. Так как концентрации могут быть выражены в различных единицах (см. главу 1), то движущая сила процесса массопередачи может иметь различные значения.

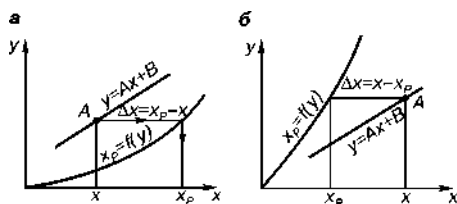


Рис. 7.18
Варианты выражения движущей силы
через Δx

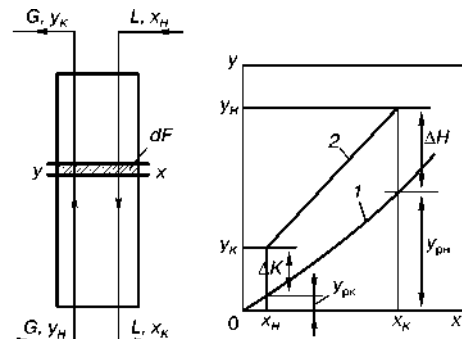


Рис. 7.19
К расчету средней движущей силы
процессов массообмена:
1 — линия равновесия; 2 — рабочая линия.

ции y и x . Для анализа и расчета процессов массообмена необходимо знать среднюю движущую силу (или среднюю разность концентраций) Δy или Δx . Для нахождения этой величины рассмотрим процесс массообмена со встречным движением двух фаз (газ — жидкость или жидкость — жидкость), массовые расходы которых составляют G_y и G_x , а начальные и конечные концентрации переходящего вещества равны соответственно y_n, y_k и x_n, x_k (рис. 7.19).

Путем совместного анализа уравнения массопередачи и уравнения материального баланса получено следующее выражение для средней движущей силы процесса, выраженной через концентрации переходящего вещества в потоке G_y :

$$\Delta y = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y_p}}. \quad (7.11)$$

Средняя движущая сила может быть выражена также через концентрации переходящего вещества в потоке G_x :

$$\Delta x = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x_p - x}}. \quad (7.12)$$

Движущую силу массопередачи в концентрациях фазы Φ_y обозначают как $\Delta y = y^* - y$ или $\Delta y = y - y^*$, а в концентрациях фазы Φ_x соответственно $\Delta x = x - x^*$ или $\Delta x = x^* - x$.

Для любого случая массообмена движущую силу массопередачи можно выразить графически путем нанесения на диаграмму $y-x$ линии равновесия $y_p = f(x)$ и линии рабочих концентраций $y = \varphi(x)$, как это показано на рисунке 7.18.

Как видно из рисунка 7.18, распределяемый между фазами компонент переходит в ту фазу, рабочая концентрация которой меньше равновесной.

Движущей силой процессов массообмена является положительная разность между рабочей и равновесной концентрациями (или наоборот) переходящего вещества в любой фазе. Указанная разность обычно непрерывно изменяется вдоль межфазной поверхности, поскольку непрерывно и по-разному изменяются сами концентрации

Интегралы в выражениях (7.11) и (7.12) определяются графическим способом. В частном случае, когда линия равновесия является прямой, значения интегралов можно рассчитать аналитически. Если зависимость равновесия между фазами имеет вид $y^* = mx$, то

$$\int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - y_p} = \int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - mx}.$$

Подставляя в данное выражение значение x из уравнения материального баланса $G_y(y - y_K) = G_x(x - x_H)$, получаем:

$$\begin{aligned} \int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - mx} &= \int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y \left(1 - m \frac{G_y}{G_x} \right) - m \left(x_H - \frac{G_y}{G_x} y_K \right)} = \\ &= \frac{1}{1 - m \frac{G_y}{G_x}} \ln \frac{y_H - mx_H - m \frac{G_y}{G_x} (y_H - y_K)}{y_K - mx_H}. \end{aligned}$$

Из уравнения материального баланса процесса массообмена

$$G_y(y_H - y_K) = G_x(x_K - x_H)$$

подставим значение разности $(y_H - y_K)$:

$$\int_{y_K}^{y_H} \frac{dy}{y - y_p} = \frac{1}{1 - m \frac{G_y}{G_x}} \ln \frac{y_H - mx_K}{y_K - mx_H}.$$

Таким образом, искомая средняя движущая сила процесса будет:

$$\Delta_y = \frac{(y_H - y_K) \left(1 - m \frac{G_y}{G_x} \right)}{\ln \frac{y_H - mx_K}{y_K - mx_H}}.$$

После подстановки значения $\frac{G_y}{G_x}$ из уравнения материального баланса процесса массообмена, а также соотношений $mx_K = y_{pH}$ и $mx_H = y_{pK}$ находим:

$$\Delta_y = \frac{(y_H - y_{pH}) - (y_K - y_{pK})}{\ln \frac{y_H - y_{pH}}{y_K - y_{pK}}} = \frac{\Delta_H - \Delta_K}{\ln \frac{\Delta_H}{\Delta_K}}. \quad (7.13)$$

Выражение (7.13) справедливо не только при противотоке, но и в случае прямотока.

7.6. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕДАЧИ

Любой физический процесс протекает во времени с той или иной скоростью, причем в общем случае скорость процесса пропорциональна его движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению.

Исходя из этого, скорость передачи распределяемого между фазами компонента, кмоль/(м²·с), пропорциональна движущей силе массообмена Δy или Δx и обратно пропорциональна сопротивлению в фазах R_y или R_x :

$$\begin{aligned} \frac{dG}{\tau dF} &= \frac{\Delta y}{R_y} \\ \text{или} \quad \frac{dG}{\tau dF} &= \frac{\Delta x}{R_x}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

где G — количество распределяемого между фазами компонента, переходящего из одной фазы в другую, кмоль; τ — длительность процесса, с; F — поверхность контакта фаз, м².

Величина, обратная сопротивлению процесса R , является коэффициентом массопередачи:

$$K = \frac{1}{R}.$$

Размерности R и K зависят от способа выражения движущей силы.

Подставив в уравнение (7.14) вместо сопротивлений R_y и R_x обратные им величины $\frac{1}{R_y} = K_y$ и $\frac{1}{R_x} = K_x$ — коэффициенты массопередачи, получим

$$\begin{aligned} \frac{dG}{\tau dF} &= K_y \Delta y \\ \text{и} \quad \frac{dG}{\tau dF} &= K_x \Delta x. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Так как Δy и Δx являются величинами безразмерными, то коэффициенты массопередачи K_y и K_x имеют следующую размерность $[K_y] = [\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})]$ и $[K_x] = [\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})]$.

Уравнение (7.15) показывает, какое количество данного компонента переходит вследствие диффузии из одной фазы в другую через 1 м² поверхности соприкосновения фаз, за время в одну секунду, при разности рабочей и равновесной концентраций, равной единице, при этом K_y выражается через концентрации распределяемого между фазами компонента в единицах концентрации фазы Φ_y , а K_x — через концентрации распределяемого между фазами компонента в единицах концентрации фазы Φ_x .

В двухфазной системе, состоящей из фаз Φ_x и Φ_y , возможно протекание процесса массопередачи в двух направлениях: в одном случае распределяемый компонент переходит из фазы Φ_y в фазу Φ_x , в другом, наоборот, переходит из фазы Φ_x в фазу Φ_y , причем в обоих случаях движущая сила процесса может быть выражена либо через концентрацию распределяемого компонента в фазе Φ_y , либо через концентрацию этого же компонента в фазе Φ_x .

Выразив движущую силу процесса через концентрацию в фазе Φ_y , рассмотрим случай массопередачи, когда распределяемый между фазами компонент переходит из фазы Φ_x в фазу Φ_y (рис. 7.20).

Через элемент межфазной поверхности dF за промежуток времени τ в фазу Φ_y согласно уравнению (7.15) перейдет количество распределяемого компонента:

$$dG = K_y \tau (y_p - y) dF. \quad (7.16)$$

При этом содержание данного компонента изменится в фазе Φ_y на величину

$$dy = \frac{dG}{G_y \tau}$$

и в фазе Φ_x на величину

$$dx = \frac{dG}{G_x \tau}.$$

В случае линейной равновесной зависимости

$$y_p = k_1 x$$

и, следовательно,

$$dy_p = k_1 dx = \frac{k_1 dG}{G_x \tau},$$

а изменение движущей силы процесса на выделенном элементе поверхности составит:

$$dy_p - dy = d(y_p - y) = \frac{k_1 dG}{G_x \tau} - \frac{dG}{G_y \tau} = dG \left(\frac{k_1}{G_x \tau} - \frac{1}{G_y \tau} \right) = dG n,$$

откуда

$$dG = \frac{d(y_p - y)}{n},$$

где

$$n = \left(\frac{k_1}{G_x \tau} - \frac{1}{G_y \tau} \right).$$

Подставив найденное значение dG в уравнение (7.16), получим

$$\frac{d(y_p - y)}{y_p - y} = n K_y \tau dF,$$

или

$$\int_{(y_{pk} - y_n)}^{(y_{pn} - y_k)} \frac{d(y_p - y)}{y_p - y} = n K_y \tau \int_0^F dF,$$

откуда

$$\ln \frac{y_{pn} - y_k}{y_{pk} - y_n} = n K_y \tau F. \quad (7.17)$$

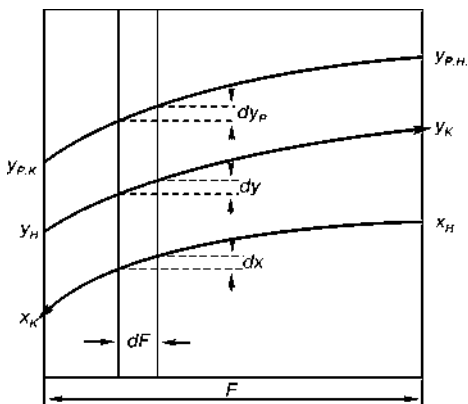


Рис. 7.20
К выводу основного уравнения массопередачи (при переходе распределяемого вещества из фазы Φ_x в фазу Φ_y и выражении движущей силы процесса в концентрациях фазы Φ_y)

Имея в виду, что

$$y_{\text{рн}} - y_{\text{к}} = \Delta y_{\text{н}}$$

и

$$y_{\text{рк}} - y_{\text{н}} = \Delta y_{\text{к}}$$

уравнение (7.17) можно переписать в таком виде:

$$\ln \frac{\Delta y_{\text{н}}}{\Delta y_{\text{к}}} = n K_y \tau F. \quad (7.18)$$

Уравнение материального баланса для данного случая, принимая G_y и G_x постоянными величинами, выражается для фазы Φ_y как

$$G = G_y (y_{\text{к}} - y_{\text{н}}) \tau$$

и для фазы Φ_x как

$$G = G_x (x_{\text{н}} - x_{\text{к}}) \tau = G_x \frac{1}{k_1} (y_{\text{рн}} - y_{\text{рк}}) \tau.$$

Подставив последние два уравнения в выражение для n , получим:

$$n = \left(\frac{k_1}{G_x \tau} - \frac{1}{G_y \tau} \right) = \frac{y_{\text{рн}} - y_{\text{рк}} - y_{\text{к}} + y_{\text{н}}}{G} = \frac{(y_{\text{рн}} - y_{\text{к}}) - (y_{\text{рк}} - y_{\text{н}})}{G}$$

или

$$n = \frac{\Delta y_{\text{н}} - \Delta y_{\text{к}}}{G}.$$

Подставив найденное значение n в уравнение (7.18) и решая это уравнение относительно G , получим

$$G = K_y F \tau \frac{\Delta y_{\text{н}} - \Delta y_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta y_{\text{н}}}{\Delta y_{\text{к}}}}$$

или

$$G = K_y F \tau \Delta y_y, \quad (7.19)$$

где

$$\Delta y_y = \frac{\Delta y_{\text{н}} - \Delta y_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta y_{\text{н}}}{\Delta y_{\text{к}}}}. \quad (7.20)$$

Выражая движущую силу процесса в концентрациях распределяемого вещества в фазе Φ_x , найдем аналогично для случая перехода данного компонента из фазы Φ_x в фазу Φ_y (рис. 7.21):

$$G = K_x F \tau \Delta x_x, \quad (7.21)$$

где

$$\Delta x_x = \frac{\Delta x_{\text{н}} - \Delta x_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta x_{\text{н}}}{\Delta x_{\text{к}}}}. \quad (7.22)$$

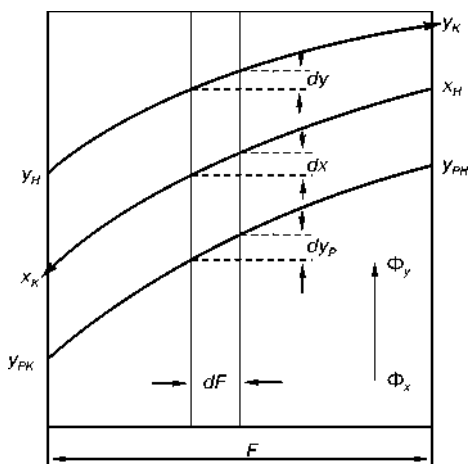


Рис. 7.21

К выводу основного уравнения массопередачи (при переходе распределяемого вещества из фазы Φ_x в фазу Φ_y и при выражении движущей силы процесса в концентрациях фазы Φ_x)

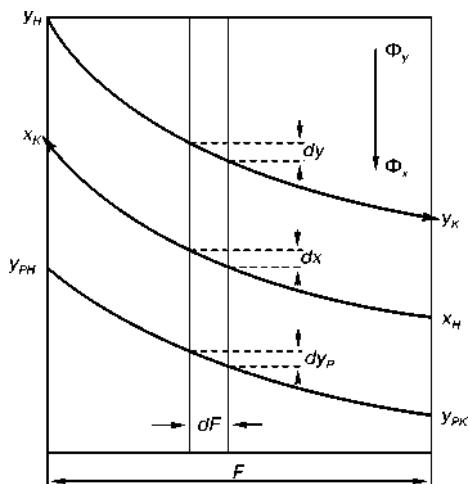


Рис. 7.22

К выводу основного уравнения массопередачи (при переходе распределяемого вещества из фазы Φ_y в фазу Φ_x и выражении движущей силы процесса в концентрациях фазы Φ_y)

Аналогичные уравнения могут быть получены и для случая перехода распределяемого компонента из фазы Φ_y в фазу Φ_x при выражении движущей силы процесса через концентрации в фазе Φ_y . Для этого случая получим уравнения (7.19) и (7.20) согласно рисунку 7.22:

$$\Delta y_H = y_H - y_{PK};$$

$$\Delta y_K = y_K - y_{PH}.$$

А при выражении движущей силы через концентрации в фазе Φ_x получим уравнения (7.21) и (7.22) согласно рисунку 7.23:

$$\Delta x_H = x_{PH} - x_K;$$

$$\Delta x_K = x_{PK} - x_H.$$

Уравнения (7.19)–(7.22) являются основными уравнениями массопередачи. Через заданные величины начальных и конечных концентраций распределяемого компонента они связывают производительность диффузионных процессов и поверхность фазового контакта. Эта поверхность определяется из выражений

$$F = \frac{G}{K_y \tau \Delta y}; \quad F = \frac{G}{K_x \tau \Delta x}.$$

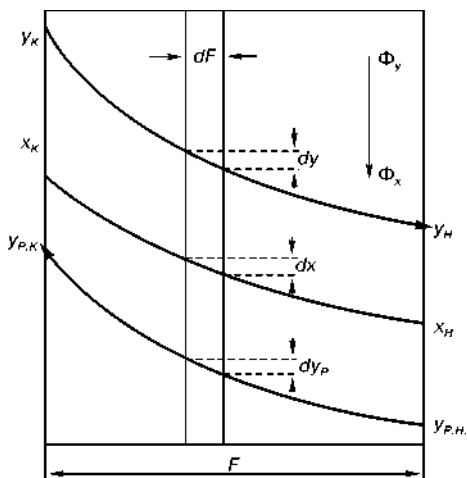


Рис. 7.23

К выводу основного уравнения массопередачи (при переходе распределяемого вещества из фазы Φ_y в фазу Φ_x и выражении движущей силы процесса в концентрациях фазы Φ_x)

ГЛАВА 8 СОРБЦИОННЫЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Все поверхностные явления сводятся к взаимодействию атомов и молекул, которые происходят в двумерном пространстве при непосредственном участии свободной энергии поверхности. Любую твердую поверхность можно представить себе как «универсальный магнит», притягивающий любые частицы, оказавшиеся поблизости. Отсюда вывод: поверхность любого твердого тела обязательно «загрязнена» молекулами воздуха и воды. Опыт показывает, что чем выше степень дисперсности данного тела, тем больше количество частиц другого тела оно может поглотить своей поверхностью. Процесс самопроизвольного концентрирования растворенного или парообразного вещества (газа) на поверхности твердого тела или жидкости носит название *сорбции*. Поглощающее вещество называется *сорбентом*, а поглощаемое *сорбтивом*. Процесс, обратный сорбции, называется *десорбцией*.

Сорбционными процессами в общем случае называются такие процессы, в которых происходит поглощение вещества на поверхности раздела двух фаз, независимо от механизма поглощения.

В зависимости от того насколько глубоко проникают частицы, когда вещество поглощается на поверхности тела, различают *адсорбцию* и *абсорбцию*, когда вещество поглощается всем объемом тела.

8.1. ОСНОВЫ МЕЖФАЗНОЙ СОРБЦИИ (АДСОРБЦИЯ)

Адсорбция в широком смысле означает всякое изменение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз. В растворах адсорбция сопровождается изменением поверхностного натяжения. В поверхностном слое раствора увеличивается концентрация компонента с меньшим поверхностным натяжением.

Адсорбция — явление самопроизвольного концентрирования веществ на межфазной поверхности. Адсорбция сопровождается повышением содержа-

ния компонента в поверхностном слое по сравнению с его содержанием во внутренних слоях.

Адсорбционные явления развиваются на границе твердой или жидкой фазы с другой жидкой фазой или газом. Наибольшее практическое значение имеет рассматриваемая далее адсорбция на поверхности твердых частиц.

Процессы адсорбции отличаются избирательностью и обратимостью, позволяя поглощать (адсорбировать) из парогазовых смесей и растворов один или несколько компонентов, а затем в других условиях выделять (десорбировать) их из твердой фазы. При этом избирательность зависит от природы адсорбента и адсорбируемых веществ, а предельное удельное количество поглощаемого вещества зависит еще от его концентрации в исходной смеси и температуры, в случае газов — также от давления. Процесс адсорбции прекращается после заполнения активной поверхности адсорбента молекулами адсорбата, т. е. до достижения равновесия системы, характеризуемого полным насыщением адсорбента в данных условиях.

Важной характеристикой адсорбентов является их активность, или адсорбционная способность, выражающая предельное количество вещества a (г, кмоль), которое может поглотить единица массы или объема адсорбента. Величина a зависит от типа адсорбента, его пористой структуры, природы поглощаемого вещества, концентрации c , температуры T (в случае газов и паров — от парциального давления p_i поглощаемого компонента).

При прочих равных условиях количество адсорбируемого вещества (адсорбата) будет возрастать по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Сильно развитую поверхность имеют вещества с очень высокой пористостью, губчатой структурой или в состоянии тончайшего измельчения.

Для поглощения примесей в качестве адсорбента часто применяют активированный уголь (древесный, костяной и др.), поверхность которых может превышать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Его чрезвычайно развитая поверхность лишь в несколько раз меньше максимально возможной, которую можно получить при условии, что все атомы углерода будут расположены в один, так называемый *мономолекулярный слой*. В частности, активированный уголь прекрасно поглощает органические вещества из окружающей среды при весьма малых их концентрациях. Это свойство активированного угля используют в противогасах.

Хорошими адсорбентами являются также гель кремниевой кислоты (силикагель), глинозем, каолин, некоторые алюмосиликаты и другие вещества.

По характеру взаимодействия адсорбата с поверхностью различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия, она, как правило, является обратимой. Межмолекулярные силы слабы, поэтому при физической адсорбции происходит лишь небольшая деформация адсорбированных частиц.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется за счет ненасыщенных валентных сил поверхностного слоя. При этом могут образовываться поверхностные химические соединения, свойства и строение которых еще мало изучены. При образовании поверхностных соединений не-

обходимо преодолеть энергетический барьер, который обычно составляет 40...100 кДж/моль. Поскольку хемосорбция требует значительной энергии активации, ее иногда называют *активированной* адсорбцией.

Косвенным критерием определения типа адсорбции является величина теплоты адсорбции. Теплота адсорбции Q — теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции, отнесенная к 1 молю адсорбата. Если $Q < 30...40$ кДж/моль, говорят о физической адсорбции, при $Q > 40$ кДж/моль — о хемосорбции.

Величины физической и химической адсорбции с ростом температуры уменьшаются, однако при определенной температуре физическая адсорбция может скачкообразно перейти в активированную.

С количественной стороны адсорбция — удельный поверхностный избыток массы компонента в поверхностном слое, который для двухфазной системы может быть выражен соотношением:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - (N'_i + N''_i)}{S},$$

где Γ_i — адсорбция i -го компонента, моль/м² (молекул/м²); N_i — общее количество i -го компонента в системе, моль (молекул); N'_i и N''_i — количество i -го компонента в первой и второй фазах системы; S — величина межфазной поверхности, м².

Гиббсом получено термодинамическое соотношение между тремя характеристиками поверхности раздела фаз: адсорбцией, поверхностным натяжением и химическим потенциалом компонента в поверхностном слое.

Количественно процесс адсорбции на поверхности раствора может быть выражен уравнением Гиббса (2.1):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

или

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}, \quad (8.1)$$

где Γ — избыточная удельная адсорбция, моль/м², которая показывает на сколько 1 м² поверхностного слоя содержит больше (меньше) молей растворенного вещества, чем такой же слой в объеме фазы; c — молярная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, кмоль/м³; $R = 8,314$ Дж/(моль·град) — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; σ — поверхностное натяжение раствора, Дж/м²; $\frac{d\sigma}{dc}$ — мера поверхностной активности, характеризующая изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации при постоянной величине поверхности, Н/м; p — парциальное давление паров компонента в объемной фазе, Па.

Если концентрация вещества в поверхностном слое возрастает, то адсорбция называется положительной, при уменьшении концентрации она отрицательна. Из уравнения (8.1) следует, что если $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция), а при $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция).

При положительной адсорбции концентрация растворенного вещества больше в поверхностном слое, чем в глубине фазы, а $\sigma_2 < \sigma_1$.

Для описания монослойной локализованной адсорбции на однородной твердой поверхности используют уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{kc}{1+kc} \quad (8.2)$$

или

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{c}{\alpha + c}, \quad (8.3)$$

где Γ — равновесная избыточная адсорбция ПАВ из раствора (моль/м²) с концентрацией c , моль/дм³; Γ_{\max} — константа, значение которой соответствует максимальной адсорбции ПАВ поверхностным слоем, моль/м²; k — константа, величина которой зависит от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ, м³/моль; α — эмпирическая константа, индивидуальная для каждого вещества.

Константы Γ_{\max} и k в уравнении Ленгмюра определяют графически, приводя это уравнение к линейному виду:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot c + \frac{1}{\Gamma_{\max}k}. \quad (8.4)$$

Графическое изображение уравнения (8.4) приведено на рисунке 8.1.

Тангенс угла наклона φ прямой к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}; \quad \Gamma_{\max} = \frac{x}{y} = \operatorname{ctg} \varphi.$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси $\frac{c}{\Gamma}$ есть $\frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot k}$, откуда можно определить k .

Для легкоподвижных поверхностей раздела систем ж — г, ж — ж, решая совместно уравнения Гиббса и Ленгмюра, можно получить зависимость поверхностного натяжения растворов органических соединений от их концентрации (уравнение Шишковского):

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + kc), \quad (8.5)$$

где σ — поверхностное натяжение раствора, Дж/м²; σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя; B — константа для данного гомологического ряда, не зависящая от длины углеводородного радикала.

Из уравнения Шишковского (8.5) может быть найдена необходимая для использования уравнения Гиббса производная:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{kB}{1+kc}. \quad (8.6)$$

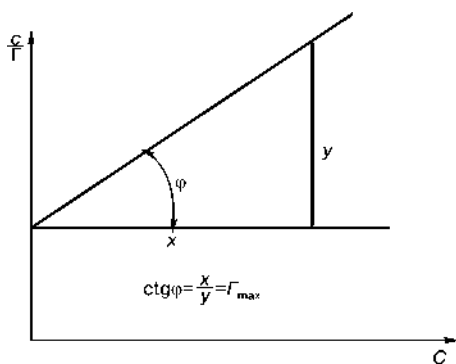


Рис. 8.1
График вычисления предельной адсорбции Γ_{\max}

Связь констант уравнения Ленгмюра (8.2) с константами уравнения Шишковского (8.6)

$$\begin{aligned}\Gamma_{\max} &= \frac{B}{RT}; \\ \alpha &= \frac{1}{k}.\end{aligned}\tag{8.7}$$

Из уравнения Гиббса может быть определена зависимость адсорбции растворенного вещества на поверхности раздела от концентрации раствора, называемая изотермой адсорбции.

Для приближенных расчетов $\frac{d\sigma}{dc}$ можно заменить на отношение

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1},$$

тогда

$$\Gamma = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \right).$$

На границе фаз жидкость — твердое вещество или газ — твердое вещество уравнение Гиббса не применяется из-за сложности методов измерения величины поверхностного натяжения твердых тел. В этом случае используют уравнения, связывающие активность адсорбента с параметрами процесса адсорбции.

Активность адсорбента, т. е. количество адсорбата a , приходящееся на единицу поверхности или на 1 г адсорбента, можно выразить через объемную концентрацию поверхностного слоя (c_a), объем (V_a), удельную поверхность (s), толщину слоя (δ) и степень заполнения (θ):

$$\alpha = \frac{a}{s} = \delta c_a = \theta \alpha_{am};$$

$$a = V_a c_a = s \delta c_a = \theta a_m,$$

где индекс m указывает, что соответствующие величины характеризуют плотное (максимальное) заполнение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата.

8.2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ

Равновесная концентрация a^* (кг адсорбата/кг чистого адсорбента) поглощаемого вещества в адсорбенте может быть представлена в виде функции концентрации c и температуры T :

$$a^* = f(c, T)$$

или в виде функции парциального давления p и температуры T в случае адсорбции газов:

$$a^* = f_1(p, T),$$

где c — концентрация адсорбтива в объемной фазе, кг/м³; p — парциальное давление адсорбтива в объемной фазе, Па.

Зависимость количества адсорбированного поверхностью вещества от давления или концентрации этого вещества в другой фазе выражается с помощью *изотермы адсорбции* — функциональной зависимости вида $a^* = f(p)_{T=\text{const}}$, $a^* = f(c)_{T=\text{const}}$.

Равновесные зависимости описываются рядом теоретических и эмпирических уравнений.

Изотерма Ленгмюра может быть представлена уравнением

$$\begin{aligned} a &= a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \theta a_m; \\ a &= a_m \frac{K_L^* c}{1 + K_L^* c}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

при $c \ll 1$

$$a = a_m K_L^* c = K_\Gamma c = \frac{K_\Gamma}{RT} \cdot p;$$

при $c \gg 1$

$$a = a_m, \quad \theta = 1,$$

где a_m — предельная адсорбция; K_L — константа адсорбционного равновесия в первом слое; K_Γ — константа Генри.

При одновременной адсорбции нескольких газов степени заполнения рассчитывают по формулам:

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_{L,A} p_A}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \dots}; \\ \theta_B &= \frac{K_{L,B} p_B}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \dots}. \end{aligned}$$

Для данной концентрации при известной величине a_m может быть вычислена площадь, занимаемая одной молекулой адсорбтива в состоянии насыщения

$$S_{1\max} = \frac{1}{a_m \cdot N_A},$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль — число Авогадро.

Толщина адсорбционного слоя вычисляется по уравнению

$$\delta = \frac{a_m \cdot M}{\rho},$$

где M — молярная масса адсорбируемого вещества; ρ — плотность адсорбируемого вещества.

Для средних заполнений поверхности адсорбента используют уравнение изотермы Фрейндлиха, выражающая зависимость количества вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, от равновесной концентрации при постоянной температуре:

$$a = \frac{x}{m} = k c^{1/n} \quad (8.9)$$

или

$$\theta = k_1 p^{1/k_2}, \quad (8.10)$$

где x — количество адсорбированного вещества, моль; m — количество адсорбента, г; c — равновесная концентрация в растворе; θ — степень заполнения; k, k_1, k_2 и n — эмпирические аппроксимационные параметры.

Постоянная $1/n$ — для многих адсорбентов и адсорбируемых веществ колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Константа k зависит от природы адсорбируемого вещества и изменяется в широких пределах.

Для того чтобы определить значения k и n , уравнение Фрейндлиха (8.9) логарифмируют, что приводит его к линейному виду:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg c.$$

Тогда, построив график зависимости $\lg \frac{x}{m} = f(\lg c)$, получают прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg k$, а тангенс угла φ равен $1/n$ (рис. 8.2).

При многослойной адсорбции изотерма описывается уравнением Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) (8.11):

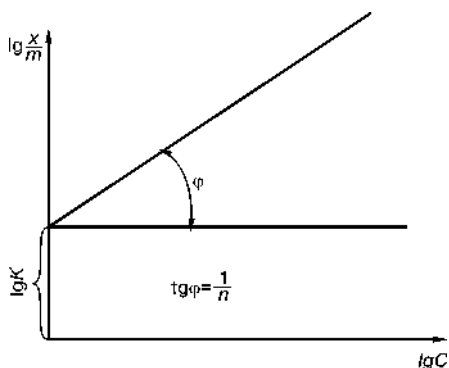


Рис. 8.2
Графическое изображение логарифмированного уравнения Фрейндлиха

$$a = a_m \frac{K_L p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (K_L p_s - 1) \frac{p}{p_s}\right]};$$

$$a = a_m \frac{c \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (8.11)$$

где p_s — давление насыщенного пара адсорбата (рис. 8.3).

Для определения величин предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия проводят линеаризацию уравнений Ленгмюра и БЭТ (8.8), (8.10) и (8.11).

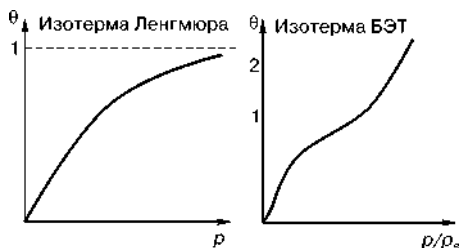


Рис. 8.3
Изотермы Ленгмюра и БЭТ

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{1}{a_m} \cdot p;$$

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{K_L^* a_m} + \frac{1}{a_m} \cdot c;$$

$$\lg a = \lg k + n \cdot \lg C;$$

$$\lg \theta = \lg k_1 + \frac{1}{k_2} \cdot \lg p;$$

$$\frac{p}{a\left(1-\frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{K_L p_s - 1}{a_m K_L} \cdot \frac{p}{p_s};$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a\left(1-\frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_s}.$$

Графически эта процедура представлена на рисунке 8.4.

По рассчитанному значению a_m (c_m , V_m) можно найти площадь поверхности адсорбента, если известна площадь, занятая одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности сорбента:

$$S = S_1 \cdot N = S_1 \cdot N_A \cdot \frac{V_m}{V_0},$$

где S — площадь поверхности адсорбента; S_1 — площадь молекулы; N — число молекул; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль — число Авогадро; V_m — объем, занимаемый монослоем; V_0 — объем, занимаемый 1 молем газа при заданных условиях.

Для описания равновесия адсорбционных процессов наиболее часто используется теория объемного заполнения пор, явившаяся развитием потенциальной теории адсорбции. Под адсорбционным потенциалом A понимают работу, совершаемую адсорбционными силами при переносе одного моля адсорбтива из равновесной газовой фазы давлением p на поверхность адсорбционной пленки, давление над которой принимается равным давлению насыщенного пара адсорбтива p_s при рассматриваемой температуре T .

Адсорбционный потенциал выражается соотношением:

$$A = RT \cdot \ln \frac{p_s}{p}.$$

В процессе адсорбции объем микропор V_{Π} заполняется адсорбатом, объем которого может быть вычислен через величину равновесной адсорбции:

$$V_{\Pi} = \frac{a^* V_{ж}}{M},$$

где M — молярная масса адсорбата; $V_{ж}$ — молярный объем адсорбата.

Для разных веществ, адсорбирующихся на одном адсорбенте, отношение адсорбционных потенциалов при одинаковых значениях V_{Π} постоянно

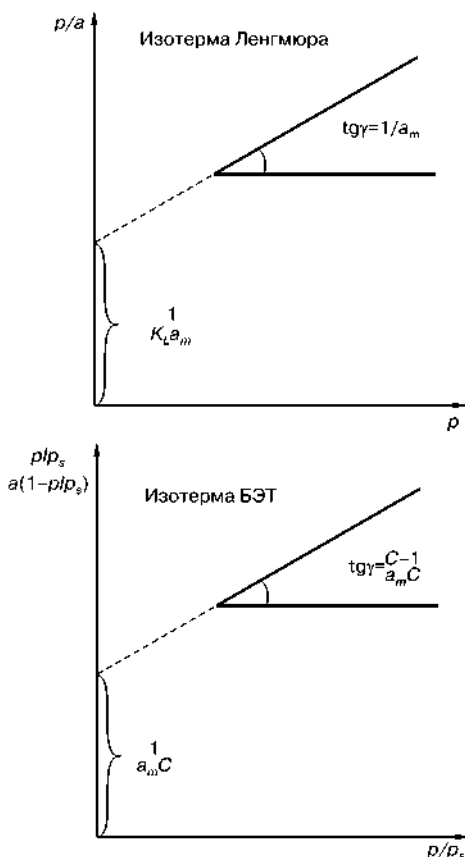


Рис. 8.4
Линеаризация уравнений
Ленгмюра и БЭТ

и равно *коэффициенту аффинности* β , представляющему собой отношение молярных объемов в жидком состоянии, или парахоров, данного и стандартного вещества, значение которого находят в справочнике.

Коэффициент аффинности учитывает различия в поверхностном натяжении данного адсорбата и адсорбата — стандартного вещества и определяется из соотношения:

$$\beta = \Pi / \Pi_{\text{ст}}, \quad (8.12)$$

где Π и $\Pi_{\text{ст}}$ — парахоры данного и стандартного вещества.

С учетом коэффициента аффинности получено уравнение Дубинина — Радушкевича, описывающее изотермы адсорбции для микропористых адсорбентов с однородной пористой структурой:

$$a^* = W_0 \rho_a \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \lg \left(\frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (8.13)$$

где a^* — величина адсорбции, г/г; W_0 — предельный объем микропор в адсорбенте, см³/г; ρ_a — плотность адсорбата в адсорбированной фазе, г/см³; B — структурная константа адсорбента, К⁻²; β — коэффициент аффинности (подобия); p_s и p — давление насыщенного пара адсорбата при температуре T и давление пара адсорбата соответственно.

Дифференциальную теплоту (энтальпию) адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$ вычисляют по уравнению

$$\Delta H_{\text{адс}} = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (8.14)$$

где p_1 , p_2 — равновесные давления для двух состояний при двух температурах T_1 и T_2 при одном и том же количестве адсорбированного вещества Γ или при одной и той же степени заполнения θ .

8.3. ОБЪЕМНАЯ СОРБЦИЯ (АБСОРБЦИЯ)

Абсорбцией называют процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем — *абсорбентом*. Поглощение газа может происходить либо за счет его растворения в абсорбенте (это *физическая абсорбция* или просто абсорбция), либо в результате его химического взаимодействия с абсорбентом (это *хемосорбция*). Абсорбируемые компоненты газовой смеси называют *абсорбтивом*, а не абсорбируемые — *инертном*, или *инертным газом*.

Физическая абсорбция обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора — *десорбция*. Сочетании абсорбции и десорбции позволяет многократно применять поглотитель и выделять поглощенный газ в чистом виде.

В инженерной экологии абсорбция используется для очистки газовых выбросов от вредных примесей (например, очистка топочных газов от двуокиси серы, очистка от фтористых соединений газов, выделяющихся при

производстве минеральных удобрений), сочетающегося часто с улавливанием ценных веществ.

Абсорбция относится к типичным сорбционно-массообменным процессам.

При разработке технологического оформления процесса абсорбции в первую очередь приходится решать задачу выбора абсорбента. С технологической точки зрения, лучшим из возможных является тот абсорбент, расход которого для проведения заданного процесса меньше, т. е. в котором выше растворимость поглощаемого вещества. Поэтому абсорбенты выбирают по растворимости в них поглощаемых веществ.

Растворение газа в жидкости называют *абсорбцией газа жидкостью*. По своей природе и свойствам растворы газов в жидкости ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрации газов в них незначительны, и растворы являются разбавленными. Исключение составляют системы, в которых растворимость газов весьма значительна вследствие их химического взаимодействия с растворителем, например аммиака или хлористого водорода с водой. Растворимость газов, помимо вида газа и растворителя, в большой степени зависит от температуры и давления.

Влияние давления при не слишком высоких его значениях достаточно хорошо выражается законом *Генри*, который для данного случая гласит: *при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором*.

Как правило, растворение газов в воде происходит с выделением тепла и с уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры их растворимость снижается. Это иллюстрируют приведенные ниже данные по содержанию (в нормальных литрах) некоторых газов в 1 л воды при 760 мм рт. ст.:

Газ	0°C	20°C	60°C	100°C
H ₂	0,021	0,018	0,016	0,016
CO ₂	1,713	0,88	0,36	—
NH ₃	1176	702	—	—

Однако в некоторых случаях, когда растворение сопровождается не выделением, а поглощением тепла, возрастание температуры приводит к увеличению растворимости газа.

Явление растворения газов в жидкости используется в различных процессах, в частности при сатурации и для извлечения отдельных частей газовой смеси жидкими поглотителями (жидкостная хроматография), в абсорбционных методах очистки отходящих газов промышленных производств.

Растворимость определяется условием равновесия жидкой и газовой фаз при данной температуре и давлении. По закону Генри (2.52), *парциальное давление растворенного газа пропорционально его молярной доле в растворе*:

$$p_i^* = E_i x_i,$$

или в другом виде

$$x_i^* = \gamma_i p_i, \quad (8.15)$$

где p_i^* — равновесное парциальное давление поглощаемого вещества в газовой фазе, Па; E_i — константа Генри для данного газа, Па; x_i — молярная доля этого вещества в жидкой фазе; $\gamma_i = 1/E_i$ — коэффициент пропорциональности, Па⁻¹.

Величины E_i и γ_i зависят от температуры процесса, свойств растворенного газа и поглотителя (см. табл. П.12 приложения). При этом значение коэффициента Генри E увеличивается с повышением температуры, а γ_i — соответственно уменьшается.

Чем выше растворимость газа в абсорбенте, тем меньше расход этого абсорбента. Поэтому при выборе абсорбента растворимость в нем поглощаемого газа рассматривается как важнейшее свойство данного абсорбента.

Закон Генри применим в случае, если газ не взаимодействует с растворителем и не претерпевает при этом изменений (например, отсутствует диссоциация молекул газа). Если в жидкости растворены различные газы, то концентрация каждого из них в растворе пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе.

Закон Генри можно представить в иной форме, учитывающей другие размерности давления и концентрации в жидкой фазе. Концентрацию растворенного газа в жидкости выражают также в граммах газа в 1 л растворителя или в объемных единицах, приведенных к 0°C и давлению 760 мм рт. ст. или атм.

По закону Генри массовая концентрация газа \bar{C}_i , г/л, в растворе при данной температуре также пропорциональна его парциальному давлению p_i :

$$\bar{C}_i = k \cdot p_i, \quad (8.16)$$

где k — коэффициент пропорциональности, г/(л·атм); г/(л·мм рт. ст.); г/(л·Па).

Если в жидкости растворены различные газы, то массовая концентрация каждого из них в растворе пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе.

В простейшем случае из газовой смеси поглощается одно вещество. Тогда условия фазового равновесия могут быть представлены графически в виде кривой, выражающей зависимость содержания этого вещества в газовой фазе y_i от его содержания в жидкой фазе x_i .

При расчете бывает задано начальное и желательное конечное содержание поглощаемого вещества в газе. Последнее определяется санитарными нормами, если цель процесса — очистка газа от вредного вещества, или технико-экономическими соображениями, если цель процесса — выделение из газа ценного продукта. Конечным содержанием распределяемого (поглощаемого) вещества в газе обуславливается требование к содержанию этого вещества в абсорбенте: оно должно быть ниже содержания, соответствующего состоянию равновесия с отходящим газом. В противном случае будет иметь место десорбция.

8.4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ АБСОРБЦИИ

Раствор газа в жидкости существует совместно с находящимся над жидкостью газом. При этом содержание газа в растворе зависит не только от рода газа и жидкости, а также от давления, температуры и состава газовой фазы. Перенос компонентов соприкасающихся фаз идет до достижения между ними динамического равновесия.

При взаимодействии какого-либо газа с жидкостью возникает система, состоящая как минимум из трех компонентов (распределяемое вещество и два распределяющих вещества или носителя) и двух фаз: жидкой и газовой. Такая система по правилу фаз Гиббса (2.48) имеет три степени свободы:

$$S = K + \Pi - \Phi = 3 + 2 - 2 = 3.$$

Для данного случая массообмена переменными являются температура, давление и концентрации компонента A в газовой и жидкой фазах. Следовательно, в состоянии равновесия при условии постоянства температуры и общего давления зависимость между концентрациями распределяемого в газовой и жидкой фазах компонента (или парциальным давлением газа и составом жидкости) будет однозначной. Эта зависимость выражается законом Генри (2.52):

$$p_A^* = E_A x_A$$

или

$$x_A^* = \frac{p_A}{E_A},$$

где E_A — константа Генри для компонента (газа) A газовой смеси, Па (мм рт. ст.); p_A^* — парциальное давление поглощаемого газа A , Па, находящегося в равновесии с раствором, имеющим концентрацию x_A (мол. доли); x_A^* — концентрация газа A в растворе (мол. доли), равновесная с газовой фазой, в которой парциальное давление поглощаемого компонента равно p_A (Па).

В реальных предельно разбавленных растворах в условиях равновесия для растворителя выполняется *закон Рауля*, а для растворенного вещества выполняется *закон Генри*. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($E_i = p_i^0$).

При общем давлении P в системе и концентрации y_A (мол. доли) извлекаемого компонента A в газовой смеси парциальное давление p_A этого компонента по закону Дальтона (1.28)

$$p_A = P y_A.$$

С учетом уравнения Генри (2.52) получим

$$y_A^* = \frac{E_A}{P} \cdot x_A = m_A x_A, \quad (8.17)$$

где $m_A = E_A/P$ — коэффициент распределения или константа фазового равновесия.

Из уравнения (8.17) следует, что в состоянии равновесия между концентрациями газа в обеих фазах устанавливается некоторое соотношение,

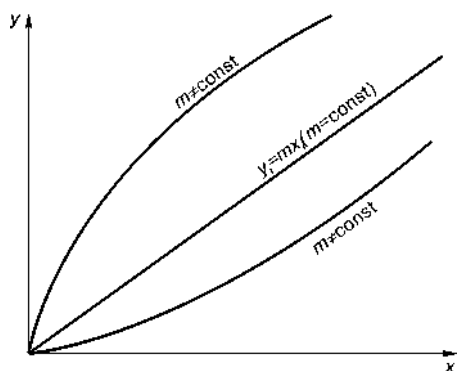


Рис. 8.5
Равновесная линия диаграммы x - y

характеризуемое коэффициентом распределения m_A , равного отношению концентрации газа A в газовой фазе к его концентрации в жидкой фазе:

$$m_A = y_A^* / x_A.$$

Константы фазового равновесия m в процессе абсорбции уменьшаются при снижении температуры и увеличении давления в системе, что иллюстрируют зависимости на рисунке 7.1. Поэтому растворимость газа в жидкости увеличивается с повышением давления и снижением температуры.

Если коэффициент распределения $m = \text{const}$, то в координатах x - y графическое изображение уравнения равновесного распределения $y^* = mx$ — это прямая линия, проходящая через начало координат, с тангенсом угла наклона равным m , если же $m \neq \text{const}$, то равновесное распределение представляет собой кривую линию (рис. 8.5).

При повышенных давлениях (порядка нескольких мегапаскалей и выше) изменение объема жидкости вследствие растворения в ней газа соизмеримо с изменением объема газа, и равновесие в этом случае не следует закону Генри. При этих условиях константу фазового равновесия можно определить так:

$$m = E / f_0,$$

где f_0 — фугитивность (летучесть) поглощаемого газа, выраженная в единицах давления.

Условием равновесия между газовой и жидкой фазами, как известно из термодинамики, является равенство температур и давлений для обеих фаз ($T' = T$ и $P' = P$), а также равенство химических потенциалов в обеих фазах для всех компонентов

$$\mu'_i = \mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

где индекс-штрих относится к газовой фазе.

Химический потенциал может быть выражен через фугитивность f_i компонента посредством уравнения

$$\mu_i = RT \cdot \ln f_i + \phi(T),$$

где $\phi(T)$ — функция, зависящая только от T .

Тогда из условия равенства T и μ_i в равновесной газовой и жидкой фазах следует

$$f'_i = f_i, \quad (8.18)$$

т. е. при равновесии фугитивности каждого компонента в обеих фазах должны быть одинаковыми.

Для вычисления равновесия между фазами надо определить фугитивности компонентов в обеих фазах.

Фугитивность компонента в газовой фазе. Фугитивность чистого газозообразного компонента f'_0 определяется уравнением

$$RT \cdot \ln \frac{f'_0}{p} = \int_0^P \left(v' - \frac{RT}{p} \right) dp = RT \int_0^P (z-1) \frac{dp}{p}, \quad (8.19)$$

где R — газовая постоянная; v' — объем, занимаемый 1 кмоль газа при температуре T и давлении p ; z — коэффициент сжимаемости.

Уравнение (8.19) можно привести к виду

$$f'_0 = \gamma' p, \quad (8.20)$$

где γ' — коэффициент активности, определяемый уравнением

$$\ln \gamma' = \int_0^P (z-1) \frac{dp}{p}.$$

Коэффициент активности с достаточной точностью можно определить по графику (см. рис. 1.1) в зависимости от приведенной температуры $\theta = T/T_{кр}$ и приведенного давления $\pi = p/p_{кр}$ ($T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура и давление).

Фугитивность компонента i газовой смеси может быть определена по уравнению

$$RT \cdot \ln \frac{f'_i}{py_i} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (8.21)$$

Здесь \bar{v}_i — парциальный мольный объем компонента, т. е. изменение объема бесконечно большого количества смеси при добавлении к ней 1 кмоль компонента.

Если приближенно принять, что при смешении газов сохраняется аддитивность объемов, то $\bar{v}_i = v'$, и из уравнений (8.19) и (8.21) можно найти:

$$f'_i = f'_0 y_i. \quad (8.22)$$

Фугитивность компонента в жидкой фазе. Фугитивность чистого жидкого компонента при температуре T и давлении его насыщенного пара равна фугитивности насыщенного пара f'_n , а при давлении P определяется по приближенному уравнению

$$\ln \frac{f'_0}{f'_n} = \frac{v}{RT} (p - p_n), \quad (8.23)$$

где v — объем 1 кмоль чистого жидкого компонента при данных p и T . При выводе уравнения (8.23) принята независимость v от p .

Фугитивность компонента в жидкой фазе можно вычислить из уравнения

$$f_i = f'_0 x_i \gamma_i. \quad (8.24)$$

Здесь x_i — молярная доля компонента в жидкости; γ_i — эмпирический коэффициент активности, зависящий от температуры, давления и состава жидкости.

Константа фазового равновесия в общем случае зависит от давления P , температуры T и концентрации жидкости x , т. е.

$$m_{yx} = f(P, T, x).$$

Равновесие между фазами при физической абсорбции. При равновесии на основании уравнения (8.18) можно приравнять правые части выражений (8.22) и (8.24). Тогда получим значение константы фазового равновесия

$$m_{yx} = \frac{y^*}{x} = \frac{f_0 \gamma}{f_0'}. \quad (8.25)$$

Пользуясь уравнением (8.20), можно также написать

$$m_{yx} = \frac{f_0 \gamma}{p \gamma'}.$$

Основное затруднение в определении m_{yx} по этим уравнениям состоит в сложности нахождения значений γ .

В зависимости от принятых единиц концентрации константа m выражается различными величинами. Для обозначения единиц концентрации эту константу записывают с двумя индексами, из которых первый относится к единицам концентрации газовой фазы, а второй — к единицам концентрации жидкой фазы. Так, величина m_{yx} означает, что концентрация газа выражена в мольных долях y , а концентрация жидкости — в мольных долях x . Если концентрации обеих фаз выражены в величинах C (кмоль/м³) или \bar{C} (кг/м³), ограничиваются одним индексом, т. е. пишут m_C или $m_{\bar{C}}$. Таким образом, можно написать

$$\begin{aligned} m_C &= \frac{C_g^*}{C_{ж}}; \\ m_{yx} &= \frac{y^*}{x}; \\ m_{px} &= \frac{p^*}{x}; \\ m_{pC} &= \frac{p^*}{C}; \\ m_{p\bar{C}} &= \frac{p^*}{\bar{C}} \text{ и т. д.,} \end{aligned}$$

причем верхний индекс * (звездочка) относится к концентрации газа, равновесной с соответствующей концентрацией жидкости.

Если концентрации газа и жидкости выражены в единицах одинаковой размерности, то константы фазового равновесия (например, m_C , m_{yx} и др.) безразмерны. Если же для концентраций газа и жидкости приняты единицы различной размерности, то константа фазового равновесия размерна. Так, размерность константы m_{px} будет Па (или внесистемные единицы бар, ат,

мм рт. ст.); размерность константы m_{pC} будет $\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{кмоль}$; размерность константы $m_{p\bar{C}}$ — $\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{кг}$. Иногда в качестве констант равновесия пользуются величинами, обратными m_{pC} и $m_{p\bar{C}}$ и имеющими размерности $\text{кмоль} / (\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ и $\text{кг} / (\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

Соотношения между различными формами констант фазового равновесия приведены в таблице П.42 и П.43 приложения.

В соответствии с принятыми системами для выражения составов фаз и коэффициентов массоотдачи пользуются преимущественно константами фазового равновесия m_{yx} , m_{px} и m_{pC} .

Константа фазового равновесия в общем случае зависит от давления P , температуры T и концентрации жидкости, т. е.

$$m_{yx} = f(P, T, x).$$

Использование электрических сил и электрического поля значительно интенсифицирует ряд технологических процессов в инженерной экологии, в частности, процесс очистки сточных вод от ряда загрязняющих веществ способами электрокоагуляции и электрофлотации, а также электрической очистки газов от тонкодисперсных частиц.

9.1. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Значительную роль играют электрокинетические явления в таких разделах коллоидной химии, как агрегативная устойчивость и структурообразование дисперсных систем, в явлениях адсорбции электролитов, обмене ионов.

Электрофорез и электроосмос применяют в технологических процессах инженерной экологии для электрофоретического осаждения суспензий, обезвоживания и сушки осадков сточных вод путем электроосмоса, сушки влажных твердых отходов, получения чистых веществ при переработке отходов.

Двойной электрический слой. При контакте любых двух фаз на границе их раздела возникает двойной электрический слой, состоящий из равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов. Это происходит, потому что заряженные частицы (электроны, ионы) в разных фазах находятся в различных условиях и, следовательно, химические потенциалы их неодинаковы.

Согласно второму закону термодинамики, частицы самопроизвольно переходят из фазы, где их химический потенциал больше, в фазу, где химический потенциал меньше, пока свободная энергия системы (G) не станет минимальной. Каждая фаза, следовательно, приобретает заряд, и на границе раздела фаз возникает разность электрических потенциалов (скачок потенциала).

Скачки потенциала возникают на границе «металл I — металл II» (контактный потенциал), на границе «металл — раствор» и на границе двух растворов (диффузионный потенциал).

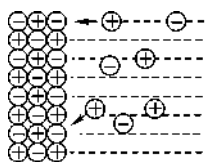


Рис. 9.1

Возникновение двойного электрического слоя вследствие адсорбции катионов

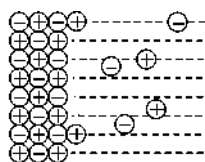


Рис. 9.2

Возникновение двойного электрического слоя вследствие поверхностной ионизации

На границе двух фаз — коллоидной частицы и среды обычно возникает двойной электрический слой (ДЭС) в результате перехода ионов из дисперсной фазы в дисперсионную среду или наоборот. Многие важные свойства золей и, в частности, их устойчивость обусловлены возникновением на поверхности частиц двойного электрического слоя.

Электрические свойства дисперсных систем тесно связаны с электрокинетическими явлениями и определяются в основном строением двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

Механизм образования двойного электрического слоя различен и зависит от природы граничащих фаз.

Избыточный электрический заряд на твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью, может возникнуть тремя путями.

Первый путь — ионная адсорбция. Поверхность кристалла адсорбирует из дисперсионной среды подходящие ионы; обычно это такие анионы или катионы, которые способны встраивать его кристаллическую решетку (рис. 9.1).

Второй путь — поверхностная ионизация; в этом случае с поверхности твердого тела в дисперсионную среду переходят ионы одного знака, а на поверхности частицы оказывается избыток ионов другого знака (рис. 9.2).

Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой, за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжена отрицательно.

Третий путь — в тех случаях, когда межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул в поверхностном слое (рис. 9.3).

Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться следующим правилом: *из двух соприкасающихся*

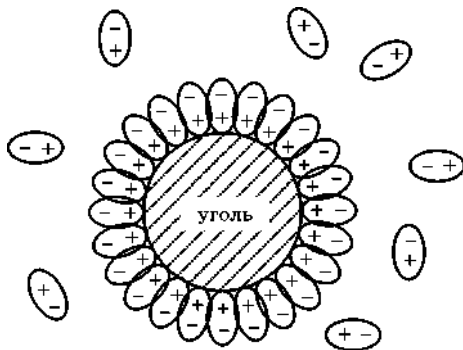


Рис. 9.3

Образование двойного электрического слоя вследствие ориентации полярных молекул

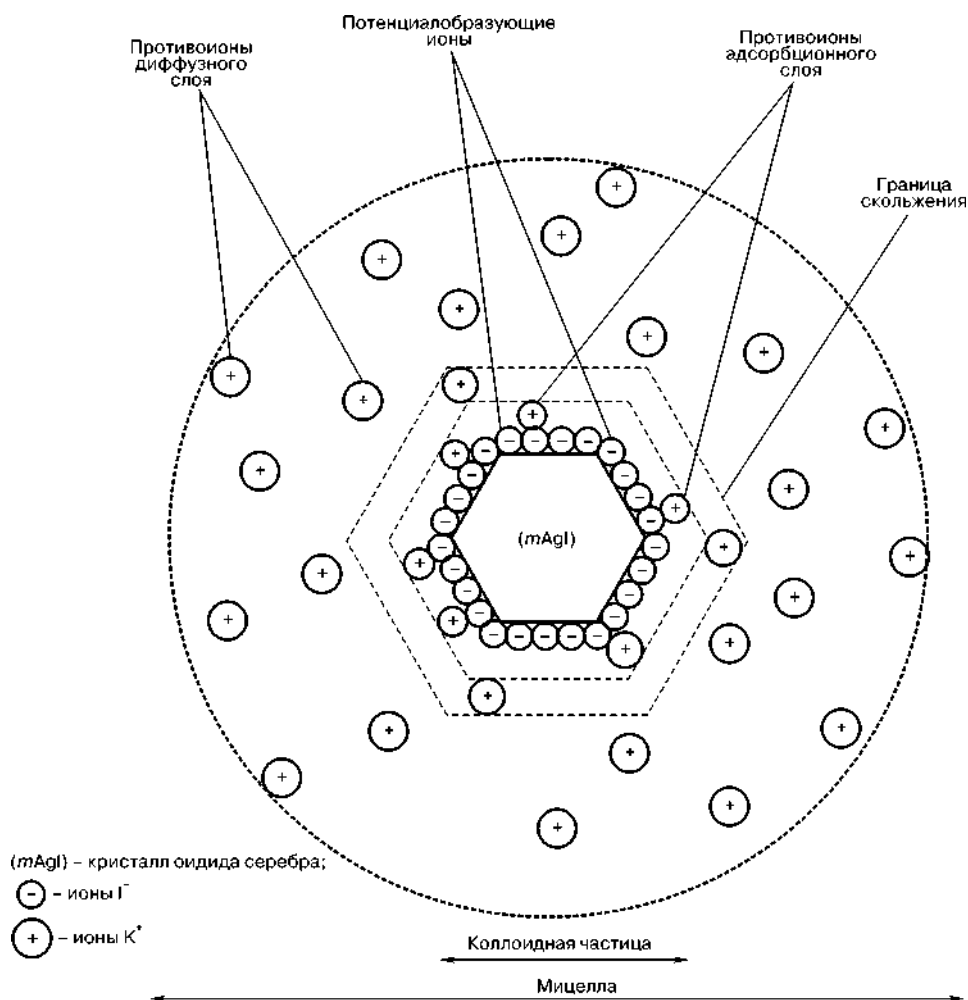


Рис. 9.4

Мицелла золя йодида серебра, стабилизированного йодидом калия

фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Вследствие избирательной адсорбции ионов на поверхности коллоидной частицы, последняя приобретает сложное строение (рис. 9.4).

Кристаллик нерастворимого вещества, окруженный двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Мицелла состоит из ядра, представляющего собой совокупность большого количества молекул или атомов вещества (от нескольких сот до нескольких миллионов). Ядро окружено двойным электрическим слоем ионов, состоящим из адсорбционной и диффузионной частей. Мицелла электронейтральна.

На границе раздела двух фаз — основы и дисперсионной среды адсорбируются *потенциалобразующие ионы*. Ионы противоположного знака испытывают электростатическое притяжение со стороны твердой фазы, и вместе с тем — действие теплового движения, которое направлено к равномерному распределению ионов в растворе.

В результате взаимодействия этих сил создается диффузное распределение *противоионов*, концентрация которых постепенно убывает по мере удаления от поверхности.

Потенциалобразующие ионы и часть противоионов, прочно связанная электростатическими силами с ядром, образуют адсорбционный слой, а свободные противоионы — диффузный слой. Адсорбционный и диффузный слой составляют двойной электрический слой. Между твердой фазой и раствором возникает полный скачок потенциала ϕ , величина которого, уменьшается по мере удаления от поверхности твердой фазы.

На рисунке 9.5 представлена структура ДЭС на плоской поверхности и график, описывающий изменение потенциала электрического поля, создаваемого двойным ионным слоем, по мере удаления от заряженной поверхности кристалла. Потенциал поверхности на границе обозначен ϕ_0 . Абсолютная величина потенциала поверхности $|\phi_0|$ тем больше, чем больше потенциалобразующих ионов на единице поверхности.

Согласно теории Штерна, в растворах электролитов часть ионов внешней обкладки притянуты электрическими силами к внутренней обкладке и образуют *адсорбционный слой* (слой Гельмгольца). Другая часть, благодаря молекулярному тепловому движению, преодолевает энергию поля и уходит в объем раствора, образуя *диффузный слой*: концентрация ионов в диффузном слое постепенно убывает по мере удаления от поверхности частицы. Между адсорбционным и диффузным слоем существует динамическое равновесие.

Потенциал поверхности ϕ_0 называют *термодинамическим потенциалом*, его величина характеризует полный скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором. Противоионы, находящиеся в адсорбционном слое, частично компенсировали заряд поверхности, поэтому потенциал электрического поля на границе адсорбционного и диффузного слоя понизился. Падение (уменьшение) потенциала в адсорбционном слое d в рамках *теории Штерна* считают линейным:

$$\phi = \phi_0 - ar,$$

где a — постоянная величина; r — расстояние от поверхности кристалла.

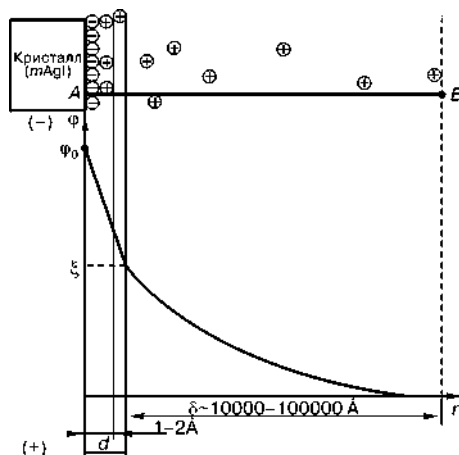


Рис. 9.5
Падение потенциала в двойном, электрическом слое

Ионная атмосфера, т. е. противоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности и на некотором расстоянии потенциал поля, созданного потенциалообразующими ионами становится равным нулю.

Согласно теории Штерна, падение потенциала в диффузионном слое не линейно, а подчиняется экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-Dr},$$

где r — расстояние от поверхности; D — параметр Дебая, который связан с толщиной ионной атмосферы δ соотношением $D = 1/\delta$.

Толщина адсорбционного слоя d определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает $1...2 \text{ \AA}$.

Толщина диффузного слоя δ зависит от концентрации ионов в дисперсионной среде и может составлять $1...10\,000 \text{ \AA}$, т. е. ионная атмосфера может простирается в глубь дисперсионной среды в несколько тысяч раз больше, чем адсорбционный слой.

Для характеристики ДЭС используется понятие приведенной толщины диффузного слоя:

$$\lambda = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\varepsilon_a RT}{2C}},$$

где z — валентность ионов; $F = 96\,500 \text{ Кл/г-экв}$ — постоянная Фарадея; $\varepsilon_a = \varepsilon_0 \varepsilon$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость, Ф/м ; ε — относительная диэлектрическая проницаемость растворителя (для воды $\varepsilon = 81$); $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — диэлектрическая постоянная; C — концентрация ионов.

Соответственно для потенциала адсорбционного слоя получено выражение:

$$\varphi_d = \frac{\gamma \lambda}{\varepsilon_0 \varepsilon},$$

где γ — плотность зарядов на межфазной поверхности, Кл/м^2 .

При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные противоионы. Разрыв происходит по *поверхности скольжения*, которая расположена или на границе адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя (« d » на рис. 9.5).

Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим*, или *ζ -потенциалом (дзета-потенциалом)*. Величина ζ -потенциала не может быть непосредственно измерена. Его можно определить косвенно, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле или скорость движения дисперсионной среды в пористых телах, так как именно от величины электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

В результате процессов диссоциации или адсорбции одна фаза заряжается положительно, другая отрицательно. При наложении внешнего электрического поля происходит движение каждой из фаз к противоположно заряженным электродам. Явления относительного движения фаз вдоль поверх-

ности раздела под влиянием внешнего электрического поля или приводящие к появлению электрического поля называются *электрокинетическими явлениями*.

Различают 4 основных вида электрокинетических явлений:

- *электроосмос* — движение дисперсионной среды (жидкости) в неподвижной дисперсной фазе под действием приложенной разности потенциалов. Явление электроосмоса наблюдается в гелях, капиллярных системах и т. д.;
- *электрофорез* — движение свободных частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием приложенной разности потенциалов внешнего электрического поля;
- *потенциал течения* — возникновение разности потенциалов при течении жидкости в дисперсной фазе;
- *потенциал седиментации* — возникновение разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы (гравитационное или центробежное осаждение).

Электроосмос. Линейная скорость течения жидкости при электроосмосе определяется по уравнению Гельмгольца — Смолуховского:

$$u_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E \zeta}{\mu}, \quad (9.1)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ — диэлектрическая постоянная, Ф/м; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; E — градиент (напряженность) внешнего электрического поля, В/м; ζ — электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), В; μ — динамическая вязкость дисперсионной среды, Па·с.

Скорость движения дисперсионной среды, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется электроосмотической подвижностью:

$$u_{\text{зо}} = u_0 / E = \varepsilon_0 \varepsilon \zeta / \mu.$$

Для расчета объемной электроосмотической скорости течения жидкости $Q = u_0 S$ (где S — поперечное сечение всех капилляров в пористой мембране) применяется следующая формула:

$$Q = \frac{u_0 I}{E \sigma} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon I \zeta}{\mu \sigma}, \quad (9.2)$$

где I — сила тока, А; σ — удельная электропроводность среды, См/м.

Уравнение Гельмгольца — Смолуховского также записывают относительно ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{u_{\text{зо}} \mu}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{u_0 \mu}{\varepsilon_0 \varepsilon E} \quad (9.3)$$

или

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu \sigma Q}{\varepsilon I}.$$

Подставляя выражение u_0 / E в уравнение (9.3), получим:

$$\zeta = \frac{Q \mu \sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon I}.$$

Электрофорез. Полученные уравнения для электроосмоса (9.1) и (9.3) остаются теми же самыми и для электрофореза. Отличие состоит только в выбранной системе координат. Если при электроосмосе движется жидкость относительно твердого тела, то при электрофорезе, наоборот, твердые частицы движутся относительно жидкой среды.

Отношение u_0/E при электрофорезе называют электрофоретической подвижностью:

$$u_{\text{эф}} = \frac{u_0}{E} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\mu f}, \quad (9.4)$$

где f — коэффициент, учитывающий форму частиц и их ориентацию в электрическом поле (для шаровых частиц $f = \frac{2}{3}$; для цилиндрических частиц, ориентированных вдоль силовых линий электрического поля $f = 1$); E — напряженность электрического поля, В/м.

Электрофоретическая подвижность представляет собой путь, который проходит частица в секунду при градиенте потенциала 1 В/см:

$$\begin{aligned} u_{\text{эф}} &= \frac{h}{\tau U}; \\ E &= \frac{U}{l}, \end{aligned} \quad (9.5)$$

где h — путь, пройденный частицей за время τ , см; E — градиент потенциала внешнего электрического поля, В/см; U — разность потенциалов, В; l — расстояние между электродами, см.

Величину скорости электрофореза $u_{\text{эф}}$ можно найти из уравнения для вычисления ζ -потенциала коллоидных частиц при электрофорезе:

$$\zeta = \frac{u_{\text{эф}} \mu f}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{u_0 \mu f}{\varepsilon \varepsilon_0 E}.$$

Скорость электрофореза (как и скорость электроосмоса) также может быть определена по уравнению

$$u_{\text{эф}} = \frac{\varepsilon U \zeta}{4 \pi \mu l},$$

где ζ — величина электрокинетического потенциала частицы; U — приложенная электродвижущая сила; ε — диэлектрическая постоянная (проницаемость) дисперсионной среды; μ — вязкость золя; l — расстояние между электродами.

В водных растворах частицы различной природы (суспензии, эмульсии, даже живые клетки) имеют близкие значения $u_{\text{эф}}$ (от 2 до 4 мкм/с) и E (от 50 до 70 мВ). Формула (9.5) справедлива для частиц, не проводящих электрический ток и диаметр которых велик по сравнению с толщиной диффузного слоя.

Измеряя направление и скорость передвижения частиц или среды методом электрофореза и электроосмоса, можно определить знак и величину заряда частиц золя, геля или порошков.

Потенциал течения. Явление, обратное электроосмосу — потенциал течения, или протекания, состоит в том, что при продавливании дисперсионной среды через пористую мембрану под действием перепада давления Δp на ее концах появляется разность потенциалов U_t , В:

$$U_t = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \Delta p}{\mu \sigma}, \quad (9.6)$$

где σ — удельная электропроводность жидкости, заполняющей капилляры См/м; Δp — перепад давления, вызывающий движение жидкости, Па.

Потенциал течения U_t связан с расположением ионов в двойном электрическом слое — чем больше ионов находится в диффузной части, т. е. чем больше величина электрокинетического потенциала, тем больше и величина потенциала течения:

$$\zeta = \frac{\mu \sigma U_t}{\varepsilon_0 \varepsilon \Delta p}.$$

Электроосмос и потенциал течения зависят от одного и того же ζ -потенциала: если потенциал течения U_t разделить на приложенное давление Δp , а объемную скорость электроосмоса Q на силу тока I , то получится одна и та же величина:

$$\frac{U_t}{\Delta p} = \frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\mu \sigma}.$$

Потенциал седиментации — явление, обратное электрофорезу, проявляется при осаждении частиц твердой фазы, несущих заряд. Этот потенциал пропорционален ζ -потенциалу, частичной концентрации n , а также зависит от параметров системы. Выражение для потенциала седиментации U_c можно получить из уравнения (9.6), в котором роль перепада давления Δp играет сила тяжести F_t :

$$U_c = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 n \zeta F_t}{\mu \sigma},$$

где n — концентрация частиц дисперсной фазы.

Для седиментации в поле силы тяжести движущая сила:

$$F_t = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g,$$

где r — радиус частиц дисперсной фазы; ρ — плотность частиц дисперсной фазы; ρ_0 — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Уравнение для расчета ζ -потенциала, определяемое методом потенциала седиментации, имеет вид:

$$\zeta = \frac{3 \mu \sigma E}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon r^3 (\rho - \rho_0) g n l},$$

где E — напряженность электрического поля.

При использовании абсолютных электростатических единиц, где ζ выражен в милливольтх, величина электрокинетического потенциала может быть определена из скорости электроосмоса или электрофореза:

$$\zeta = \frac{4\pi\mu u_0}{\varepsilon E} = \frac{4\pi\mu u_{\text{эф}}}{\varepsilon},$$

или если выразить ζ -потенциал в вольтах (В)

$$\zeta = 300^2 \cdot \frac{4\pi\mu u_0}{\varepsilon U} = 300^2 \cdot \frac{4\pi\mu u_{\text{эф}}}{\varepsilon}, \quad (9.7)$$

где μ — динамическая вязкость среды; u_0 — скорость течения жидкости при электроосмосе; ε — диэлектрическая проницаемость среды на границе скольжения; $E = U/l$ — градиент потенциала внешнего электрического поля; U — приложенная извне разность потенциалов на электродах, В; l — расстояние между электродами, см; $u_{\text{эф}}$ — электрофоретическая подвижность.

Коэффициент 300^2 вводят в уравнение (9.7) для перевода величин ζ и E из абсолютных электростатических единиц и для вычисления ζ -потенциала в вольтах.

Электрокинетические свойства водных суспензий. Электрокинетические свойства суспензий подобны аналогичным свойствам гидрозолей и обусловлены образованием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и возникновением электрокинетического потенциала. Величина ζ -потенциала в суспензиях такого же порядка, что и в золях:

- суспензия кварца –44 мВ;
- суспензия глины –49 мВ;
- суспензия плавленного корунда (Al_2O_3) –20,5 мВ;
- золь сернистого мышьяка –90 мВ;
- золь гидроксида железа (III) +52 мВ.

Измерить величину ζ -потенциала в суспензиях можно электроосмотическим способом, наблюдая за объемной скоростью передвижения жидкой дисперсионной среды через неподвижную диафрагму, приготовленную из порошка, получившегося в результате седиментации данной суспензии (обычно такую диафрагму получают центрифугированием суспензии).

Использование для определения ζ -потенциала частиц в суспензии электрофореза, как принято в случае лиозолей, затруднено тем, что крупные частицы суспензий будут не столько передвигаться к электроду, сколько оседать под действием силы тяжести. Однако в суспензиях проявляются все 4 вида электрокинетических явлений, наблюдаемых в лиофобных золях: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации.

9.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Электрохимическими называются процессы, которые связаны с превращением электрической энергии в химическую или химической в электрическую.

Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяются процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти

процессы протекают на электродах при прохождении через сточную воду постоянного электрического тока (рис. 9.6).

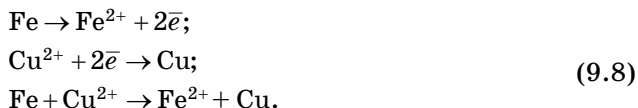
При прохождении сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии. Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

Одним из наиболее фундаментальных законов природы является закон сохранения энергии. Его проявление в окислительно-восстановительных реакциях заключается в том, что в них помимо закона сохранения массы, наблюдающегося в любых химических реакциях, должен соблюдаться закон сохранения заряда. Закон сохранения заряда в окислительно-восстановительных реакциях проявляется в изменениях степеней окисления элементов, участвующих в ней.

Любое повышение степени окисления называется *окислением*, а любое понижение степени окисления — *восстановлением*. В процессе электролиза на катоде происходит разряд катионов, т. е. восстановительный процесс, а на аноде — разряд анионов, т. е. окислительный процесс. Таким образом, разность потенциалов между электродом и раствором можно рассматривать как потенциал окислительного или восстановительного процесса, а разность потенциалов между электродами — как потенциал данного окислительно-восстановительного процесса.

В окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос заряда, а единичным зарядом является электрон, т. е. имеет место перенос электрона. Из закона сохранения заряда следует, что суммарная величина заряда реакции равна нулю:



Электрохимические реакции — это гетерогенные химические реакции, протекающие на границе раздела различных фаз, сопровождающиеся переносом зарядов через эту границу.

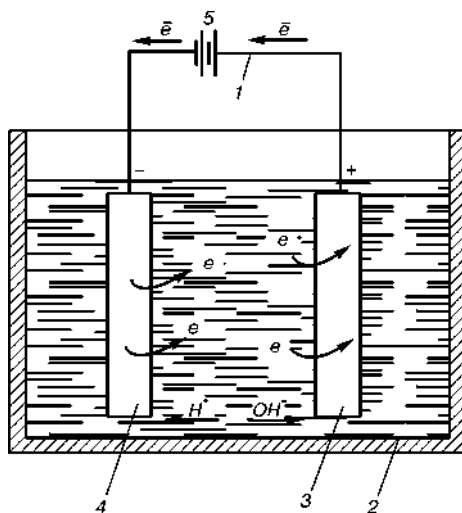


Рис. 9.6
Электролизер:

1 — внешняя цепь; 2 — емкость; 3 — анод; 4 — катод; 5 — источник питания.

Основы электрохимических процессов. В основе расчетов электрохимических процессов лежат законы Фарадея и электродвижущих сил.

По *первому закону Фарадея* при прохождении через электролит постоянного электрического тока количество выделяющегося при этом вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества, т. е. силе тока и времени его прохождения.

Второй закон Фарадея устанавливает, что при прохождении одного и того же количества электричества через растворы различных электролитов количество каждого вещества, выделяющегося на электродах, пропорционально их эквивалентным массам. При этом установлено, что для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется затратить одно и то же количество электричества, равное 96 500 Кл или 26,8 А·ч.

Величина 96 500 Кл носит название числа Фарадея (F). Таким образом, оба закона Фарадея могут быть выражены следующим образом:

$$\frac{m}{q} = \frac{Q}{F} = \frac{I\tau}{96\,500}, \quad (9.9)$$

где m — количество вещества, выделившееся на одном из электродов, г; q — эквивалентная масса выделившегося вещества, г/(А·ч) или мг/Кл; Q — количество электричества, Кл, прошедшее через данный электролит за время τ , с; F — число Фарадея; I — сила тока, А.

В расчетах число Фарадея обычно выражают в ампер-часах. Так как 1 А·ч равен 3600 Кл, то 1 фарадей (Φ) = 96 500/3600 = 26,8 А·ч.

Уравнение (9.9) можно представить иначе. Как известно, 1 кулон электричества соответствует заряду в $6,24 \cdot 10^{18}$ электронов. Если при электролизе на 1 электрон выделяется на электродах N частиц продуктов электролиза, то 1 кулон, т. е. $6,24 \cdot 10^{18}$ электронов, даст частиц или

$$\frac{N \cdot 6,24 \cdot 10^{18}}{N_A} = \frac{N \cdot 6,24 \cdot 10^{18}}{6,023 \cdot 10^{23}} = N \cdot 1,036 \cdot 10^{-5} = \frac{N}{96\,500} = n \text{ г-моль},$$

где $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, молекул/моль.

Следовательно, если через данный раствор проходит Q кулонов или, что то же, $I\tau$, А·с, электричества, то они могут дать продуктов электролиза:

$$\frac{NQ}{96\,500} = \frac{NI\tau}{96\,500} = n \text{ г-моль}. \quad (9.10)$$

Вследствие протекания побочных процессов количество выделившегося из электролита вещества всегда меньше, чем должно быделиться по закону Фарадея по уравнениям (9.9) и (9.10).

Одной из основных величин, используемых в электрохимии, является электрохимический эквивалент. Электрохимическим эквивалентом q называется теоретическое количество вещества, которое должно участвовать в электрохимическом процессе при прохождении через электролизер единицы количества электричества. Электрохимический эквивалент обычно выражают в г/(А·ч) или мг/Кл. Вычисление его основано на законах Фарадея, согласно которым

$$q = \frac{M}{zF} = \frac{M}{z \cdot 26,8}, \quad (9.11)$$

где M — масса моля вещества (или A — масса грамм-атома вещества); z — число электронов в реакции; оно соответствует количеству фарадеев электричества, участвующему в электрохимическом преобразовании одного моля (грамм-атома) вещества; F — число Фарадея, равное $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ (или $96\,500 \text{ Кл}$).

Если q выражается в мг/Кл , то формула (9.11) приобретает вид:

$$q = \frac{1000 \cdot M}{z \cdot 96\,500}.$$

Расчеты количества реагирующего вещества по его электрохимическому эквиваленту применимы для всех видов электрохимических процессов — катодных и анодных: для выделения на катоде металлов и газов, для растворения анодного металла и выделения на аноде продуктов электрохимического окисления, для электрохимических процессов, протекающих без образования новой фазы и т. д. Значение электрохимического эквивалента для одного и того же вещества может быть различным в зависимости от вида электрохимического процесса, в котором участвует данное вещество, а конкретнее, от величины валентности вещества. Термин «электрохимический эквивалент» иногда применяется и для веществ, химически взаимодействующих в ходе вторичного процесса с продуктами собственно электрохимической реакции, или веществ, получающихся в этом процессе, поскольку при вторичном процессе вещества реагируют в эквивалентном отношении.

Для расчета теоретического количества вещества m_t , которое должно участвовать в электрохимическом процессе, достаточно умножить электрохимический эквивалент q этого вещества на количество протекшего электричества Q :

$$m_t = qQ.$$

В реальных электрохимических процессах количество фактически реагирующего вещества отличается от теоретически расчетной величины. Это может быть обусловлено параллельным протеканием других электрохимических реакций, взаимодействием катодных и анодных продуктов, взаимодействием электродных веществ с электролитом и т. д.

Электродвижущие силы. При погружении металла в раствор любого электролита на границе между металлом (электродом) и раствором возникает разность потенциалов (*напряжение электрода*). Это же явление наблюдается и на границе соприкосновения растворов двух электролитов. Величина напряжения электрода φ_c между металлом и электролитом определяется уравнением Нернста

$$\varphi_c = \varphi^0 + \frac{RT}{n_0 F} \ln C, \quad (9.12)$$

где φ_c — напряжение электрода, В, соответствующий данной концентрации C ионов металла в растворе при температуре T (К); φ^0 — нормальный элект-

тродный потенциал, В; $R = 8,316$ Дж/(моль·град) — универсальная газовая постоянная; n_0 — заряд ионов электролита.

Нормальное напряжение электрода φ^0 представляет собой потенциал, возникающий между металлом и раствором его ионов с концентрацией, равной 1 г-экв в литре.

Заменяя в уравнении (9.12) R и F их числовыми значениями и переходя к десятичным логарифмам, получаем следующее выражение:

$$\varphi_C = \varphi^0 + \frac{0,0002}{n_0} \cdot T \cdot \lg C \quad (9.13)$$

или при температуре 25°C ($T = 298$ К), принятой как «стандартная» температура, имеем:

$$\varphi_C = \varphi^0 + \frac{0,058}{n_0} \cdot \lg C. \quad (9.14)$$

Электродвижущая сила (ЭДС) электрической цепи определяется разностью потенциалов (напряжением) между полюсами (или электродами). Следовательно, если между электродами и раствором электролита возникают потенциалы φ_{C_1} и φ_{C_2} , то электродвижущая сила E , В, гальванической цепи без учета диффузионного потенциала, будет равна:

$$E = \varphi_{C_1} - \varphi_{C_2} = (\varphi_1^0 - \varphi_2^0) + 0,02 \cdot T \left(\frac{\lg C_1}{n_1} - \frac{\lg C_2}{n_2} \right), \quad (9.15)$$

где φ_1^0 и φ_2^0 , C_1 и C_2 , n_1 и n_2 — соответственно нормальные электродные потенциалы у электродов, концентрации ионов у электродов и валентности ионов.

Если в качестве электродов служит один и тот же металл ($\varphi_1^0 = \varphi_2^0$) и заряд ионов у каждого из электродов одинаков ($n_1 = n_2 = n_0$), то ЭДС, В, в уравнении (9.15) примет вид:

$$E = \frac{0,0002}{n_0} \cdot T \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Равновесным потенциалом электрода φ_p называется потенциал неполяризованного (неработающего) электрода, находящегося в обратимом равновесии с электролитом. При равновесном потенциале перенос из одной фазы в другую по данным внешнего баланса прекращается. В действительности он не прекращается никогда, просто скорость прямого процесса становится равной скорости обратного. При равновесном потенциале ток в системе отсутствует.

Равновесный потенциал φ_p электрода рассчитывается по формуле Нернста:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{n_0 F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (9.16)$$

где φ^0 — стандартный потенциал электрода (при $a_1 = a_2 = 1$); R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — число электронов, участвующих в полуреакции; F — постоянная Фарадея; a_1 и a_2 — активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

Для описания поведения концентрированных растворов электролитов используется понятие об активности ионов. Активность иона a_i — это кажущаяся (эффективная) концентрация ионов, которая меньше их концентрации, определенной в растворе:

$$a_i = \gamma_i C_i,$$

где γ_i — коэффициент активности ($\gamma_i < 1$); C_i — концентрация иона, г-ион/1000 г растворителя. Без большой погрешности можно брать C_i и в грамм-ионах на литр раствора.

По аналогии с уравнением (9.13) после подстановок в (9.16) соответствующих значений R и F и перевода натурального логарифма в десятичный, получим:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{0,0002 \cdot T}{n_0} \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Если окислительно-восстановительный процесс протекает по схеме



то нормальный потенциал его φ_p определяется по уравнению

$$\varphi_p = \frac{0,0002}{n_0} \cdot T \cdot \lg \frac{[C^+]^{\nu_3} [D^-]^{\nu_4}}{[A^+]^{\nu_1} [B^-]^{\nu_2}} \quad (9.17)$$

или

$$\varphi_p = \frac{0,0002}{n_0} \cdot T \cdot \lg K_p,$$

где K_p — константа равновесия окислительно-восстановительной реакции; n_0 — валентность металла.

Для труднорастворимых веществ, например некоторых сульфидов, хлоридов и т. п., константа равновесия определяется произведением растворимости



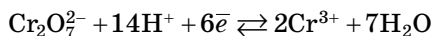
$$K_p = \frac{C_{\text{Me}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{MeS}}};$$

$$K_p \cdot C = L;$$

$$L = C_{\text{Me}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}},$$

где L — произведение растворимости.

Например, для окислительно-восстановительной реакции



равновесный потенциал равен:

$$\varphi_p = +1,36 + \frac{0,0002 \cdot T}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7}.$$

Теоретическое напряжение U_t на электролизере равно разности равновесных потенциалов (В) анодной φ_a и катодной φ_k реакций

$$U_t = \varphi_a - \varphi_k.$$

Электродные равновесные потенциалы на электродах можно определить по формулам Нернста

$$\varphi_k = \varphi^0 + \frac{RT}{n_0 F} \cdot \ln a_1;$$

$$\varphi_a = \varphi^0 - \frac{RT}{n_0 F} \cdot \ln a_2,$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; a_1, a_2 — активности ионов в растворах электролитов; n_0 — число зарядов иона; F — число Фарадея.

Стандартные электродные потенциалы при 25°C, активностях равных единице и давлении 10^5 Па приведены в таблице П.44 приложения.

При температуре 25°C равновесный потенциал электрода равен

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{0,0257}{n_0} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n_0} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Стандартные электродные потенциалы электродов измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -n_0 F \varphi.$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{n_0 F \varphi^0}{RT}\right).$$

Практически при электролизе возникает *диффузионный потенциал* вследствие изменения концентрации ионов электролита в анодном и катодном пространствах, в результате чего между образующимися вновь растворами возникает добавочная разность (скачок) потенциалов, получившая название *обратная ЭДС концентрационной поляризации электролита*.

Кроме концентрационной поляризации иногда при электролизе возникает *химическая поляризация*, вызванная недостаточной скоростью процессов и побочными реакциями, протекающими у электродов.

Часто электрохимические процессы происходят с образованием пузырьков газов на электродах. В процессах электролиза, протекающих с выделением газа, возникает так называемое *перенапряжение*, обусловленное задержкой газа на поверхности электрода при его выделении из раствора. В технике большое значение имеет перенапряжение водорода, так как оно достигает очень большой величины (до 1,1 В). На этот процесс также тратит-

ся энергия, а, следовательно, перенапряжение может быть связано с их образованием. Однако оно, как правило, невелико и составляет приблизительно 50...70 мВ. Поэтому эта стадия, например, для катодного выделения водорода может оказаться лимитирующей лишь на катодах с очень низким водородным перенапряжением (например, на платинированной платине или платиновой черни).

Величина пузырьков связана с потенциалом электрода, поскольку размеры отрывающихся пузырьков определяются краевым углом смачивания, а поскольку последний зависит от потенциала, размеры пузырьков должны быть максимальны вблизи потенциала нулевого заряда.

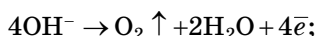
На этом принципе основана электрофлотация загрязнений сточных вод, т. е. метод разделения жидкой и твердой фаз при выделении электролизных газов. Регулирование размеров пузырьков осуществляется изменением потенциала электрода.

В тех случаях, когда металл является анодом, возможно протекание нескольких типов реакций:

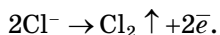
1) анодное растворение металла:



2) окисление компонентов воды (растворителя) с выделением кислорода; при этом металл не растворяется, например:



3) окисление компонентов раствора, например хлорид-иона:



Во всех трех случаях на аноде происходит окисление, но в 1-м случае (9.18) компоненты металла переходят в раствор, т. е. осуществляется *анодное растворение*, а во 2-м и 3-м случаях имеет место окисление компонентов раствора без изменения состояния твердой фазы. Реакция (9.18) может протекать с участием воды с образованием оксида:



В этом случае на поверхности металла образуется нерастворимая оксидная пленка. Иными словами, металл может быть растворимым анодом, а может быть нерастворимым в зависимости от электрохимических условий и состава раствора, т. е., изменяя состав раствора и электрохимические условия, можно управлять этим процессом. В некоторых случаях целесообразно достигать условий, при которых анод нерастворим, в других же, например, при электрокоагуляции загрязнений сточных вод, необходимо создание условий для растворения анода.

Основные характеристики электролиза. Основными критериями рационального использования электроэнергии при электролизе служат выход по току и коэффициент использования энергии.

Выход по току η (%) называется отношение массы вещества $m_{\text{ф}}$, действительно полученной при электролизе, к массе вещества m_{max} , которая

должна была получиться теоретически по законам Фарадея при той же затрате электричества:

$$\eta = \frac{m_{\phi}}{m_{\max}} \cdot 100. \quad (9.19)$$

Таким образом, выход по току характеризует степень использования количества электричества независимо от напряжения тока и зависит от наличия побочных реакций при электролизе. Понятие выхода по току аналогично понятию выхода продукта в химическом процессе.

Теоретическое значение массы вещества m_{\max} (кг) можно вычислить по формуле, вытекающей из законов Фарадея

$$m_{\max} = \frac{Iq\tau}{1000}, \quad (9.20)$$

где I — сила тока, А; q — электрохимический эквивалент, т. е. масса вещества, выделяющаяся на электроде при прохождении 1 А·ч (Кл); τ — продолжительность электролиза, ч.

Коэффициент использования энергии μ (%) характеризует отношение теоретически необходимого на разложение электролита расхода энергии (работы) $W_{\text{т}}$ к фактическому расходу ее в электролизере W_{ϕ} :

$$\mu = \frac{W_{\text{т}}}{W_{\phi}} \cdot 100. \quad (9.21)$$

Теоретический расход энергии (кВ·ч на кг продукта) определяют по уравнению:

$$W_{\text{т}} = \frac{U_{\text{т}} I \tau}{m_{\max}}, \quad (9.22)$$

где $U_{\text{т}}$ — теоретическое напряжение на электролизере, В; I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч; m_{\max} — масса вещества, которая должна была получиться по законам Фарадея, кг.

Фактическое напряжение U_{ϕ} на электролизере больше теоретического из-за поляризации и перенапряжения, а также омических сопротивлений электролита и токоподводов. Фактическое напряжение рассчитывают по формуле

$$U_{\phi} = (\varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}) + \Delta\varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{к}} + \sum IR_{\text{ом}},$$

где $\Delta\varphi_{\text{а}}$ и $\Delta\varphi_{\text{к}}$ — напряжения, компенсирующие электрохимическую поляризацию анода и катода; $\sum IR_{\text{ом}}$ — падение напряжения в проводниках вследствие омических сопротивлений; $R_{\text{ом}}$ — омическое сопротивление.

Фактический расход энергии (кВ·ч на кг продукта) определяют из уравнения

$$W_{\phi} = \frac{U_{\phi} I \tau}{m_{\phi}}. \quad (9.23)$$

Подставляя в формулу (9.21) значения $W_{\text{т}}$ из (9.22) и W_{ϕ} из (9.23), находим

$$\mu = \frac{U_{\text{т}}}{U_{\phi}} \cdot \eta.$$

При электролизе растворов в реальных условиях выход по току составляет $\eta = 0,8 \dots 0,9$, а при электролизе расплавов еще меньше. Коэффициент использования энергии μ при электролизе растворов обычно выше 0,5, а при электролизе расплавов меньше 0,5.

Еще одной характеристикой процесса электролиза может служить *степень разложения вещества*, которая показывает, какая доля этого компонента электролита подверглась электрохимическому разложению за время процесса

$$k_p = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100\%,$$

где m_n и m_k — начальное и конечное количество вещества в электролите.

Кроме этого, степень совершенства электрохимического процесса характеризуется выходом по веществу, который равен отношению количества продукта, полученного за время процесса, к тому его количеству, которое можно получить при полном превращении всего исходного вещества:

$$k_{\text{вых}} = \frac{m_2}{m_1 \cdot \frac{q_2}{q_1}} \cdot 100\%,$$

где m_1 — количество исходного вещества; m_2 — количество полученного продукта; q_1 и q_2 — электрохимические эквиваленты исходного вещества и полученного продукта.

9.3. РАЗДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Скорость осаждения (седиментации) очень мелких частиц (<10 мкм) из газовых и жидких сред чрезвычайно мала не только в гравитационном поле, но и в поле центробежных сил.

По этой причине разделение тонкодисперсных газовых взвесей этими методами практически невозможно. Более высокой степени очистки можно достичь в электрическом поле, так как малой частице сообщается значительный электрический заряд.

Фундаментальным отличием процесса электростатического осаждения от механических методов сепарации частиц является то, что в этом случае осаждающая сила действует непосредственно на частицы, а не создается косвенно воздействием на поток газа в целом. Даже мельчайшие частицы субмикрометрового диапазона улавливаются эффективно, поскольку и на эти частицы действует достаточно большая сила. Принципиальных ограничений степени очистки нет, поскольку эффективность может быть повышена путем увеличения продолжительности пребывания частиц в электрическом поле.

В современных условиях электроочистка газов обычно обеспечивают эффективность, составляющую 99,5% и более. Сочетание высокой эффективности, умеренного расхода энергии, способности очищать большие потоки газа при высоких температурах и работать в агрессивной среде объясняют

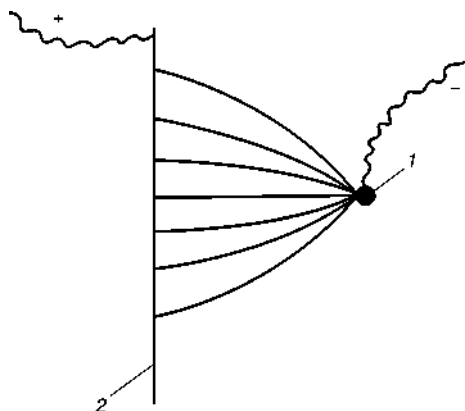


Рис. 9.7
Образование неоднородного
электрического поля:

1 — коронирующий электрод; 2 — осадитель-
ный электрод.

широкое использование и разнообразие областей применения электрофильтрации.

Известно, что между двумя электродами с различной поверхностью, присоединенными к полюсам источника тока, возникает неоднородное электрическое поле, при этом напряжение поля выше у проволочного электрода — проволоки с меньшей поверхностью (рис. 9.7). Если одним электродом является тонкая проволока, а вторым — пластина, то напряженность поля в виде силовых линий убывает по направлению от проволоки к пластине.

При некоторой «критической» разности потенциалов в газовом пространстве между электродами возникает

электрический разряд, сопровождаемый свечением (короной) около электрода с меньшей поверхностью (коронирующий электрод).

В области короны образуются газовые ионы обоих знаков, которые при высокой напряженности поля приобретают скорость, достаточную для ионизации нейтральных частиц при столкновении с ними, в результате чего происходит лавинная ионизация газа. Если проволока заряжена отрицательно, а пластина положительно, отрицательные ионы будут притягиваться к пластине, а положительные — к проволоке, нейтрализуясь на ней.

При напряжении электрического поля порядка 4...6 кВ/см между электродами возникает постоянный ионный поток. Если между электродами пропустить газовую взвесь, то ионы, соприкасаясь с частицами, отдают им свой заряд и увлекают с собой.

При столкновении с более подвижными отрицательными ионами частицы заряжаются преимущественно отрицательно и, достигнув пластинчатого электрода, оседают на нем.

При прочих равных условиях степень очистки газа от взвешенных в нем твердых частиц должна возрастать с понижением их проводимости. В случае хорошей проводимости частицы быстро приобретают заряд пластины и под действием кулоновой силы отталкивания могут уноситься газовым потоком из электрического поля.

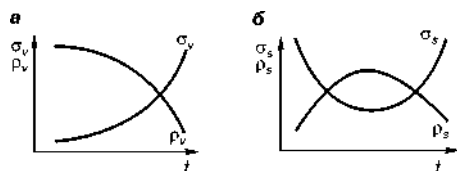
Электрические свойства аэродисперсных систем. Для характеристики электрических свойств аэрозолей принято использовать *диэлектрическую проницаемость* ϵ , которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия электрических зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме.

Абсолютная диэлектрическая проницаемость определяется как $\epsilon_{\text{абс}} = \epsilon \cdot \epsilon_0$, где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная (проницаемость вакуума).

Проводимость или *электропроводность* σ аэрозольных частиц — это способность пропускать электрический ток под воздействием электрического поля.

Рис. 9.8
Зависимость объемной σ_V (а)
и поверхностной σ_S (б) проводимости
от температуры:

ρ_V, ρ_S — объемное и поверхностное удельное электрическое сопротивление.



В зависимости от величины σ все вещества делят на: *проводники* [$\sigma > 10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$]; *полупроводники* [σ — от 10^{-8} до $10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$]; *диэлектрики* [$\sigma < 10^{-8} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$].

Удельное электрическое сопротивление $\rho = 1/\sigma$ и электропроводность σ зависят от температуры, агрегатного состояния вещества и напряженности электрического поля.

Так как аэрозоли содержат частицы различных размеров, различают объемную σ_V и поверхностную σ_S проводимость (рис. 9.8). Объемная проводимость σ_V зависит от состояния вещества и с ростом температуры монотонно возрастает, а ρ_V , соответственно, падает (рис. 9.8а). Зависимость σ_S от температуры имеет характерный изгиб кривой, связанный с испарением влаги (рис. 9.8б).

Ионизация газов и зарядка частиц. Электроочистка аэрозолей основана на ионизации молекул газа электрическим разрядом в электростатическом поле высокого напряжения с постоянным током.

Способы ионизации газа:

1) самостоятельная ионизация между двумя электродами при высокой разности потенциалов (основной способ);

2) несамостоятельная ионизация при воздействии излучения радиоактивных веществ и рентгеновских лучей.

В электростатическом поле высокого напряжения молекулы газа расщепляются на ионы и электроны, движущиеся к электродам со скоростью, определяемой напряженностью электрического поля.

При высокой напряженности поля газ полностью ионизируется, возникает электрический разряд и короткое замыкание электродов.

Для предотвращения разряда и создания неоднородного электрического поля используют электроды с разной формой поверхности. Напряжение в неоднородном поле выше у электрода с меньшей поверхностью и напряжение поля убывает по направлению к электроду с большей поверхностью.

При полной ионизации газа разряд возникает вокруг электрода с меньшей поверхностью (проволоки) в виде короны. Коронирующий электрод присоединяется к отрицательному полюсу, пластинчатый или трубчатый электрод — к положительному полюсу. Образовавшиеся при ионизации ионы обоих знаков движутся к противоположно заряженным электродам. Более подвижные отрицательные ионы, сталкиваясь по пути с частицами в газе, отдают им свой заряд и увлекают их к положительно заряженному электроду, где они разряжаются и на нем оседают (осадительный электрод). Положительные ионы движутся к отрицательному коронирующему электроду, нейтрализуясь на нем.

Можно использовать и положительную и отрицательную корону, но для промышленной газоочистки предпочтительнее отрицательная корона из-за

большей стабильности и возможности применения больших рабочих значений напряжения и тока. При очистке приточного воздуха используют только положительную корону, так как она дает меньше озона.

Зарядка частиц — первый основной шаг процесса электростатического осаждения. Частицы приобретают заряд как в момент их образования, так и в течение всего периода существования аэрозолей. Атмосферные аэрозоли, промышленные и естественные дымы и пыли чаще всего содержат заряды обоих знаков, а суммарный электрический заряд их равен нулю.

Выделяют несколько способов зарядки частиц.

Способ индукционной зарядки заключается в том, что частица, находясь на поверхности электрода, принимает заряд, пропорциональный вектору напряженности электрического поля E , который направлен перпендикулярно электроду, и площади электрода. Под действием поля частица отрывается от электрода и может быть вынесена потоком, но при этом на ее поверхности сохраняется заряд.

Механизм ионной зарядки осуществляется за счет осаждения на нейтральных аэрозольных частицах газовых ионов.

При отрицательном коронном разряде образующиеся положительные ионы нейтрализуют свой заряд на коронирующем электроде. Отрицательно заряженные ионы и электроны под действием электрического поля перемещаются во внешнюю область и движутся к осадительному электроду.

Встречаясь с частицами пыли, содержащимися в газовом потоке, который движется между электродами, отрицательно заряженные ионы отдают им свой заряд (знак заряда на частицах тот же, что и у отдавших ионов, т. е. отрицательный) и частицы пыли движутся к осадительным электродам.

Нужно отметить, что небольшая часть пыли находится в зоне короны. Если частицы при этом получают положительный заряд (или он у них был ранее — до входа в электрофильтр), то эти частицы будут притянуты к коронирующим электродам и осадут на них.

В поле короны фильтра реализуются два различных механизма зарядки частиц. Наиболее важна зарядка ионами, которые движутся к частицам под действием внешнего электрического поля.

Вторичный процесс зарядки обусловлен диффузией ионов, скоростью которой зависит от энергии теплового движения ионов, но не от электрического поля. Зарядка в поле преобладает для частиц диаметром более 0,5 мкм, а диффузионная — для частиц мельче 0,2 мкм; в промежуточной диапозоне (0,2...0,5 мкм) важны оба механизма.

На рисунке 9.9 схематично показан описанный процесс зарядки частиц пыли в электрофильтре, которая

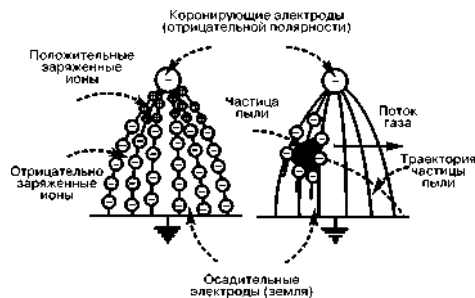


Рис. 9.9
Схема зарядки частиц пыли
в электрофильтре

вызвана как их бомбардировкой ионами под действием электрического поля, так и тем, что ионы, участвуя в непрерывном тепловом движении молекул (броуновском движении), приходят в соприкосновение с частицами пыли.

Хотя оба механизма зарядки действуют одновременно, зарядка в результате ионной бомбардировки является основной для частиц размером более 1 мкм, а тепловое (диффузионное) движение ионов определяет зарядку частиц размером менее 1 мкм.

Заряд частицы в результате ионной бомбардировки, достигаемый за время τ , определяется следующим уравнением:

$$q = 12\pi\epsilon_0 E_0 r_{\text{ч}}^2 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 2} \right) \left[\frac{\tau}{\tau + (4\epsilon_0 / C_0 e K_{\text{ион}})} \right], \quad (9.24)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая постоянная частицы по отношению к диэлектрической постоянной вакуума; ϵ_0 — проницаемость вакуума, равная $8,55 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; E_0 — напряженность электрического поля; $r_{\text{ч}}$ — радиус частицы; $K_{\text{ион}}$ — подвижность газовых ионов; e — заряд электрона; C_0 — ионная плотность; τ — время.

Ионная плотность имеет порядок $10^{13} \dots 10^{14}$ 1/м³, диэлектрическая постоянная непроводящих веществ минерального происхождения обычно лежит в пределах 2...10, подвижность ионов атмосферного воздуха на уровне моря составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ (м/с)/(В/м).

По мере увеличения заряда частицы пыли отталкивающая сила между ней и приближающимися одноименно заряженными частицами также растет, пока заряд на частице пыли не достигнет предельной величины. Заряд, при котором прекращается процесс зарядки частицы, называется предельным.

Предельный заряд частиц (Кл) размером (диаметром) более 1 мкм пропорционален напряженности поля и квадрату радиуса частицы. Его рассчитывают по формуле

$$q_{\text{max}} = ne = 0,187 \cdot 10^{-9} r^2 E, \quad (9.25)$$

где n — число элементарных зарядов; e — элементарный заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; r — радиус частицы, м; E — напряженность электрического поля, В/м.

Уравнение (9.24) может быть переписано в более краткой форме, если учесть, что заряд достигает предельного значения q_{max} , определяемого как

$$q_{\text{max}} = 12\pi\epsilon_0 E_0 r_{\text{ч}}^2 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 2} \right), \quad (9.26)$$

и что величина $\frac{4\epsilon_0}{C_0 e K_{\text{ион}}}$ имеет размерность времени. Эта величина называется временной постоянной зарядки и обозначается символом τ_0 . Подставляя в (9.24) q_{max} из (9.26) и τ_0 , получаем упрощенное выражение:

$$q = q_{\text{max}} \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0} \right).$$

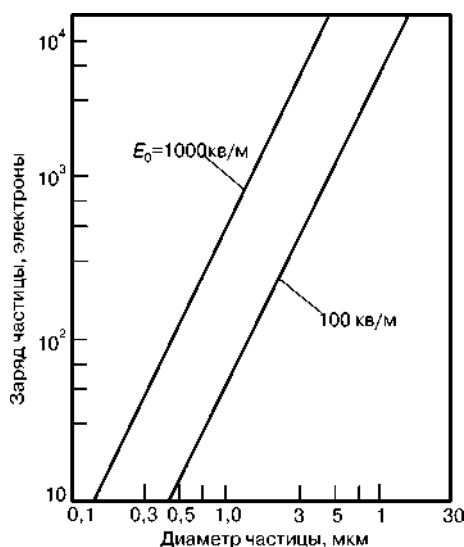


Рис. 9.10

Теоретическое значение заряда насыщения в функции диаметра частиц для полевого заряда

Рассчитано для проводящих частиц и напряженности поля зарядки 100 и 1000 кВ/м.

При значении ϵ ином, чем 2,5, и равном, например, m , можно принять, что величина q_{\max} прямо пропорциональна отношению $D_{\epsilon=m}/D_{\epsilon=2,5}$, где $D = 1 + 2 \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$, при $\epsilon = 2,5$ величина $D = 1 + 2 \cdot \frac{2,5 - 1}{2,5 + 2} = 1,66$.

Ориентировочные значения предельных зарядов частиц приведены на рисунке 9.10.

Моделирование процессов ионизации. При ионизирующем действии постоянного излучения в газовой среде в 1 с образуются q положительных и столько же отрицательных ионов на единичный объем газа. Вследствие того, что положительные и отрицательные ионы снова соединяются между собой, количество их убывает.

Из общего количества n положительных ионов в каждую секунду исчезает часть их в количестве, пропорциональном n^2 , поскольку попарное соединение ионов протекает как необратимая бимолекулярная реакция.

Дифференциальное уравнение этого процесса имеет следующий вид:

$$\frac{dn}{d\tau} = q - \alpha n^2.$$

Коэффициент α зависит от природы и состояния газа. Решение этого уравнения дает зависимость между количеством ионов n и временем τ .

Отделим переменные и проинтегрируем это уравнением

$$\tau = \int \frac{dn}{q - \alpha n^2} = \frac{1}{\alpha} \int \frac{dn}{\frac{q}{\alpha} - n^2}.$$

Временная постоянная зарядки τ_0 составляет 0,11 с при относительно малой ионной плотности 10^{13} м^{-3} и уменьшается до 0,001 с при высоком значении плотности 10^{15} м^{-3} . 90% заряда частица получает через отрезок времени, равный $10\tau_0$.

Для полевой зарядки под действием ионной бомбардировки большое значение имеют параметры частицы (радиус $r_{\text{ч}}$ и диэлектрическая постоянная ϵ), параметры короны — напряженность поля E_0 и ионная плотность C_0 . Отметим, что заряд частицы растет прямо пропорционально напряженности поля E_0 и пропорционально квадрату радиуса частицы $r_{\text{ч}}$.

Формула (9.25) действительна для значения диэлектрической проницаемости ϵ вещества частиц пыли, равной 2,5 (значения ϵ : для газов 1; кварца и серы 4; гипса 5; окислов металлов 12...18; металлов ∞).

Обозначив $\frac{q}{\alpha} = k^2$, получим:

$$\tau = \frac{1}{\alpha} \int \frac{dn}{k^2 - n^2}.$$

Разложим подинтегральное выражение $\frac{1}{k^2 - n^2} = \frac{1}{(k+n)(k-n)}$ на элементарные дроби:

$$\frac{1}{(k+n)(k-n)} = \frac{1}{2k(k+n)} + \frac{1}{2k(k-n)}.$$

Подставляя в интеграл, получим:

$$\tau = \frac{1}{2\alpha k} \left[\int \frac{dn}{k+n} + \int \frac{dn}{k-n} \right] = \frac{1}{2\alpha k} \cdot \ln \frac{k+n}{k-n} + C.$$

При $\tau = 0$ и $n = 0$, поэтому $C = 0$ и, следовательно:

$$\frac{k+n}{k-n} = e^{2\alpha k \tau}.$$

Отсюда можно найти n :

$$n = k \cdot \frac{e^{2\alpha k \tau} - 1}{e^{2\alpha k \tau} + 1}.$$

Теоретическое уравнение диффузионной или тепловой зарядки может быть выведено на основе принципов кинетической теории. Полученное уравнение связывает заряд частицы с числом элементарных зарядов:

$$n = \frac{4\pi\epsilon_0 k_B T r_{\text{ч}}}{e^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{e^2 \bar{v} r_{\text{ч}} C_0 \tau}{4\epsilon_0 k_B T} \right), \quad (9.27)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; \bar{v} — средняя скорость газовых ионов.

Предельный заряд частиц q_{max} (Кл) размером (диаметром) менее 1 мкм определяется в основном тепловым (диффузионным) движением ионов и приближенно может быть найден по формуле

$$q_{\text{max}} = n_{\text{max}} e = 2 \cdot 10^8 re. \quad (9.28)$$

Обозначения в выражении (9.28) те же, что и в (9.25).

Из (9.28) следует, что предельный заряд частицы, получаемый от теплового движения ионов, пропорционален радиусу частицы и не зависит от напряженности поля.

Пользуясь формулами (9.25) и (9.28), можно подсчитать (см. табл. 9.1) предельное число элементарных зарядов ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), которое частица получает в электрофильтре в результате ионной бомбардировки и теплового движения ионов.

Данные таблицы 9.1 подтверждают, что для малых частиц, диаметр которых близок к 0,5 мкм, зарядка под действием тепловой диффузии наиболее важна.

Предельное число элементарных зарядов n_{max} частицы, находящейся в электрическом поле, заполненном ионами одного знака

Радиус частицы, мкм	Диэлектрическая постоянная		Число зарядов, получаемых частицей		
	ϵ	D	под действием ионной бомбардировки при $E \cdot 10^4$ В/м		под действием тепловой диффузии
			15	30	
0,2	1	1	4	8	
	4	2	8	16	38
	∞	3	13	26	
1,0	1	1	105	210	
	4	2	210	420	207
	∞	3	314	628	
10	1	1	10 500	21 000	
	4	2	21 000	42 000	2100
	∞	3	31 400	63 000	

Таблица 9.2

Интенсивность зарядки частиц

Время зарядки τ , с	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1,0
Заряд, % (от предельного)	13,8	61	94	99,5

Если принять время $10\tau_0$ для практически полного завершения зарядки, то при умеренной плотности ионов 10^{14} м^{-3} время зарядки составит 0,1 с. Это время соответствует длине пути газа в осадителе, равной 0,1...0,2 м, так что зарядка протекает на незначительном расстоянии от входа в электрофильтр.

Зарядка частиц протекает во времени весьма интенсивно и за доли секунды заряд становится близким к предельному. Ниже в таблице 9.2 это проиллюстрировано данными интенсивности зарядки частиц, рассчитанными для зарядки под действием ионной бомбардировки.

Из приведенных в таблице 9.2 данных следует, что уже за 0,1 с частица получает 94% ее предельного заряда.

Закономерности осаждения в электрическом поле. Поскольку знак заряда на частицах тот же, что и заряда отдавших его ионов, поэтому в межэлектродном пространстве заряженные частицы движутся под действием электрического поля в том же направлении, в котором раньше двигались ионы, т. е. от коронирующих электродов к осадительным.

Сила взаимодействия поля и заряда частицы равна произведению напряженности поля на заряд частицы, т. е.

$$F = Eq.$$

Кроме этой силы, на частицу действуют силы тяжести, электрического ветра и газового потока, увлекающего частицу в направлении движения потока.

Скорость падения частицы под действием силы тяжести очень мала. За время пребывания газа в электрофилт্রে (обычно не более 10...15 с) частица падает лишь на несколько сантиметров. В связи с этим воздействие силы тяжести на частицы в электрофилт্রে можно не учитывать.

Под электрическим ветром понимают направленное к осадительному электроду движение газовых молекул под механическим воздействием на них потока ионов в межэлектродном пространстве. Скорость электрического ветра может достичь 0,5...1,0 м/с и способствовать переносу частиц пыли к осадительным электродам.

По формулам (9.25) и (9.28) сила действия поля (H) на частицу, обладающую предельным зарядом, будет равна:

- для частиц размером >1 мкм

$$F_{эл} = q_{\max} E = neE = 1,87 \cdot 10^{-10} r^2 E^2; \quad (9.29)$$

- для частиц размером <1 мкм

$$F_{эл} = q_{\max} E = 2 \cdot 10^8 reE \quad (9.30)$$

(для значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 2,5$).

В формулах (9.29) и (9.30) E — напряженность поля (осаждения), В/м. Остальные обозначения те же, что и в выражениях (9.25), (9.28).

Время пребывания τ разделяемой газовой взвеси в электрическом поле при ее движении вдоль электрода длиной L со скоростью v_r будет: $\tau_{пр} = L/v_r$.

Для осаждения взвешенных в газе частиц они должны пройти в поперечном направлении между электродами путь S , равный $R - r_0$. Если скорость осаждения (или скорость дрейфа) частиц на этом пути равна $w_{ос}$, то время его прохождения будет:

$$\tau_{ос} = \int_0^S \frac{dS}{w_{ос}}.$$

Процесс осаждения частиц возможен только при условии $\tau_{пр} \geq \tau_{ос}$. Скорость осаждения частицы $w_{ос}$ в электрическом поле можно приближенно найти из условия ламинарного режима осаждения.

По формуле Стокса сила гидродинамического сопротивления движения частицы радиусом r и с плотностью $\rho_{ч}$ в среде с плотностью ρ_c равна $F_{г.с} = 6\pi\mu_0 r w_{ос}$, где μ_0 — вязкость сплошной среды (газа).

Сила $F_{г.с}$ в рассматриваемом процессе уравновешивается движущей силой $F_{эл} = Ene$, где E — напряженность поля, В/м; n — число элементарных зарядов e , которое несет частица.

Из равенства $6\pi\mu_0 r w_{ос} = Ene$ находим:

$$w_{ос} = \frac{Ene}{6\pi\mu_0 r}. \quad (9.31)$$

Согласно выражению (9.25) для значения $\varepsilon = 2,5$, скорость осаждения для частиц >1 мкм

$$w_{ос} = \frac{1,87 \cdot 10^{-10} r^2 E^2}{6\pi\mu_0 r} = \frac{10^{-11} r E^2}{\mu_0}. \quad (9.32)$$

Скорость движения заряженных частиц пыли диаметром менее 1 мкм в электрическом поле может быть определена с использованием (9.28) и (9.31), т. е.

$$neE = 2 \cdot 10^8 reE = 6\pi\mu_0 r w_{oc},$$

откуда

$$w_{oc} = \frac{2 \cdot 10^8 reE}{6\pi\mu_0 r} = \frac{0,17 \cdot 10^{-11} E}{\mu_0}. \quad (9.33)$$

Как следует из выражений (9.32) и (9.33), для частиц диаметром >1 мкм скорость их движения к осадительным электродам прямо пропорциональна размеру частицы и квадрату значения напряженности поля. Частицы диаметром <1 мкм движутся со скоростью, не зависящей от их размера и определяемой напряженностью поля. Значения w_{oc} в реальных электрофилтрах составляют до нескольких десятков сантиметров в секунду.

Величина w_{oc} представляет исключительно важный параметр при расчете процессов электроосаждения с применением теоретического уравнения для определения степени улавливания пыли.

При исследовании влияния на скорость дрейфа турбулентности газового потока, зависящей от скорости газа, найдено существование некоторого максимума для w_{oc} в зависимости от вида электродов (рис. 9.11).

Согласно выражению (9.32), скорость дрейфа w_{oc} пропорциональна размеру частиц. На практике с учетом турбулентности газового потока и других факторов скорость дрейфа более или менее пропорциональна размеру частицы до его определенной величины (порядка 20 мкм), после чего w_{oc} зависит от размера частиц незначительно (рис. 9.12).

В формулах (9.32) и (9.33) не учтено влияние поправки Кеннингема, играющей определенную роль для частиц пыли, размер которых сравним с длиной свободного пробега газовых молекул ($0,1 < r < 1$ мкм).

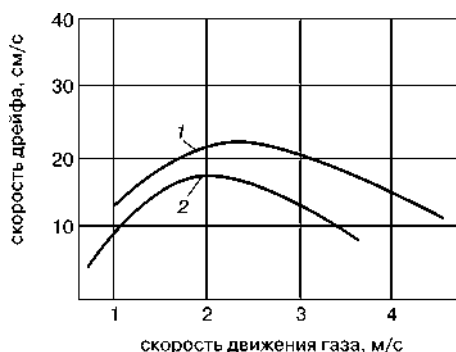


Рис. 9.11
Зависимость скорости дрейфа от скорости движения газа и вида электродов:

1 — тюльпанные; 2 — пластинчатые.

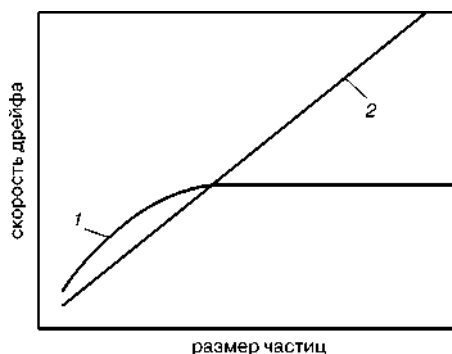


Рис. 9.12
Сравнение практической (1) и теоретической (2) зависимости между скоростью дрейфа и размером частиц

Для улавливания дисперсных частиц в электрическом поле его напряжение U должна быть выше некоторой критической величины $U_{кр}$. Только в этом случае обеспечивается лавинная ионизация газа. Величина $U_{кр}$, кВ, выражается следующей формулой

$$U_{кр} = 31 \left(1 + 0,308 \sqrt{\frac{g\rho}{r_0}} \right) r_0 \cdot \ln \frac{R}{r_0},$$

где r_0 и R — радиусы сечений коронирующего и осадительного электродов; ρ — плотность газа относительно воздуха при нормальном давлении и температуре 25°C.

Из приведенной формулы видно, что величина $U_{кр}$ падает по мере уменьшения r_0 . Поэтому в среднем на практике $2r_0 = 0,2$ см и $2R = 25$ см, поэтому для очистки воздушного потока $U_{кр} \approx 30$ кВ. Для получения достаточной плотности ионного потока рабочее напряжение должно быть в 1,5...2,5 раза выше $U_{кр}$, поэтому обычно $U = 40...75$ кВ.

Теоретическая степень электрического улавливания пыли. Как и для других пылеуловителей, степень улавливания η в электрофильтре находят по формуле

$$\eta = \frac{z_1 V_1 - z_2 V_2}{z_1 V_1}$$

или при равенстве объемов газа $V_1 = V_2$ на входе и выходе

$$\eta = 1 - \frac{z_2}{z_1}. \quad (9.34)$$

Значения запыленности газов на входе и выходе из электрофильтра z_1 и z_2 обычно измеряют тем или иным методом и после этого определяют величину η .

При теоретическом определении степени улавливания пыли в электрическом поле исходят из следующих предпосылок: частицы пыли равномерно распределены по сечению электрофильтра; пыль не срывается повторно с осадительных электродов и не уносится газовым потоком; влияние электрического ветра не учитывается; частицы пыли движутся в направлении осадительных электродов с постоянной скоростью $w_{ос}$, а скорость газового потока v_r в электрофильтре также постоянна.

Для пластинчатого электрофильтра (рис. 9.13) формула, по которой определяют степень улавливания пыли,

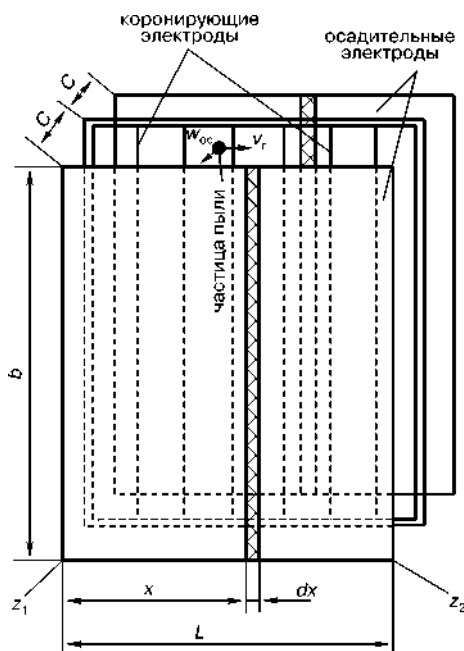


Рис. 9.13
Схема горизонтального электрофильтра с пластинчатыми осадительными электродами ($w = w_{ос}$)

выводится следующим образом: масса пыли q , содержащаяся в объеме межэлектродного пространства длиной dx , отстоящем на расстоянии x от входа газа в электрическом поле, равна

$$q = z_x \cdot b \cdot 2c \cdot dx, \quad (9.35)$$

где z_x — запыленность газа (г/м^3) в поперечном сечении электрофильтра с площадью ($b \cdot 2c$), отстоящего, как указано, на расстоянии x от входа; b — высота осадительного электрода; c — расстояние между осадительными и коронирующими электродами.

Количество пыли dq , осажденное из данного объема на поверхности осадительных электродов, равной $dS = 2b dx$ за время $d\tau$, будет

$$dq = -z_x 2b dx w_{oc} d\tau. \quad (9.36)$$

Знак «минус» указывает на уменьшение содержания пыли в газе, находящемся в электрическом поле.

Разделив выражение (9.36) на (9.35), получим после сокращения

$$\frac{dq}{q} = -\frac{w_{oc} d\tau}{c}.$$

Принимая запыленность газа на входе в электрофильтр равной z_1 , можно записать

$$\int_{z_1}^{z_x} \frac{dq}{q} = -\int_0^{\tau_x} \frac{w_{oc} d\tau}{c},$$

где τ_x — время, за которое запыленность газа снизилась от z_1 до z_x при прохождении газом расстояния x .

После интегрирования

$$\ln\left(\frac{z_x}{z_1}\right) = -\frac{w_{oc} \tau_x}{c}. \quad (9.37)$$

Запыленность газа z_x по выражению (9.37) равна

$$z_x = z_1 e^{-\frac{w_{oc} \tau_x}{c}}. \quad (9.38)$$

Так как газ проходит электрическое поле длиной L за время τ , равное $\tau = L/v_r$, то запыленность газа на выходе из электрофильтра z_2 по (9.38) равна

$$z_2 = z_1 e^{-\frac{w_{oc} \tau}{c}}. \quad (9.39)$$

Используя выражения (9.34) и (9.39), получим

$$\eta = 1 - \frac{z_2}{z_1} = 1 - \frac{z_1 e^{-\frac{w_{oc} L}{c v_r}}}{z_1} = 1 - e^{-\frac{w_{oc} L}{c v_r}}. \quad (9.40)$$

Для трубчатого электрофильтра формула (9.40) принимает вид

$$\eta = 1 - e^{-\frac{2w_{oc} L}{v_r R}}, \quad (9.41)$$

где R — радиус осадительных труб.

Из уравнений (9.40) и (9.41) следует, что высокая степень очистки может быть достигнута при больших значениях L и w_{oc} и при малых значениях v_r и c (или R).

Если обозначить через a и b размеры сечения пластинчатого электрофильтра, перпендикулярного ходу газа (рис. 9.14), через V — объем очищаемого в электрофильтре газа, m^3/c , то

$$v_r = \frac{V}{ab} = \frac{V}{n2cb},$$

где n — число каналов активного сечения электрофильтра, образованных осадительными электродами (А, Б, В и т. д.).

Вводя это значение v_r в абсолютное значение показателя степени при e в выражение (9.40), получим

$$\frac{w_{oc}L}{v_r c} = \frac{w_{oc}Ln2cb}{Vc} = \frac{w_{oc}Ln2b}{V} = w_{oc}f.$$

Здесь

$$f = \frac{Ln2b}{V},$$

где $L \cdot n \cdot 2b$ — поверхность осадительных электродов, m^2 ; V — газовая нагрузка электрофильтра, m^3/c .

Отсюда

$$\eta = 1 - e^{-w_{oc}f}. \quad (9.42)$$

Величина f представляет удельную поверхность осаждения для данного электрофильтра и при данном количестве очищаемых газов.

Задаваясь различными η , %, можно из выражения (9.42) найти соответствующие значения $w_{oc}f$:

η	60	80	90	95	97,5	98	99
$w_{oc}f$	0,9	1,6	2,3	3,0	3,7	3,9	4,6

Величина f пропорциональна геометрическим размерам электрофильтра. Сопоставляя на этом основании приведенные значения η и $w_{oc}f$, можно сделать вывод, что, например, размеры электрофильтра с КПД 60% относительно малы, а для достижения КПД 97,5% (при неизменном значении w_{oc}) они должны быть увеличены более чем в 4 раза ($w_{oc}f$ соответственно 0,9 и 3,7).

Кроме размеров электрофильтра, на его КПД существенное влияние также оказывает w_{oc} — скорость движения заряженных частиц пыли к осадительному электроду.

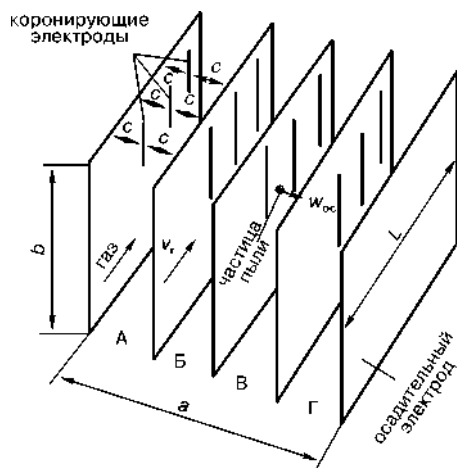


Рис. 9.14

Схема расположения осадительных и коронирующих электродов в пластинчатом электрофильтре ($w = w_{oc}$)

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ

ГЛАВА 10 УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ МАССЫ И ЭНЕРГИИ В ЭКОЗАЩИТНЫХ ПРОЦЕССАХ

В основу любого техно-экологического расчета положены два основных закона природы: закон сохранения массы вещества и закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный, на втором — всякий энергетический, в том числе и тепловой баланс.

10.1. МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ

Основой технологических расчетов природоохранного оборудования являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса. Составление материального баланса необходимо как при проектировании нового, так и при анализе работы действующего производства.

Закон сохранения массы состоит в том, что во всякой замкнутой системе масса веществ остается постоянной, независимо от того, какие изменения претерпевают вещества в этой системе.

Применительно к расчету материального баланса какого-либо процесса по этому закону масса веществ, поступающих на переработку $\sum G_{\text{исх}}$ равно массе веществ, получаемых в результате переработки $\sum G_{\text{кон}}$, т. е. приход равен расходу:

$$\sum G_{\text{исх}} = \sum G_{\text{кон}}.$$

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов, поступающих на

переработку ΣG , а правую — масса получаемых продуктов $\Sigma G'$ плюс производственные потери $G_{\text{пот}}$:

$$\Sigma G = \Sigma G' + G_{\text{пот}}. \quad (10.1)$$

Основой материального баланса являются законы сохранения массы вещества и стехиометрических соотношений.

Материальный баланс составляют на единицу массы основного продукта (кг, т) или на единицу времени (ч, сут). Определение массы вводимых компонентов и полученных продуктов производят отдельно для твердой, жидкой и газообразной фаз, согласно уравнению:

$$G_{\text{г}} + G_{\text{ж}} + G_{\text{т}} = G'_{\text{г}} + G'_{\text{ж}} + G'_{\text{т}}. \quad (10.2)$$

В процессе не всегда присутствуют все фазы, в одной фазе может содержаться несколько веществ, что приводит к упрощению или усложнению уравнения (10.2).

При составлении полного баланса обычно решают систему уравнений (10.1) с несколькими неизвестными. При этом могут быть использованы соответствующие формулы для определения равновесного и фактического выхода продукта, скорости процесса и др.

Теоретический материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и готового продукта и т. д.

Расчеты технологических процессов, в результате которых происходит химическое изменение вещества, основаны на стехиометрических законах: законе постоянства состава и законе кратных отношений, которые выражают собой взаимное отношение атомов и молекул при их химическом взаимодействии друг с другом.

Согласно *закону постоянства*, любое вещество, какими бы способами его ни получали, имеет определенный, постоянный состав.

Закон кратных отношений состоит в том, что при образовании какого-либо простого или сложного вещества элементы в молекулу последнего входят в количествах, равных или кратных их атомной массе. Если же отнести этот закон к объемам вступающих в реакцию веществ, то он примет следующую формулировку: если вещества вступают в химическую реакцию в газообразном состоянии, то они при одинаковых условиях (P и t) могут соединяться только в объемах, которые относятся между собой, как целые числа.

Из данных материального баланса можно найти расход сырья и вспомогательных материалов на заданную производительность (мощность) процесса, выходы продуктов, объем реакционной зоны, число реакторов, производственные потери (непроизводительный расход сырья, материалов, готового продукта на разлив, утечку, унос и т. п.).

Результаты этих подсчетов сводят обычно в таблицу материального баланса:

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт <i>A</i>	G_A	Продукт <i>A</i> (остаток)	G'_A
Продукт <i>B</i>	G_B	Продукт <i>B</i> (остаток)	G'_B
		Продукт <i>C</i>	G_C
		Продукт <i>D</i>	G_D
		Производственные потери	ΔG
Итого	G	Итого	G

Расчеты обычно выполняют в единицах массы (кг, т); можно вести расчет в молях. Только для газовых реакций, идущих без изменения объема, в некоторых случаях можно ограничиться составлением баланса в кубических метрах.

Расходные коэффициенты — величины, характеризующие расход различных видов сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу вырабатываемой продукции. При конструировании аппаратов и определении параметров технологического режима задаются также условия, при которых рационально сочетаются высокая интенсивность и производительность процесса с высоким качеством продукции и возможно более низкой себестоимостью. Обычно чем меньше расходные коэффициенты, тем экономичнее процесс и соответственно тем меньше себестоимость продукции. Однако снижение расходных коэффициентов ниже определенного минимума связано с необходимостью повышения чистоты исходных материалов, степеней извлечения, выхода продукта, что требует значительных расходов и может повести к увеличению себестоимости продукта.

Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии производства, в результате осуществления которых происходит превращение исходного сырья в готовый продукт. Теоретические расходные коэффициенты учитывают стехиометрические соотношения, по которым происходит это превращение. Практические расходные коэффициенты, кроме этого, учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также возможные побочные реакции.

10.1.1. ОЦЕНКА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

При очистке газовых, жидких и твердых отходов от вредных примесей соотношения между отдающей и поглощающей фазами можно установить с помощью степени (эффективности) очистки η .

При заданной начальной концентрации вредного компонента в отдающей фазе \bar{Y}_H и степени очистки η конечная концентрация этого компонента в очищаемой фазе \bar{Y}_K определяется как

$$\bar{Y}_K = \bar{Y}_H (1 - \eta).$$

После определения состава отдающей и поглощающей фаз можно считать по уравнению материального баланса:

- количество вредного вещества M , переходящего из одной фазы в другую,

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

- и общий расход поглотителя L

$$L = G \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_K}{\bar{X}_K - \bar{X}_H}, \quad (10.3)$$

где G — расход отдающей фазы; \bar{X}_K и \bar{X}_H — соответственно конечная и начальная концентрации вредного вещества в поглощающей фазе.

Одним из практических применений уравнения материального баланса является определение эффективности очистки газов, жидкостей или твердых отходов от вредных примесей.

Эффективность η очистки газов от аэрозолей (пыли и тумана) зависит от физико-химических свойств газовой среды, твердых и жидких частиц, их распределения по размерам, от способа пыле- или туманоулавливания. Ее определяют по отношению разности количеств (концентрации) C твердых или жидких частиц на входе в пыле- или туманоуловитель $C_{вх}$ и выходе из него $C_{вых}$ к их количеству (концентрации) на входе, %:

$$\eta = \frac{C_{вх} - C_{вых}}{C_{вх}} \cdot 100. \quad (10.4)$$

10.1.2. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ЖИДКИХ СРЕД

Схемы оборотного водоснабжения. Аппараты и сооружения для переработки промышленных вод, в том числе и для очистки сточных вод, составляют основу систем водоподготовки замкнутых водооборотных схем.

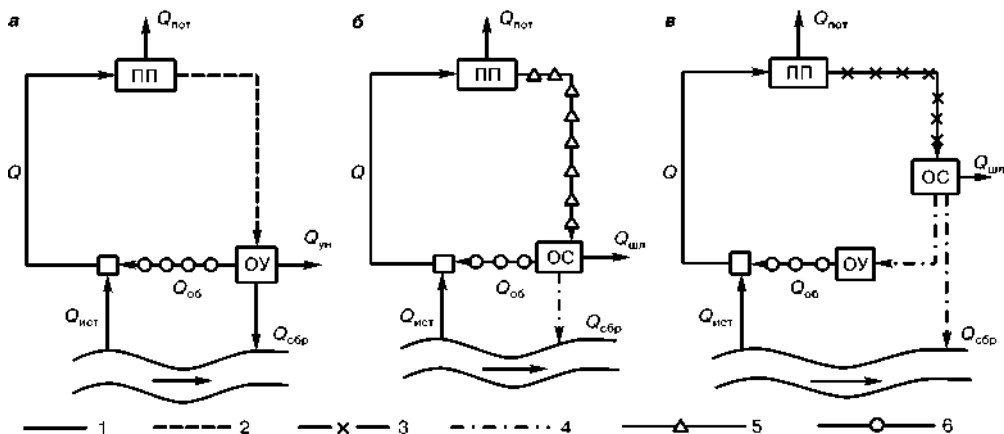


Рис. 10.1
Схемы оборотного водоснабжения промышленных предприятий

а — с охлаждением сточных вод; б — с очисткой сточных вод; в — с очисткой и охлаждением сточных вод; 1 — вода свежая, чистая, ненагретая; 2 — сточная вода, нагретая; 3 — то же, ненагретая и загрязненная; 4 — то же, очищенная; 5 — сточная вода, загрязненная; 6 — оборотная вода; Q — вода, подаваемая на производственные нужды; $Q_{об}$ — оборотная вода; $Q_{ун}$ — вода, теряемая на испарение и унос из охлаждательных установок; $Q_{ист}$ — вода, подаваемая из источника на производственные нужды; $Q_{пот}$ — вода, безвозвратно потребляемая на промышленных предприятиях; $Q_{шл}$ — вода, удаляемая со шламом; $Q_{сбр}$ — вода, сбрасываемая в водоем; ПП — промышленное предприятие; ОС — очистные сооружения; ОУ — охлаждательные установки.

В системах оборотного водоснабжения для компенсации безвозвратных потерь воды в производстве, на охладительных установках (испарение с поверхности, унос ветром, разбрызгивание), на очистных сооружениях, а также потерь воды, сбрасываемой в канализацию, осуществляется подпитка из водоемов и других источников водоснабжения (см. рис. 10.1).

Для расчетов таких схем необходимо знать материальный баланс используемой воды и ее примесей.

Предельное содержание солей в оборотной воде связано с содержанием соли в добавляемой в систему воде C_0 в виде соотношения

$$C_{\text{пр}} = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{p_2 + p_3} \cdot C_0, \quad (10.5)$$

где p_1 , p_2 и p_3 — потери воды в результате испарения, разбрызгивания и промывки замкнутого цикла соответственно.

10.1.3. РАСЧЕТ И АНАЛИЗ РАБОТЫ КОМПЛЕКСА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Очистные сооружения промышленного предприятия обычно работают по двух- или трехступенчатой схеме очистки:

- гравитационное отделение, состоящее из резервуаров-отстойников, фильтров, песколовок и др.;
- физико-химическое отделение, в которое входят флотаторы, экстракционные и сорбционные установки;
- биологическое отделение, состоящее из биофильтров, аэротенков, биопрудов и др.

Для правильного выбора схемы очистных сооружений необходимо знать максимальное количество поступающих на них примесей, ПДК вредных веществ при сбросе их в водоемы, а также эффективность работы каждого очистного сооружения.

Эффективность очистки воды в очистном сооружении можно определить аналогично очистке газов по формуле (10.4)

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%,$$

где C_1 и C_2 — концентрация примеси в воде до и после очистки соответственно.

Решив уравнение относительно C_1 , получим:

$$C_1 = \frac{C_2}{1 - \eta/100}. \quad (10.6)$$

Если исходить из ПДК вредных веществ в стоках, сбрасываемых в водоемы после очистки, можно рассчитать необходимое число очистных сооружений в цепочке или же концентрацию примесей в воде на входе в очистные сооружения при наличии их определенного комплекса.

Принципиальная схема очистки сточных вод промышленного предприятия представлена на рисунке 10.2.

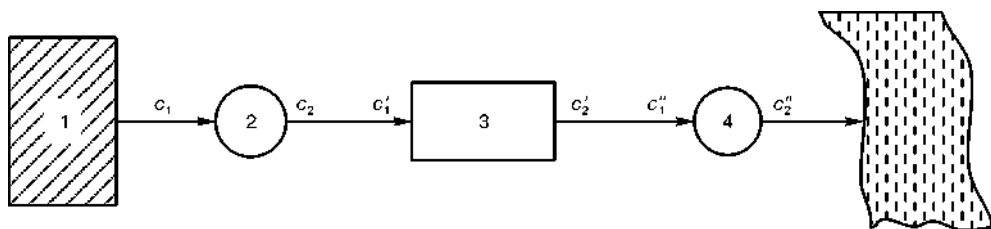


Рис. 10.2

Схема очистки сточных вод промышленного предприятия:

1 — промышленное предприятие; 2 — отстойник; 3 — флотатор; 4 — аэротенк; C_1 — начальная концентрация примеси в воде; C_2 — концентрация примеси в воде после отстаивания; C'_1 — концентрация примеси в воде до флотатора; C'_2 — концентрация примеси в воде после флотатора; C''_1 — концентрация примеси в воде перед аэротенком; C''_2 — конечная концентрация примеси в воде, равная ПДК водоема.

В общем виде уравнение для расчета комплекса очистных сооружений имеет вид

$$C_{\text{вх}} = \frac{C_{\text{вых}}}{(1 - 0,01\eta_1) \cdot (1 - 0,01\eta_2) \dots (1 - 0,01\eta_n)},$$

где $C_{\text{вх}}$ и $C_{\text{вых}}$ — концентрация примеси на входе и выходе из очистных сооружений; η — эффективность работы очистного сооружения (индекс указывает на конкретное очистное сооружение).

Используя эту зависимость, можно рассчитать и проанализировать работу любого комплекса очистных сооружений.

10.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ БАЛАНСЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

Закон сохранения энергии формулируется следующим образом: в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Энергия не может ни исчезнуть, ни возникнуть из ничего; она может только перейти в строго эквивалентное количество другого вида энергии.

По закону сохранения энергии количество энергии, поступающей в данный процесс, равно ее количеству, полученному в результате проведения процесса, т. е. приход энергии равен ее расходу. Энергия может вводиться в процесс и выводиться вместе с участвующими в нем веществами или отдельно от них. Энергия, вводимая и выводимая с веществами, состоит из внутренней, потенциальной и кинетической энергии этих веществ. К энергии, вводимой и выводимой из процесса отдельно от участвующих в нем веществ, относится подводимое тепло, затрачиваемая механическая работа, а также тепло, теряемое в окружающую среду.

Энергетический баланс любого процесса может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии процесса. Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.

Уравнение теплового баланса. Обычно для эколого-технологических процессов составляется тепловой баланс. На основе материального баланса составляют тепловой баланс, позволяющий определить потребность в топливе,

размеры теплообменных поверхностей, расход теплоты или хладагентов. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты $\Sigma Q_{\text{пр}}$ в данной производственной операции должен быть равен расходу теплоты $\Sigma Q_{\text{расх}}$ в той же операции.

Уравнение теплового баланса:

$$\Sigma Q_{\text{пр}} = \Sigma Q_{\text{расх}}$$

или

$$\Sigma Q_{\text{пр}} - \Sigma Q_{\text{расх}} = 0.$$

Для процессов непрерывного действия тепловой баланс, как правило, составляют на единицу времени, а для процессов периодического действия — на время цикла (или отдельного периода) обработки.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и происходящих физических превращений (испарение, конденсация и др.) с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции.

Тепловой баланс подобно материальному выражают в виде таблиц и диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}},$$

где $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ — количество поступающей в процесс теплоты с твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно; $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$, $Q'_{\text{г}}$ — количество уносимой из процесса теплоты выходящими продуктами и полупродуктами реакции и непрореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде; $Q_{\text{ф}}$ и $Q'_{\text{ф}}$ — теплота физических процессов, происходящих выделением и поглощением теплоты соответственно; $Q_{\text{р}}$ и $Q'_{\text{р}}$ — количество теплоты в результате экзо- и эндотермических реакций; $Q_{\text{п}}$ — количество теплоты, подводимое в процесс извне (дымовыми газами, нагретым воздухом, сжиганием топлива, электроэнергией и т. д.); $Q'_{\text{п}}$ — потери теплоты в окружающую среду, также отвод ее через холодильники.

Величины $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$, $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$, и $Q'_{\text{г}}$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него, по формуле

$$Q = Gct, \quad (10.7)$$

где G — количество вещества; c — средняя теплоемкость этого вещества; t — температура, отсчитанная от какой-либо точки (обычно от 0°C).

Теплоемкости газов, Дж/(моль·К), участвующих в процессе, для данной температуры (T , К) можно подсчитать, пользуясь формулой

$$c = a_0 + a_1T + a_2T^2. \quad (10.8)$$

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в формулу (10.7) подставляют теплоемкость смеси $c_{\text{см}}$, которая может быть найдена по закону аддитивности. Так, для смеси трех веществ в количестве G_1 , G_2 и G_3 , имеющих теплоемкости c_1 , c_2 и c_3

$$c_{\text{см}} = \frac{G_1 c_1 + G_2 c_2 + G_3 c_3}{G_1 + G_2 + G_3}.$$

В случае подсчета величины Q для продуктов, состоящих из нескольких компонентов (например, смесь водяного пара, водорода, окиси углерода и т. п.) формула (10.7) примет следующий вид:

$$Q = \sum G_i \bar{c} t = t(G_1 \bar{c}_1 + G_2 \bar{c}_2 + G_3 \bar{c}_3 + \dots) \quad (10.9)$$

или

$$Q = G_{\text{см}} t(m_1 \bar{c}_1 + m_2 \bar{c}_2 + m_3 \bar{c}_3 + \dots), \quad (10.10)$$

или

$$Q = G_1 i_1 + G_2 i_2 + G_3 i_3 + \dots, \quad (10.11)$$

или

$$Q = G_{\text{см}}(m_1 i_1 + m_2 i_2 + m_3 i_3 + \dots),$$

где G_1, G_2, G_3, \dots — количество каждого компонента в отдельности; $G_{\text{см}}$ — общее их количество в смеси, которое равно $G_{\text{см}} = G_1 + G_2 + G_3 + \dots$; m_1, m_2, m_3, \dots — доля каждого компонента в единице объема (или массы) всей смеси их; $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_3, \dots$ — соответствующие средние теплоемкости; i_1, i_2, i_3, \dots — соответствующие теплосодержания.

Суммарная теплота физических процессов, происходящих в аппарате, может быть рассчитана по уравнению

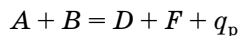
$$Q_{\Phi} = G_1 r_1 + G_2 r_2 + G_3 r_3, \quad (10.12)$$

где G_1, G_2, G_3 — количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате; r_1, r_2, r_3 — теплота фазовых переходов (конденсация, кристаллизация, растворение и т. д.).

Число членов в правой части уравнения (10.12) должно соответствовать числу индивидуальных компонентов, изменивших в аппарате (в ходе процесса) свое фазовое состояние.

Аналогично рассчитывают расход теплоты на те физические процессы, которые идут с поглощением теплоты (Q'_{Φ}): десорбция газов, парообразование, плавление, растворение и т. п.

Тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции. Так, по закону Гесса тепловой эффект реакции определяется как разность между теплотами образования всех веществ в правой части уравнения и теплотами образования всех веществ, входящих в левую часть уравнения. Например, для модельной реакции:



изобарный тепловой эффект будет:

$$q_p^0 = (q_{\text{об}pD}^0 + q_{\text{об}pF}^0) - (q_{\text{об}pA}^0 + q_{\text{об}pB}^0). \quad (10.13)$$

Изобарные теплоты образования из элементов различных веществ $q_{\text{обр}}^0$ (или $-\Delta H$) приведены в справочниках физико-химических, термохимических или термодинамических величин (см. табл. П.30 приложения). При этом в качестве стандартных условий приняты: температура 25°C, давление 0,1 МПа и для растворенных веществ концентрация 1 моль на 1 кг растворителя. Газы и растворы предполагаются идеальными.

Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры применяют уравнение Нернста

$$q_p = q_p^0 + \Delta a_0 T \pm \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3,$$

где Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 — разности коэффициентов уравнения (10.8) для продуктов реакции и исходных веществ.

Подвод теплоты в процесс $Q_{\text{п}}$ можно учитывать по потере количества теплоты теплоносителем, например греющей водой

$$Q_{\text{п}} = G_{\text{в}} \bar{c}_{\text{в}} (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}});$$

паром

$$Q_{\text{п}} = Gr$$

или же по формуле теплопередачи через греющую стенку

$$Q_{\text{п}} = k_{\text{T}} S (t_{\text{T}} - t_{\text{x}}) \tau,$$

где k_{T} — коэффициент теплопередачи; S — поверхность теплообмена; t_{T} и t_{x} — соответственно средняя температура греющего (воды, пара и т. п.) и нагреваемого (холодного) вещества в аппарате; τ — время.

По этой и другим формулам теплопередачи можно также рассчитать отвод теплоты от реагирующей смеси в аппарате или потерю теплоты в окружающую среду ($Q'_{\text{п}}$). Эту статью расхода теплоты часто вычисляют по изменению количества теплоты хладагента, например охлаждающего воздуха или воды.

Теплоту (тепловой поток), Вт, полученную при сжигании топлива или при превращении электрической энергии в тепловую за единицу времени (например, секунду), подсчитывают по формулам:

- для пламенных печей

$$Q_{\text{пт}} = B Q_{\text{н}}^{\text{p}};$$

- для электрических печей

$$Q_{\text{пт}} = P \beta,$$

где B — расход топлива, м³/с или кг/с; $Q_{\text{н}}^{\text{p}}$ — низшая теплота сгорания топлива, Дж/м³ или Дж/кг; P — мощность печи, Вт; β — коэффициент.

При подсчете теплоты сгорания топлива по его элементарному составу в технических расчетах чаще всего используют формулу

$$Q_{\text{н}}^{\text{p}} = 339,3C + 125H - 109(O - S) - 25,2(9H + W),$$

где С, Н, О, S — соответственно содержание углерода, водорода, кислорода и серы, % (масс.); W — содержание влаги в рабочем топливе (с учетом содержания в нем золы, азота), % (масс.).

Высшую теплоту сгорания Q_B^p вычисляют при условии, что вся вода, образовавшаяся при сгорании, и влага, первоначально содержащаяся в топливе, конденсируются из отходящих газов в жидкость и охлаждаются до первоначальной температуры, т. е. до температуры, с которой поступает топливо в топку. Определяют Q_B^p по формуле

$$Q_B^p = Q_H^p + 25,2(9H + W).$$

На основе элементарного состава топлива теоретический расход воздуха $G_{\text{теор}}$ (кг на 1 кг топлива) рассчитывают по уравнению:

$$G_{\text{теор}} = 0,116C + 0,348H + 0,0435(S - O).$$

Количество теплоты, вносимой влажным воздухом, можно подсчитать по формуле

$$I_{\text{воз}} = \alpha G_{\text{теор}}(1,02 + 1,95x)t_{\text{воз}},$$

где α — коэффициент избытка воздуха (для твердого топлива обычно $\alpha = 1,3 \dots 1,7$; для жидкого — $1,1 \dots 1,2$; для газообразного — $1,0 \dots 1,2$); 1,02 и 1,95 — соответственно удельная теплоемкость воздуха и водяных паров, кДж/кг; x — влагосодержание воздуха, кг на 1 кг сухого воздуха; $t_{\text{воз}}$ — температура воздуха, поступающего на сгорание.

Гидроаэродинамические законы движения жидкости и газа в значительной степени определяют многие явления в технологических процессах инженерной экологии. Они учитываются во всех случаях, когда имеет место перемещение тела в той или иной жидкой или газовой среде.

Разработка математических моделей гидромеханических процессов связана с решением внутренней, внешней и смешанной задач гидромеханики.

11.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ (ГАЗОМ) И ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ

Определяющую роль в интенсификации основных технологических процессов биохимических, пищевых, химических производств и процессов инженерной экологии играют гидромеханические явления при взаимодействии газов с жидкостями, лежащие в основе конвективного массопереноса и теплообмена в гетерогенных системах.

В потоках аэрозолей движение взвешенных частиц разных размеров имеет различный характер. Если режим движения потока ламинарный, а размеры частиц соизмеримы с длиной свободного пробега молекул (ориентировочно 10^{-7} м и менее), то на их движении существенно сказываются диффузионные процессы.

Характер движения частиц, размеры которых превосходят длину свободного пробега молекул, в основном определяются инерционными, гравитационными, электрическими, другими силами и сопротивлением среды.

В неподвижных аэродисперсных системах может происходить диффузионное распространение взвешенных частиц размером менее 1 мкм. Такие частицы совершают хаотичные перемещения наподобие броуновского движения молекул, но с меньшей интенсивностью. Диффузия частиц является следствием их столкновений с молекулами, однако происходит значительно медленнее, чем диффузия молекул в газе. Коэффициенты диффузии частиц могут быть сравнимы по порядку с коэффициентами диффузии молекул в жид-

ких растворах и изменяются ориентировочно в пределах $3 \cdot 10^{-11} \dots 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ для частиц размерами соответственно от 10^{-6} до 10^{-8} м . Коэффициент диффузии частиц D приближенно можно подсчитать по формуле:

$$D = \frac{RTC_K}{3\pi M_0 d N_A}, \quad (11.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; C_K — число Каннингема; M_0 — молярная масса; d — средний диаметр частиц; N_A — число Авогадро.

Число Каннингема вводится в формулу (11.1) для учета проскальзывания частиц относительно молекул.

Диапазоны размеров, в которых реализуются различные режимы движения частиц, устанавливают по критерию (числу) Кнудсена (Kn):

$$\text{Kn} = \frac{2l_m}{d},$$

где l_m — средняя длина пробега молекул газа при заданных параметрах состояния; d — диаметр частицы.

Если $\text{Kn} > 0,1$ при размерах взвешенных частиц менее 10^{-6} м , аэрозоль может рассматриваться как дискретная среда, взвешенные частицы которой передвигаются в пространстве между молекулами газа-носителя.

При этом различают 3 модели перемещения частиц: движение со скольжением ($0,1 < \text{Kn} < 0,3$), переходное ($0,3 < \text{Kn} < 10$) и броуновское или свободномолекулярное ($\text{Kn} > 10$).

В качестве характеристики движения одиночной частицы в сплошном газовом потоке принимают для нее критерий Рейнольдса (Re_q), который подсчитывают по соотношению:

$$\text{Re}_q = \frac{d(w - w_0)}{v_0}, \quad (11.2)$$

где w и w_0 — соответственно скорости частицы и газа-носителя; v_0 — кинематическая вязкость газа.

Обычно число Re_q для твердых взвешенных частиц в пылегазовых выбросах имеет величину порядка $10^{-4} \dots 10^2$.

При расчете процессов пылегазоочистки и проектировании пылегазоочистных устройств размеры частиц загрязнителей характеризуют также числом (параметром) Стокса (St), который подсчитывают как отношение диаметра частицы или расстояния между частицами к характерному размеру l канала, в котором перемещается аэрозоль:

$$\text{St} = \frac{d}{l}.$$

Скорость частицы с плотностью ρ в потоке среды с динамической вязкостью μ_0 может меняться вследствие изменения величины и направления действующих на нее сил. Характеристикой интенсивности изменения скорости частиц в таких случаях служит время релаксации τ :

$$\tau = \frac{d^2 \rho C_K}{18 \mu_0},$$

где коэффициент Каннингема C_K учитывают, если средний диаметр частиц аэрозоля d меньше 1 мкм.

Изменение направления и скорости потока аэрозоля при обтекании препятствий часто используется для отделения взвешенных частиц от газа-носителя. Молекулы газа, огибая препятствие, образуют линии тока, расходящиеся перед препятствием и смыкающиеся за ним. Параметры обтекания определяются в основном гидродинамическим режимом потока и геометрическими характеристиками препятствия. Характер перемещения взвешенных частиц в значительной степени зависит и от их размеров.

Мелкие частицы (ориентировочно $Kn > 1$) огибают препятствие по линии тока вместе с молекулами. Если они проходят от препятствия на расстоянии не более длины свободного пробега, то под ударами молекул могут сойти с линии тока и достичь поверхности препятствия. Для характеристики переноса взвешенных частиц на препятствие используют безразмерные числа Рейнольдса относительно препятствия ($Re_{пр}$) и Шмидта (Sc):

$$Re_{пр} = \frac{w \rho_0 d_{пр}}{\mu_0},$$

$$Sc = \frac{\mu_0}{\rho_0 D},$$

где ρ_0 — плотность сплошной среды; $d_{пр}$ — диаметр препятствия; D — коэффициент диффузии частиц.

Числа $Re_{пр}$ обычно изменяются в пределах $10^{-1} \dots 10^4$, числа Sc — в пределах $10^2 \dots 10^6$.

Частицы с числом $Kn < 0,5$ практически не ощущают столкновений с молекулами. Их движение в потоке зависит от соотношения сил инерции и сопротивления воздуха (без учета влияния гравитационных, электрических и других силовых полей), характеризуемого инерционным параметром частицы (числом Стокса) $St_{ин}$, характеризующим процесс огибания частицей препятствия:

$$St_{ин} = \frac{d^2 \rho w C_K}{9 \mu_0 d_{пр}}.$$

Величину $St_{ин}$ можно рассматривать как тормозной путь частицы диаметром d и плотностью ρ , имевшей начальную скорость w в неподвижной газовой среде с вязкостью μ_0 при отсутствии каких-либо воздействий на частицу, кроме силы сопротивления газа.

Частицы с инерционным параметром ориентировочно $St_{ин} > 0,08$ не могут обходить препятствие вместе с молекулами газа и продолжают движение в прежнем направлении. Сходя с линии тока, они сталкиваются с препятствием и захватываются им.

Частицы любых размеров могут быть захвачены препятствием, даже огибая его по линии тока, если поверхности частицы и препятствия соприкос-

нутя. Это явление может произойти тогда, когда линия тока удалена от поверхности препятствия не более чем на радиус частицы. Улавливание частиц вследствие их касания препятствия характеризуется параметром перекрывания (касания, зацепления):

$$D_{\text{кас}} = \frac{d}{d_{\text{тр}}}.$$

При частых изменениях направления потока, его скорости, столкновений с препятствиями процесс турбулизации потока значительно возрастает. Если для прямой трубы критическое значение критерия Рейнольдса составляет около 2000...2300, то в описанных случаях оно понижается до 500 и даже ниже (~100).

При движении твердого тела в жидкости (газе) на границе между поверхностью тела и жидкостью возникает трение. В результате скорость жидкости на самой поверхности по отношению к скорости самого твердого тела равна нулю, т. е. слой жидкости на этой поверхности как бы прилипает к ней и движется вместе с твердым телом. На небольшом расстоянии от поверхности тела режим движения жидкости ламинарный. Тело (частица) может двигаться по отношению к газу (жидкости) сравнительно медленно, т. е. в ламинарном режиме. Этот режим для случая движения твердого тела (частицы) в газе (жидкости) соответствует критерию Рейнольдса $Re < 2$ (рис. 11.1).

На рисунке 11.2, изображающего турбулентный поток, видно, что с задней стороны обтекаемого тела образуются вихри, в результате чего в этой области создается разрежение, которое препятствует его движению. Поэтому движущемуся телу приходится преодолевать не только трение, но и обратную тягу, создаваемую вихрями. При больших скоростях ($Re > 500$) силой трения можно пренебречь.

Эффективность осаждения частиц в каналах. Для стационарного процесса осаждения частиц в стабилизированной зоне канала сечением S_k поток выпадающих на стенку в единицу времени частиц записывают двумя способами:

1) через секундный объем газа ($u_{\text{ср}} S_k$) и изменение средней по сечению канала концентрации dC , т. е. $u_{\text{ср}} S_k dC$;

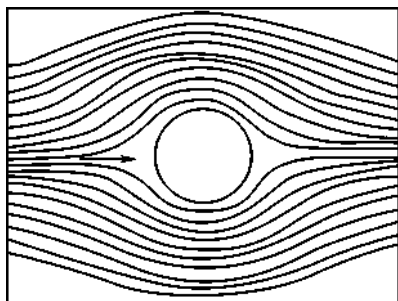


Рис. 11.1
Ламинарный режим обтекания газом частицы (тела)

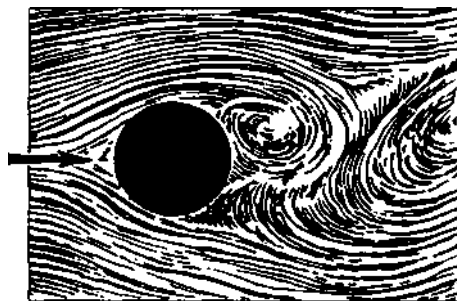


Рис. 11.2
Турбулентный режим обтекания газом частицы

2) через плотность потока частиц, приходящихся на долю поверхности канала периметром Π и длиной dx , т. е. $Cw_{\tau}\Pi dx$, где w_{τ} — скорость осаждения частиц на стенку под действием любых механизмов, которая в общем случае зависит от координат.

Приравнявая эти два потока, получаем

$$u_{\text{cp}}S_{\kappa}dC = -Cw_{\tau}\Pi dx$$

или

$$\frac{dC}{C} = -\frac{\Pi}{S_{\kappa}} \cdot \frac{w_{\tau}}{u_{\text{cp}}} \cdot dx.$$

Выполним интегрирование в пределах x (длины канала) от 0 до L и соответственно концентрации C — от C_0 до C_L :

$$\ln \frac{C_L}{C_0} = -\frac{\Pi}{S_{\kappa}} \cdot \frac{w_{\tau}}{u_{\text{cp}}} \int_0^L dx$$

или

$$\ln \frac{C_L}{C_0} = -\frac{4w_{\tau}}{D_{\text{э}}u_{\text{cp}}} \int_0^L dx,$$

где $D_{\text{э}}$ — эквивалентный диаметр канала ($D_{\text{э}} = 4S_{\kappa}/\Pi$).

Если допустить, что скорость осаждения или дрейфа частиц к стенке w_{τ} есть величина постоянная по длине канала, то концентрацию в конце участка L можно найти из уравнения

$$C_L = C_0 \exp\left(-\frac{4w_{\tau}L}{D_{\text{э}}u_{\text{cp}}}\right). \quad (11.3)$$

Формула (11.3) выражает общий характер зависимости изменения средней по сечению концентрации от длины канала и справедлива для любого вида движения частиц к стенке.

Степень осаждения частиц принято выражать в виде отношения количества осажженных частиц к их количеству на входе:

$$\eta = 1 - C_L/C_0.$$

Тогда с учетом (11.3) степень осаждения в каналах

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{4w_{\tau}L}{D_{\text{э}}u_{\text{cp}}}\right).$$

Если показатель экспоненты меньше 1, то степень осаждения

$$\eta \cong \frac{4w_{\tau}L}{D_{\text{э}}u_{\text{cp}}}.$$

Эта формула пригодна для ориентировочных расчетов осаждения частиц в результате седиментации ($w_{\tau} = w_{\text{с}}$) при ламинарном режиме течения.

При движении запыленного потока в области, непосредственно прилегающей к твердым телам и капелькам, имеется ламинарный слой. В этом случае для улавливания пылевых частиц более крупными телами — волок-

нами, каплями, насадкой и т. п. — необходимо, чтобы этот ламинарный слой и пылевые частицы преодолевали в результате диффузии. Толщина этого слоя может достигнуть десятков и даже сотен микрон.

Этот процесс взаимодействия — столкновения мелких (пылевых) и крупных тел — капель, волокон, крупных частиц — определяется критерием Стокса.

Критерий Стокса характеризуется отношением инерционных сил, действующих на частицу, к гидравлической силе сопротивления среды. При очень малых размерах частиц, т. е. когда диаметр частицы d приближается к нулю, пылевые частицы движутся по линиям тока и не соприкасаются с крупной частицей, т. е. не сближаются и, следовательно, не улавливаются.

На рисунке 11.3 приведена примерная зависимость коэффициента улавливания частиц пыли от критерия Стокса.

В общем виде силу сопротивления среды движущемуся телу можно выразить формулой Ньютона

$$R = \lambda S \cdot \frac{w^2 \rho_0}{2}, \quad (11.4)$$

где R — сила сопротивления, Н; λ — коэффициент, зависящий от характера движения; $S = \frac{\pi d^2}{4}$ — площадь проекции шаровидного тела, перпендикулярной направлению движения, м²; d — диаметр шаровидного твердого тела (частицы), м; w — скорость твердого тела относительно среды (газа или жидкости) или, наоборот, скорость среды по отношению к телу, м/с; ρ_0 — плотность сплошной среды (жидкости или газа), кг/м³.

Для ламинарного режима движения газа (жидкости) по отношению к твердому телу (частице), т. е. когда число Рейнольдса $Re = \frac{w_0 d \rho_0}{\mu_0} < 2$ коэффициент

$$\lambda = \frac{24}{Re}. \quad (11.5)$$

Здесь w_0 — относительная скорость несущей среды и твердого тела, м/с; μ_0 — динамическая вязкость среды, Па·с.

Для турбулентного режима коэффициент λ можно принимать постоянным $\lambda = 0,44$. Для переходного режима $\lambda = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$.

Рассмотрим случаи ламинарного и турбулентного режимов для частиц шаровой формы.

Подставив значение S и λ из выражения (11.5) в (11.4), получим

$$R = \frac{24}{Re} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{w^2 \rho_0}{2} = 3\pi d \mu_0 w. \quad (11.6)$$

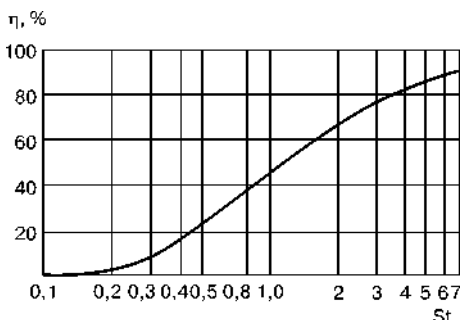


Рис. 11.3
Зависимость коэффициента улавливания частиц от значения критерия Стокса

Это выражение называют законом Стокса.

Для турбулентного режима движения сила взаимодействия твердого тела и газа (жидкости), т. е. сила сопротивления

$$R = 0,44 \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{w^2 \rho_0}{2} = 0,173 d^2 \rho_0 w^2. \quad (11.7)$$

При движении частицы под влиянием силы тяжести среда (газ или жидкость) также оказывает сопротивление. При этом по мере падения частицы скорость ее возрастает, но одновременно возрастает и сопротивление, причем для мелких частиц быстро наступает такой момент, когда сила тяжести становится равной силе сопротивления. С этого момента частица продолжает двигаться вниз по инерции с постоянной скоростью.

Обозначим эту скорость через w_{oc} . Тогда сила сопротивления по формуле (11.6) будет равна $R = 3\pi d\mu_0 w_{oc}$. Сила тяжести частицы равна ее объему $\frac{\pi d^3}{6}$, умноженному на ее плотность ρ и на ускорение силы тяжести g :

$$\frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho g,$$

а с учетом силы Архимеда среды

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho - \rho_0) g,$$

где ρ_0 — плотность среды.

Приравнявая силы сопротивления и тяжести, получим

$$3\pi d\mu_0 w_{oc} = \frac{\pi d^3}{6} (\rho - \rho_0) g.$$

Откуда

$$w_{oc} = \frac{d^2 (\rho - \rho_0) g}{18\mu_0}; \quad (11.8)$$

$$d = \sqrt{\frac{18w_{oc}\mu_0}{g(\rho - \rho_0)}}. \quad (11.9)$$

Так как в случае газов $\rho \gg \rho_0$, то последней можно пренебречь.

Таким образом, w_{oc} — постоянная скорость, с которой движется вниз частица в газовой (жидкой) среде, если газ не движется в вертикальном направлении, или w_{oc} — скорость газа в вертикальном направлении, при которой создается сопротивление, удерживающее частицу и не дающее ей падать.

Эту скорость называют *скоростью витания*. Если скорость газа в вертикальном направлении (снизу вверх) хотя бы немного превысит скорость w_{oc} , то частица будет увлечена газовым потоком.

На рисунке 11.4 изображен график, по которому можно найти значение скорости витания для частиц различных диаметров и плотностей.

При движении запыленного газа в горизонтальном газоходе скорость движения частицы в этом направлении равна скорости газового потока.

При движении запыленного потока в вертикальном газоходе скорость крупных частиц отличается от скорости газа, так как на частицы действует

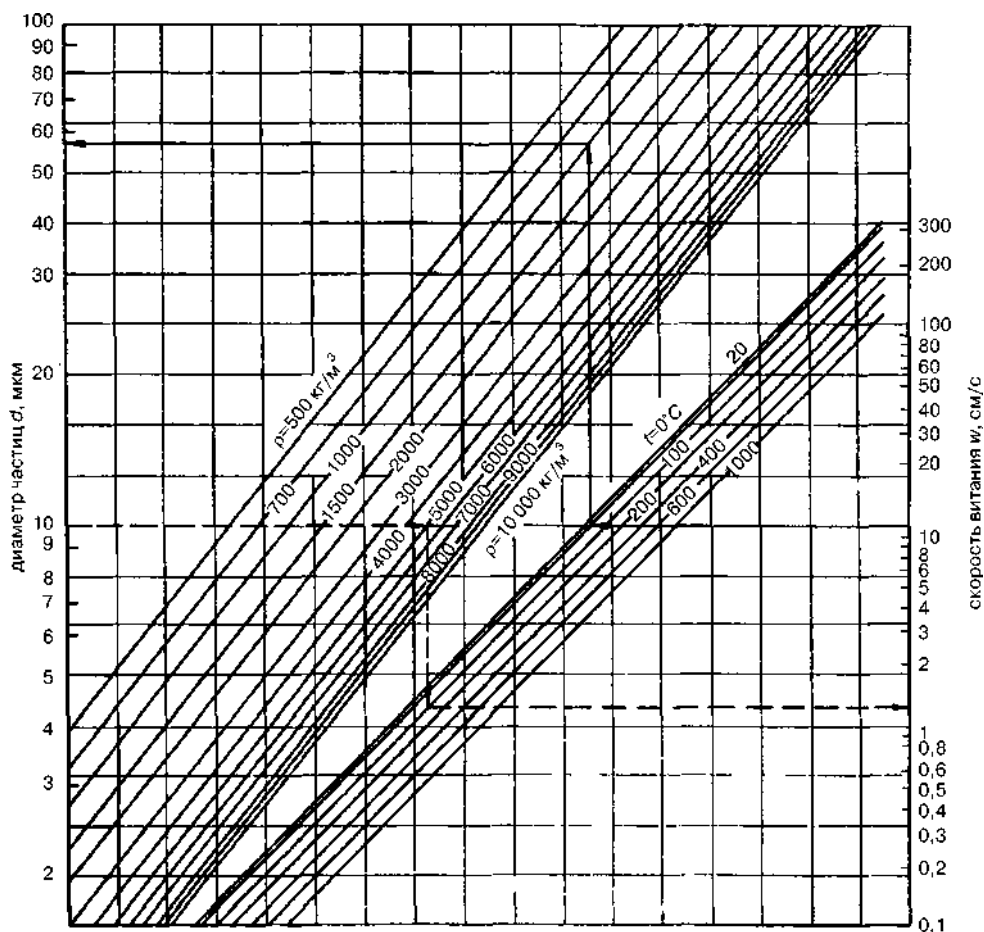


Рис. 11.4
Скорость витания частиц

не только газовый поток, но и сила тяжести. Однако для частиц размером меньше 50 мкм при скоростях, обычно применяемых в газоходах, сила тяжести очень мала по сравнению с силой трения (воздействие газового потока). Поэтому можно считать, что практически скорость частиц равна скорости газового потока.

Из формулы (11.8) следует, что для частиц каждого размера имеется скорость газа, при которой они будут выноситься вертикальным газовым потоком. На этом явлении основано определение дисперсного состава пылей методом воздушной сепарации.

В случае нешаровидных частиц закономерности качественно будут такие же, но коэффициенты в формулах изменяются.

Для этих частиц нужно вводить поправочный коэффициент ψ к значению величины λ . Соответственно скорость осаждения их будет во столько же раз меньше. Величины поправочного коэффициента следующие:

Форма частицы	Поправочный коэффициент ψ	Форма частицы	Поправочный коэффициент ψ
Шаровая	1,0	Пластинчатая	5,0
Округленная с неровной поверхностью	2,4	Усредненная (для смешанных тел)	2,9
Продолговатая	3,0		

Соответственно формулы (11.8) и (11.9) примут вид

$$w_{\text{ос}} = \frac{l^2 \rho g}{18 \mu_0 \psi}$$

и

$$l = \sqrt{\frac{18 w_{\text{ос}} \mu_0 \psi}{\rho g}}.$$

Здесь l обозначает не диаметр, а условный размер частицы. Так как часто форма частиц неизвестна или сложна и разная для различных частиц, то удобно пользоваться понятием эквивалентного диаметра таких частиц.

Возьмем какую-либо частицу нешаровой формы и определим опытным путем скорость ее витания. Затем подберем частицу из этого же материала, т. е. с такой же плотностью, но шарообразной формы, с такой же скоростью витания. Диаметр этой частицы будет являться эквивалентным диаметром для данной нешаровой частицы.

Так как скорость витания частицы размером l равна скорости витания шарообразной частицы с эквивалентным диаметром d_3 , то можно записать

$$w_{\text{ос}} = \frac{l^2 \rho g}{18 \mu_0 \psi} = \frac{d_3^2 \rho g}{18 \mu_0}.$$

Отсюда $d_3^2 = \frac{l^2}{\psi}$ и $d_3 = \frac{l}{\sqrt{\psi}}$, т. е. эквивалентный диаметр несколько меньше условного размера нешаровой частицы.

При коагуляции, т. е. при коалесценции жидких частиц в укрупненные капли диаметром d_k , плотность последних остается без изменений, поэтому

$$\frac{\pi d^3}{6} n_0 = \frac{\pi d_k^3}{6},$$

откуда

$$d_k = d \sqrt[3]{n}.$$

Здесь d — диаметр первичных исходных частиц; n — число первичных частиц, скоалесцированных в одну укрупненную каплю.

Скорость витания скоагулированной капли будет равна

$$w'_{\text{ос}} = \frac{\rho g}{18 \mu_0} \cdot d_k^2 = \frac{\rho g}{18 \mu_0} d^2 \sqrt[3]{n^2}.$$

При коагуляции твердых частиц между ними остаются значительные незаполненные объемы, занятые газом, поэтому плотность ρ_k скоагулиро-

ванных агрегатов будет значительно отличаться от плотности первичных

частиц ρ ($\rho_k \ll \rho$) и $d_k = d \sqrt[3]{\frac{\rho}{\rho_k}} \cdot n$.

Соответственно скорость витания такой частицы будет

$$w''_{oc} = \frac{\rho_k g}{18\mu_0} \cdot d_k^2 = \frac{\rho_k g}{18\mu_0} \cdot d^2 \sqrt[3]{\frac{\rho^2}{\rho_k^2}} \cdot n^2$$

или

$$w''_{oc} = \rho \cdot \frac{nd^3}{d_k} \cdot \frac{g}{18\mu_0}.$$

Сравнивая эту скорость витания со скоростью витания капли, полученной при коалесценции, видим, что скорость витания хлопьевидного агрегата значительно меньше, чем скорость витания капли.

Рассмотрим теперь закономерности движения крупных частиц, т. е. при турбулентном движении.

Для частиц размером около 1 мм и больше критерий Re равен нескольким сотням, т. е. при определении величины скорости витания для таких частиц нужно воспользоваться формулой (11.7):

$$0,173d^2w^2\rho_0 = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho g,$$

отсюда получим выражение для скорости витания

$$w = 1,74 \sqrt{\frac{d\rho g}{\rho_0}} \approx 5,45 \sqrt{\frac{d\rho}{\rho_0}}, \quad (11.10)$$

где ρ_0 и ρ — плотность среды (газа) и плотность материала частицы соответственно, кг/м^3 .

Эту зависимость обычно используют для расчета скорости газа при пневмотранспортировании сыпучих материалов. Аналогичную формулу применяют при расчете гидротранспортирования, но в этом случае в числитель под корень подставляют не значение плотности твердого тела, а разность плотностей $(\rho - \rho_0)$, т. е.

$$w = 5,45 \sqrt{\frac{d(\rho - \rho_0)}{\rho_0}}, \quad (11.11)$$

где ρ_0 — плотность жидкости, кг/м^3 .

11.2. ГРАВИТАЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

Осаждение — разделение взвешенных в жидкости или газе твердых или жидких частиц от сплошной фазы под действием силы тяжести (отстаивание), сил инерции (в том числе центробежных сил) и электростатических сил.

Отстаивание — разделение в поле силы тяжести.

11.2.1. РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ ОСАЖДЕНИЕМ

Моделирование процессов отстаивания суспензий. При отстаивании суспензий имеет место медленное осаждение твердых частиц под действием силы тяжести, причем вначале происходит свободное падение частиц. Требуется найти закон движения частицы, оседающей в жидкости без начальной скорости.

Пусть в течение τ секунд точка проходит путь h , который мы будем считать положительным при движении вниз. Если m — масса точки и g — ускорение силы тяжести, то вес точки будет mg . Соппротивление, направленное вверх и пропорциональное скорости w_{oc} , будет равно kw_{oc} .

Равнодействующая сил, приложенных к точке, будет поэтому:

$$F = mg - kw_{oc}.$$

Но на основании закона Ньютона $F = ma = m \cdot \frac{dw_{oc}}{d\tau}$, следовательно:

$$mg - kw_{oc} = m \cdot \frac{dw_{oc}}{d\tau};$$

$$\frac{dw_{oc}}{mg - kw_{oc}} = \frac{d\tau}{m}.$$

Интегрируя, получим:

$$\ln(mg - kw_{oc}) = \frac{-k}{m} \cdot \tau + C. \quad (11.12)$$

Так как $w_{oc} = 0$ при $\tau = 0$, то

$$\ln mg = C.$$

Подставляя это значение C в (11.12), найдем:

$$mg - kw_{oc} = mge^{-\frac{k}{m}\tau}.$$

Отсюда имеем:

$$w_{oc} = \frac{mg}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{m}\tau} \right). \quad (11.13)$$

Так как $w_{oc} = \frac{dh}{d\tau}$, то, интегрируя еще раз уравнение (11.13), находим:

$$mg\tau - kh = -\frac{m^2g}{k} \cdot e^{-\frac{k}{m}\tau} + C.$$

Но $h = 0$ при $\tau = 0$, следовательно,

$$C = \frac{m^2g}{k},$$

вследствие чего имеем:

$$h = \frac{m^2g}{k^2} \left(e^{-\frac{k}{m}\tau} - 1 \right) + \frac{mg\tau}{k}.$$

Величины k и m по своему физическому смыслу положительны, поэтому с возрастанием τ величина $e^{-\frac{k}{m}\tau}$ будет уменьшаться; если τ велико, то этой величиной можно пренебречь в сравнении с единицей. Из уравнения (11.13) заключаем, что через достаточно большой промежуток времени скорость осаждения можно считать практически постоянной:

$$w_{oc} = \frac{mg}{k}.$$

В условиях гравитационного осаждения принцип Даламбера при динамическом равновесии:

$$F_T - R - F_{\Pi} = m \cdot \frac{dw_{oc}}{d\tau},$$

где внешняя сила (сила тяжести)

$$F_T = m \cdot g;$$

сила сопротивления среды

$$R = \zeta S \cdot \frac{\rho_0 w_{oc}^2}{2};$$

подъемная (архимедова) сила

$$F_{\Pi} = \frac{m}{\rho} \cdot \rho_0 \cdot g.$$

Здесь m — масса сферической частицы, кг; τ — время, с; g — ускорение силы тяжести, м/с²; ζ — коэффициент сопротивления среды; S — площадь «миделева» сечения частицы, м²; ρ и ρ_0 — плотность материала частицы и среды соответственно, кг/м³; w_{oc} — скорость движения (осаждения) частицы, м/с.

Стадии движения частицы:

- 1) начальный момент: $w_{oc} = 0$;
- 2) увеличение скорости: $w_{oc} \neq 0$;
- 3) равномерное движение: $w_{oc} = \text{const}$.

Условия определения скорости осаждения:

- сферические частицы;
- неограниченная среда;
- свободное осаждение;
- скорость осаждения $w_{oc} = \text{const}$.

При $w_{oc} = \text{const} \rightarrow \frac{dw_{oc}}{d\tau} = 0$, для скорости осаждения частицы получим:

$$w_{oc} = \left(\frac{m}{S} \cdot \frac{2g}{\zeta} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 \rho} \right).$$

Для сферических частиц: $m = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho$; $S = \frac{\pi d^2}{4}$, тогда

$$w_{oc} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{gd}{\zeta} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}}, \quad (11.14)$$

где $\zeta = f(\text{Re})$.

В ламинарном режиме (при $Re \leq 2$) по Стоксу равномерная скорость осаждения частицы определяется по формуле (11.8):

$$w_{oc} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)g}{18\mu_0}.$$

Для частиц не шарообразной формы скорость осаждения

$$w'_{oc} = w_{oc}\Phi, \quad (11.15)$$

где Φ — коэффициент, учитывающий форму частиц (для частиц округлых $\Phi = 0,77$, для угловатых $\Phi = 0,66$, для продолговатых $\Phi = 0,58$ и для пластинчатых $\Phi = 0,43$).

Алгоритм расчета скорости осаждения (метод последовательных приближений):

- принимают режим осаждения, т. е. $\zeta = f(Re)$;
- расчет w_{oc} с учетом значения ζ ;
- по значению w_{oc} вычисляют Re ;
- проводят проверку значения Re по принятому режиму осаждения.

Недостаток — длительность вычислений.

Выразим скорость осаждения (11.14) через критерий Рейнольдса и путем преобразований установим связь между критерием Архимеда, Ar , и критерием Рейнольдса, Re :

$$\begin{aligned} w_{oc} &= \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{dg}{\zeta} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}} = \frac{Re\mu_0}{\rho_0 d}; \\ \frac{4}{3} \cdot \frac{gd^3\rho_0^2}{\mu_0^2} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} &= \zeta Re^2; \\ \frac{gd^3\rho_0^2}{\mu_0^2} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} &= Ar; \\ \frac{4}{3} \cdot Ar &= \zeta Re^2. \end{aligned}$$

При ламинарном режиме осаждения ($Re \leq 2$):

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{24}{Re}; \quad \frac{24}{Re} \cdot Re^2 = \frac{4}{3} \cdot Ar; \\ Re &= \frac{Ar}{18} = 0,056Ar < 2; \\ Ar_1 &= 18 \cdot Re = 18 \cdot 2 \leq 36. \end{aligned} \quad (11.16)$$

При переходном режиме ($Re = 2 \dots 500$):

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{18,5}{Re^{0,6}}; \\ \frac{18,5}{Re^{0,6}} \cdot Re^2 &= \frac{4}{3} \cdot Ar; \\ Re^{1,4} &= \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{18,5}; \end{aligned}$$

$$Re = 0,152 \cdot Ar^{0,715}; \quad 500 = 0,152 \cdot Ar_{кр}^{0,715};$$

$$Ar_{кр} = 83\,000; \quad Ar_2 = 36 \dots 8,3 \cdot 10^4.$$

В автомодельном режиме:

$$\zeta = 0,44;$$

$$0,44 \cdot Re^2 = \frac{4}{3} \cdot Ar;$$

$$Re^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{0,44};$$

$$Re = 1,74 \cdot Ar^{0,5};$$

$$Ar_3 > 83\,000.$$

Единая зависимость для всех режимов осаждения:

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0,575\sqrt{Ar}}.$$

Для описания процесса гравитационного осаждения шарообразной частицы в неподвижной неограниченной среде могут быть применены критерии подобия Архимеда (Ar), Лященко (Ly) и Рейнольдса (Re).

Наиболее удобной формой критериальной зависимости является $Ly = f(Ar)$.

При ламинарном режиме осаждения, когда критерии имеют значения: $Ar < 3,6$; $Ly < 2 \cdot 10^{-3}$; $Re \leq 2$, для скорости осаждения используется формула Стокса (11.8):

$$w_{oc} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)g}{18\mu_0}.$$

Практически возможно применение формулы Стокса и при более высоких значениях критериев Архимеда и Лященко.

Для осаждения частиц в газовой среде формула (11.8) упрощается:

$$w_{oc} = \frac{d^2\rho g}{18\mu_0},$$

так как в этом случае величиной ρ_0 по сравнению с величиной ρ можно пренебречь.

Определение скорости осаждения шарообразной одиночной частицы в неподвижной неограниченной среде по обобщенному методу, пригодному при любом режиме осаждения, осуществляется следующим образом.

Определяют критерий Архимеда:

$$Ar = \frac{d^3(\rho - \rho_0)\rho_0 g}{\mu_0^2}. \quad (11.17)$$

Для осаждения в газовой среде, когда $\rho_0 \ll \rho$:

$$Ar = \frac{d^3\rho\rho_0 g}{\mu_0^2}.$$

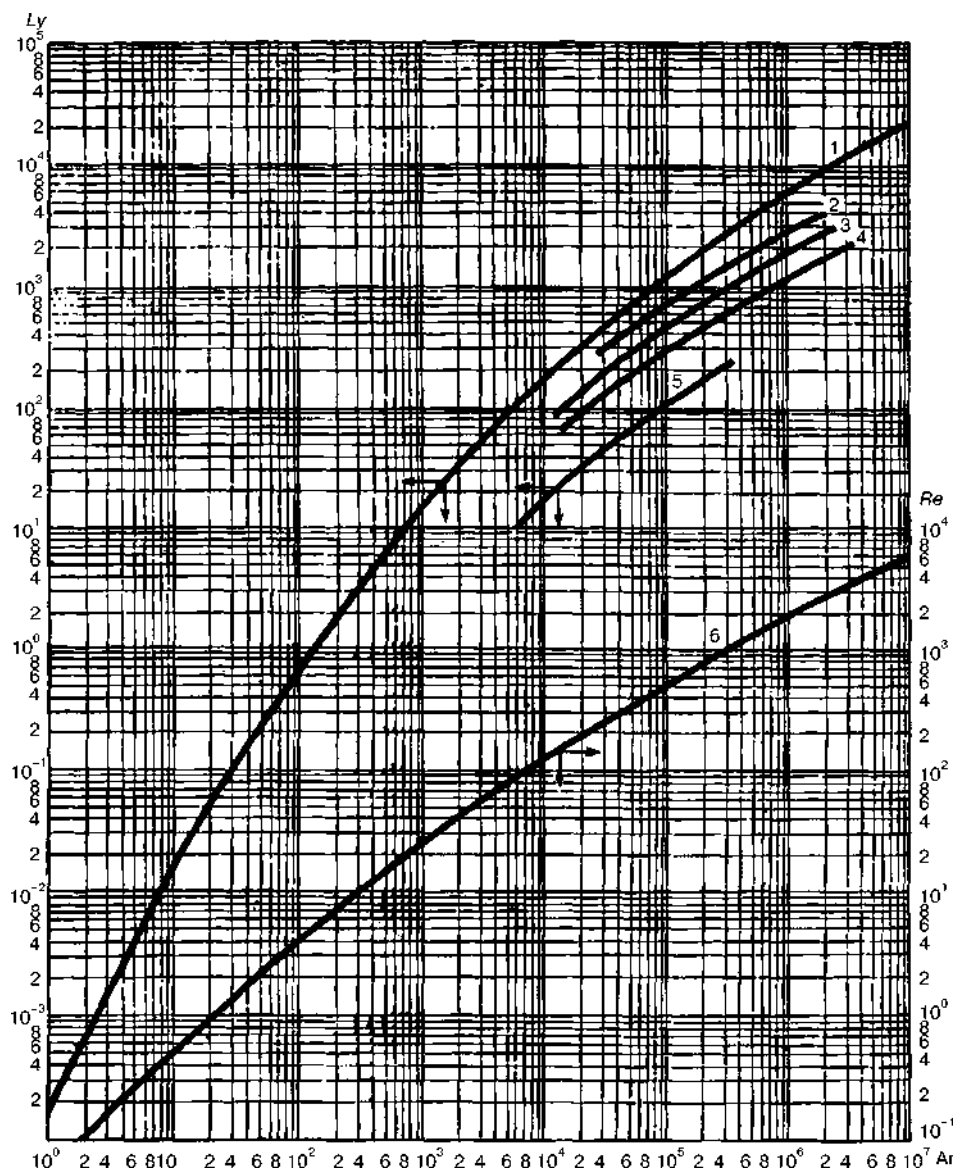


Рис. 11.5
Зависимость критериев Re и Ly от критерия Ar
для осаждения одиночной частицы в неподвижной среде:

1 и 6 — шарообразные частицы; 2 — округленные; 3 — угловатые; 4 — продолговатые; 5 — пластинчатые.

По найденному значению критерия Ar определяют критерий Re или критерий Ly (рис. 11.5):

$$Ly = \frac{Re^3}{Ar} = \frac{w_{oc}^3 \rho_0^2}{\mu_0 (\rho - \rho_0) g}. \quad (11.18)$$

Если среда газообразная, то

$$Ly = \frac{w_{oc}^3 \rho_0^2}{\mu_0 \rho g}.$$

Затем вычисляют скорость осаждения по критерию Рейнольдса:

$$w_{oc} = \frac{Re \mu_0}{\rho_0 d} \quad (11.19)$$

или по критерию Лященко:

$$w_{oc} = \sqrt[3]{\frac{Ly \mu_0 (\rho - \rho_0) g}{\rho_0^2}}. \quad (11.20)$$

Для частицы неправильной формы скорость осаждения определяют тем же путем из критерия Лященко, но с подстановкой в критерий Архимеда величины $d_э$ вместо d .

Эквивалентный диаметр $d_э$ частицы неправильной формы, вычисляют как диаметр условного шара, объем которого V равен объему тела неправильной формы:

$$d_э = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = 1,24 \sqrt[3]{\frac{m}{\rho}},$$

где m — масса частицы.

Диаметр осаждающейся шарообразной частицы при известной скорости осаждения находят обратным путем, т. е. вычисляют сначала критерии Лященко:

$$Ly = \frac{w_{oc}^3 \rho_0^2}{\mu_0 (\rho - \rho_0) g},$$

и по найденному значению Ly определяют критерий Ar (см. рис. 11.5). Из критерия Ar по формуле (11.17) вычисляют диаметр шарообразной частицы:

$$d = \sqrt[3]{\frac{Ar \mu_0^2}{\rho_0 (\rho - \rho_0) g}}. \quad (11.21)$$

Эквивалентный диаметр частицы твердого тела неправильной формы при известной скорости осаждения определяют таким же путем. Сначала определяют критерий Ly по формуле (11.18), затем находят значения критерия Ar (рис. 11.5) для частицы соответствующей формы и вычисляют ее эквивалентный диаметр

$$d_э = \sqrt[3]{\frac{Ar \mu_0^2}{\rho_0 (\rho - \rho_0) g}}.$$

Соппротивление среды, H , при ламинарном режиме в условиях стесненного осаждения твердых частиц выражается в виде:

$$R' = \frac{R}{f(\epsilon)} = \frac{3\pi d \mu_0 w_{oc}}{f(\epsilon)},$$

где $f(\epsilon)$ — функция объемной доли жидкости ϵ в суспензии.

Скорость осаждения твердых частиц, м/с, при стесненном осаждении выражается формулой

$$w_{\text{ст}} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)g}{18\mu_0} \cdot \varepsilon^2 f(\varepsilon). \quad (11.22)$$

Для шарообразных твердых частиц величина $f(\varepsilon)$ при $\varepsilon > 0,7$ определяется по уравнению

$$f(\varepsilon) = 10^{-1,82(1-\varepsilon)}. \quad (11.23)$$

Для высококонцентрированных суспензий, содержащих шарообразные твердые частицы при $\varepsilon \leq 0,7$:

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot f(\varepsilon) = 0,123.$$

В более общей форме, т. е. для любой области осаждения, уравнение (11.22) может быть выражено следующим образом:

$$w_{\text{ст}} = w_{\text{ос}} \varepsilon^2 f(\varepsilon), \quad (11.24)$$

где $w_{\text{ос}}$ — скорость свободного осаждения в данной области осаждения, м/с.

Объемная доля твердых частиц в суспензии определяется по формуле

$$q_{\text{т}} = \frac{m_{\text{т}} \rho_{\text{с}}}{\rho_{\text{т}}}, \quad (11.25)$$

где $m_{\text{т}}$ — массовая концентрация суспензии; $\rho_{\text{с}}$ — плотность суспензии, кг/м³; $\rho_{\text{т}}$ — плотность твердой фазы в суспензии, кг/м³.

11.2.2. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ ОТСТАИВАНИЯ

Расчет скорости осаждения частиц суспензии. При осаждении частиц в суспензии необходимо учитывать концентрацию в ней частиц. В данном случае дифференциальное уравнение процесса имеет следующий вид:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{kD^2(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{с}})}{\mu_{\text{с}}},$$

где h — высота уровня суспензии; τ — время осаждения; k — коэффициент пропорциональности; D — средний размер частиц; $\rho_{\text{т}}$ — плотность частиц; $\rho_{\text{с}}$ — плотность суспензии; $\mu_{\text{с}}$ — относительная вязкость суспензии.

Вязкость суспензии рассчитывается по формуле Бачинского:

$$\mu_{\text{с}} = \mu_{\text{ж}}(1 + 4,5\varphi),$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость чистой жидкости; φ — объемная концентрация твердого вещества в жидкости.

Вычислим скорости осаждения в водной суспензии частиц кремнезема размером 10 мкм с относительной плотностью 2,54. Температура среды 20°C. Запишем дифференциальное уравнение таким образом:

$$\frac{dh}{\frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{с}}}{\mu_{\text{с}}}} = kD^2 d\tau,$$

где ρ_c и μ_c являются переменными величинами и могут быть выражены как функции от h .

Чтобы получить кривую зависимости между h и τ , применим графическое интегрирование этого уравнения на основании данных следующей таблицы:

h , мм	Отношение т.ж., кг/кг	ρ_c	$\rho_t - \rho_c$	μ_c	$\frac{\mu_c}{\rho_t - \rho_c}$	Площадь под кривой	Вычисленное время осаждения, с
100	0,391	1,222	1,320	2,20	1,67	—	—
90	0,434	1,247	1,293	2,52	1,95	18,4	317
80	0,488	1,278	1,262	3,00	2,37	40,8	703
70	0,558	1,318	1,222	3,73	3,05	57,2	1160
60	0,652	1,370	1,170	5,10	4,36	105,0	1810
55	0,711	1,403	1,137	6,70	5,45	127,0	2130
45	0,868	1,496	1,046	10,40	9,95	213,0	3670
40	0,978	1,555	0,985	14,90	15,12	265,0	4570

На оси ординат (рис. 11.6) откладываем величины $\frac{\mu_c}{\rho_t - \rho_c}$ в соответствии со значениями h в качестве абсцисс.

Площадь между кривой и отрезком на оси абсцисс, обозначающем пределы h , равна $kD^2\tau$. Значение kD^2 , т. е. углового коэффициента прямой (рис. 11.7), построенной в координа-

тах $\int \frac{dh}{\frac{\rho_t - \rho_c}{\mu_c}} - \tau$, равно 0,058.

На диаграмме (см. рис. 11.8) представлена искомая кривая скорости осаждения, полученная по расчету; кружки около кривой соответствуют экспериментальным данным.

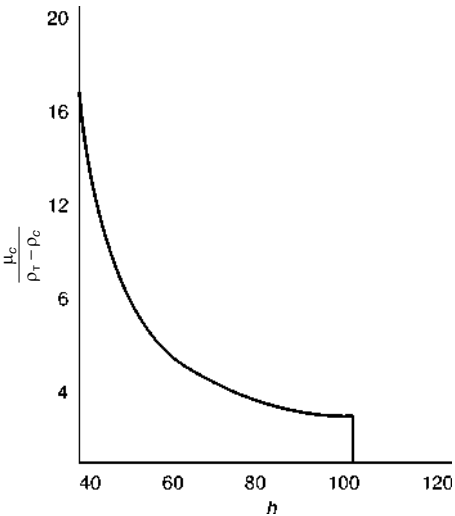


Рис. 11.6
Зависимость величин $\frac{\mu_c}{\rho_t - \rho_c}$ от высоты h

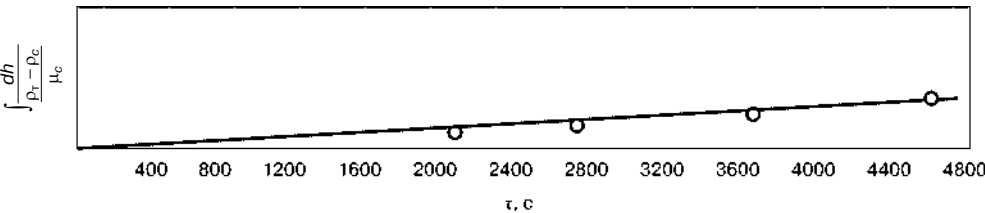


Рис. 11.7
Значение углового коэффициента от времени τ

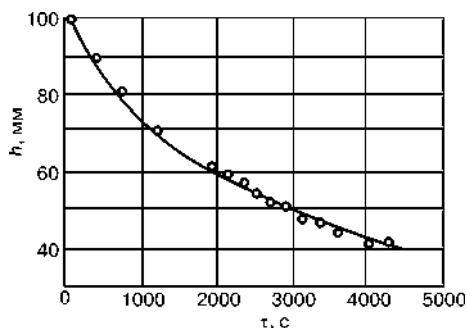


Рис. 11.8
Кривая скорости осаждения

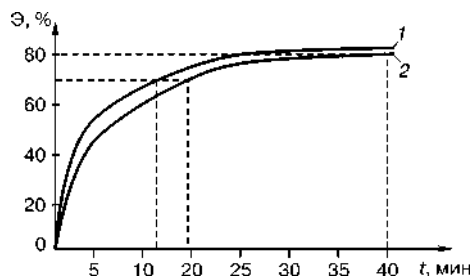


Рис. 11.9
Кривые кинетики отстаивания сточных вод:
1 — кривая при высоте отстаивания 200 мм; 2 — кривая при высоте отстаивания 500 мм.

Расчет процессов отстаивания производственных сточных вод проводится также по величине гидравлической крупности осаждающихся частиц w_0 , по размерности представляющей собой скорость осаждения частиц.

Гидравлическую крупность частиц определяют по кривым кинетики отстаивания $\mathcal{E} = f(t)$, полученным экспериментально разделением примесей в сточной воде в статических условиях в слое высотой h (рис. 11.9).

При расчетах с использованием рисунка 11.9 зависимость между высотой отстаивания и продолжительностью отстаивания выражается соотношением

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^n,$$

откуда определяется показатель степени n :

$$n = \frac{\lg t_2 - \lg t_1}{\lg h_2 - \lg h_1}, \quad (11.26)$$

где $h_1 = 200$ мм и $h_2 = 500$ мм; t_1 и t_2 — соответственно время (с) достижения одинаковой эффективности осаждения на глубине 200 и 500 мм.

Гидравлическую крупность частиц взвесей при температуре сточной воды 20°C можно определить из уравнения:

$$w_0 = \frac{kH}{t_2 \left(\frac{kH}{h_2} \right)^n} \text{ м/с}, \quad (11.27)$$

где k — коэффициент использования объема отстойников; H — рабочая глубина отстаивания.

Поскольку температура сточных вод, поступающих в отстойник может отличаться от 20°C , вводится поправка на изменение вязкости воды при изменении температуры:

$$w_{0t} = w_{0(20)} \frac{\mu_{20}}{\mu_t}, \quad (11.28)$$

где $\mu_{20} = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с — динамическая вязкость воды при температуре 20°C .

В таблице 11.1 представлены экспериментально полученные значения концентрации взвешенных в отстаиваемой суспензии частиц на разных глубинах лабораторного отстойника при различном времени отстаивания.

При наличии данных, аналогичных приведенным в таблице 11.1, возможно решение и обратной задачи: по требуемой эффективности отстаивания \mathcal{E} для заданного времени осаждения t можно подобрать необходимую глубину отстойной зоны. При определении величины \mathcal{E} удобнее использовать графическую зависимость c_t/c_n (или $\mathcal{E} = 1 - (c_t/c_n)$) от глубины h и времени отстаивания t). Оба аргумента h и t можно привести к одному h/t , т. е. гидравлической крупности w_0 (табл. 11.2). Например, если за 15 мин частицы проходят путь, равный 400 мм, то гидравлическая крупность составит

$$w_0 = \frac{h}{t} = \frac{400}{15 \cdot 60} = 0,44 \text{ мм/с},$$

т. е. на этой глубине через 15 мин осядут частицы, размеры которых равны или больше размеров частиц, оседающих со скоростью 0,44 мм/с.

Таблица 11.1

Отношение c_t/c_n на разной глубине h идеального лабораторного отстойника

h , мм	Время отстаивания t , мин					
	15	30	45	60	90	180
Первый случай						
400	0,65	0,23	0,10	0,05	0,03	0,01
1200	0,96	0,81	0,62	0,46	0,23	0,06
2000	0,98	0,94	0,85	0,73	0,52	0,16
2800	0,99	0,97	0,93	0,86	0,70	0,32
3600	1,00	0,98	0,96	0,92	0,83	0,46
Второй случай						
400	0,65	0,23	0,10	0,05	0,03	0,01
1200	0,77	0,50	0,28	0,17	0,09	0,02
2000	0,81	0,54	0,33	0,21	0,11	0,03
2800	0,85	0,57	0,38	0,25	0,13	0,04
3600	0,90	0,60	0,40	0,27	0,14	0,04

Примечание: c_t — концентрация твердой фазы в суспензии через время t ; c_n — начальная концентрация твердой фазы.

Таблица 11.2

Гидравлическая крупность w_0 частиц, выделившихся из суспензии на разных глубинах при отстаивании (в мм/с)

Глубина отстаивания h , мм	Время отстаивания t , мин					
	15	30	45	60	90	180
400	0,445	0,223	0,148	0,111	0,074	0,037
1200	1,330	0,665	0,443	0,332	0,221	0,110
2000	2,220	1,110	0,740	0,555	0,370	0,185
2800	3,120	1,560	1,040	0,780	0,520	0,260
3630	4,000	2,000	1,330	1,000	0,665	0,332

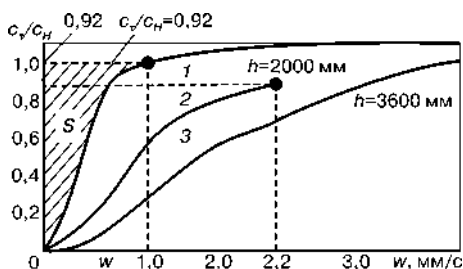


Рис. 11.10
Зависимость относительной концентрации взвешенных веществ в отстаиваемой суспензии от гидравлической крупности осевших частиц

Поэтому гидравлическая крупность приобретает смысл скорости осаждения. По данным таблиц 11.1 и 11.2, построены графики на рисунке 11.10, а именно $c_v/c_n = f(w)$. Часто строят зависимости $\Xi = f(w)$.

Для суспензии со взвешенными частицами (первый случай) все экспериментальные точки (для всех глубин) укладываются на одну кривую 1 (рис. 11.10); если суспензии содержат флокулирующие (второй случай) в процессе осаждения частицы, то каждой глубине отстойной зоны будет соответствовать своя кривая (кривые 2 и 3 на рис. 11.10).

11.3. ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Если частицы очень малы и не оседают в гравитационном поле, то седиментацию проводят в центробежном поле с помощью центрифуг.

Центробежное осаждение применяется для интенсификации процесса осаждения при разделении суспензий, эмульсий и пылей.

Разновидности создания поля центробежных сил:

- циклонный процесс — создание вращательного движения потока газа или жидкости в неподвижном аппарате;
- отстойное центрифугирование — поток направляют во вращающийся аппарат (центрифугу, сепаратор), где неоднородная система вращается вместе с аппаратом.

В центробежном поле на частицу действуют: центробежная сила, архимедова сила и сила трения. Сила тяжести пренебрежимо мала.

Центробежная сила, действующая на частицу:

$$F_{\text{ц}} = m \cdot a_{\text{ц}} = m \cdot \frac{v_{\text{окр}}^2}{r} = m\omega^2 r,$$

где $a_{\text{ц}} = v_{\text{окр}}^2 / r$ — центробежное ускорение, м/с²; $v_{\text{окр}}$ — окружная скорость вращения частицы, м/с; ω — угловая скорость вращения частицы, рад/с; r — радиус вращения частицы, м.

Оценка эффективности центробежного осаждения — это сравнение действующей на частицу одинаковой массы центробежной силы и силы тяжести, что пропорционально отношению их ускорений.

Отношение центробежного ускорения $a_{\text{ц}} = \omega^2 R$ к ускорению силы тяжести g в центрифуге есть фактор разделения или центробежный критерий Фруда:

$$K_{\text{ц}} = \frac{a_{\text{ц}}}{g} = \frac{\omega^2 R}{g} = \left(\frac{2\pi n}{60} \right)^2 \cdot \frac{R}{g}, \quad (11.29)$$

где $\omega = \frac{2\pi n}{60}$; R — радиус барабана центрифуги, м; n — число оборотов барабана центрифуги, об/мин.

Эффективность разделения повышается при увеличении n или R . Целесообразно повышать n , поскольку $K_{\text{ц}} \sim f(n^2)$ при относительно малых значениях R .

Скорость центробежного осаждения частицы в ламинарном режиме определяется по модифицированной формуле Стокса:

$$w_{\text{ц.ос}} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)}{18\mu_0} \cdot a_{\text{ц}} = \frac{d^2(\rho - \rho_0)g}{18\mu_0} \cdot K_{\text{ц}}. \quad (11.30)$$

Для центробежного поля закон Стокса, записанный относительно распределения размеров (диаметра d) частиц по радиусу центрифуги, имеет вид:

$$d^2 = \frac{18\mu_0}{\omega^2(\rho - \rho_0)} \cdot \frac{\ln \frac{\delta + R_0}{R_0}}{\tau},$$

где $\delta = R - R_0$ — расстояние от поверхности жидкости до стенки барабана центрифуги, м; R_0 — расстояние от оси вращения центрифуги до поверхности жидкости, м; ω — угловая скорость вращения барабана центрифуги, рад/с; τ — время центрифугирования, с.

Время центробежного осаждения частицы в ламинарном режиме:

$$\tau_{\text{ц.ос}} = \int_{R_0}^R \frac{dr}{w_{\text{ц.ос}}} = \frac{18\mu_0}{d^2(\rho - \rho_0)\omega^2} \int_{R_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{18\mu_0}{d^2(\rho - \rho_0)\omega^2} \cdot \ln \frac{R}{R_0}.$$

В действительности в общем случае осаждение может происходить последовательно по трем режимам (ламинарный, переходный и турбулентный).

Многие процессы инженерной защиты окружающей среды протекают в системах с использованием неподвижных, сыпучих и взвешенных в обрабатываемом потоке материалов, состоящих из отдельных элементов в виде кусков, зерен, порошков, пыли. Форма и размеры элементов зернистых слоев разнообразны: частицы пыли и порошков, частицы осадка на фильтрах, гранулы, таблетки и кусочки адсорбентов или катализаторов, насадочные тела в абсорберах и ректификационных колоннах, куски различных материалов в дробилках, мельницах, сушилках, грохотах и т. д.

12.1. ДИСПЕРСНОСТЬ ЗЕРНИСТЫХ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из важнейших параметров, характеризующих состав пылей, туманов, зернистых и сыпучих материалов является их дисперсный состав.

Дисперсность — степень измельчения вещества. Для оценки степени дисперсности таких материалов могут быть использованы различные характеристики, например, наименьший δ_{\min} и наибольший δ_{\max} размер частиц, разность между наибольшим и наименьшим размерами $\delta_{\max} - \delta_{\min}$, средний размер частиц $\delta_{\text{ср}}$, удельная поверхность f и др. Однако наиболее полно дисперсность характеризуется дисперсным (гранулометрическим, зерновым) составом. При такой характеристике устанавливаются не только перечисленные выше параметры, но и процентное содержание частиц каждого размера.

Частицы удобнее представлять сферическими или близкими к ним по форме. Размер частицы обычно характеризуют радиусом или диаметром.

Частицы сыпучего материала имеют неправильную форму, поэтому под их размером понимают диаметр шара, эквивалентного по объему

$$x_V = \sqrt[3]{6V/\pi}$$

или по удельной поверхности

$$x_f = 6/f,$$

где V — объем частицы, м^3 ; $f = S/V$ — ее удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3 = \text{м}^{-1}$; S — полная поверхность частицы, м^2 .

Эквивалентным диаметром частицы d_s называется диаметр шара, равного с ней объема, или диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы.

Седиментационным диаметром частицы d_s (или *стоксовским*) называется диаметр шара, для которого скорость осаждения и плотность равны скорости осаждения и плотности частицы.

Для характеристики дисперсности монодисперсных частиц служит одна величина — средний размер ($\delta_{\text{ср}}$), например, средний арифметический:

$$\delta_{\text{ср}} = \frac{\sum (n_i \delta_i)}{\sum n_i},$$

где n_i — номер фракции; δ_i — средний размер частиц во фракции.

Весь диапазон размеров частиц разбивают на фракции. Фракцией называют относительную долю частиц, размеры которых находятся в определенном интервале значений, принятых в качестве нижнего и верхнего пределов.

Фракция объединяет частицы, находящиеся в пределах одного интервала размеров рекомендуемой шкалы. Например, применяют следующую шкалу размеров пылевых частиц: 1 — 1,3 — 1,6 — 2,0 — 2,5 — 3,2 — 4,0 — 5,0 — 6,3 — 8,0 — 13 — 16 — 20 — 25 — 32 — 40 — 50 — 63 мкм.

Взаимодействие газов с твердыми телами и жидкостями происходит на поверхности этих тел. Площадь поверхности раздела фаз является одним из основных геометрических параметров.

Удельная поверхность f связана с линейными размерами тела.

Для куба со стороной a удельная поверхность

$$f = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a},$$

а для сферы диаметром d :

$$f = \frac{\pi d^2}{\pi d^3/6} = \frac{6}{d}.$$

С учетом формы тела можно записать:

$$f = \Phi \cdot \frac{1}{a} = \Phi D^*,$$

где Φ — коэффициент формы, равный 2 для пластины, 4 — для бруска, 6 — для куба; $D^* = 1/a$ или $D^* = 1/d$, называемый показателем дисперсности.

При дроблении и измельчении тел показатель дисперсности и удельная поверхность увеличиваются.

Определение дисперсного состава измельченного материала и пыли. Дисперсный состав может быть задан тремя способами: таблицей, графиком или аналитически в виде функции распределения.

Фракции пыли

Размеры частиц на границах фракций, мкм	Фракции, % от общей массы частиц	Размеры частиц на границах фракций, мкм	Фракции, % от общей массы частиц
<1,6	2,08	10...16	18,74
1,6...2,5	3,61	16...25	14,57
2,5...4	8,32	25...40	12,5
4...6,3	17,56	>40	2,02
6,3...10	20,6		

Т а б л и ц а 12.2

Фракции пыли с частицами мельче или крупнее заданного размера

Размер частиц δ , мкм	Общая масса частиц, %		Размер частиц δ , мкм	Общая масса частиц, %	
	мельче δ	крупнее δ		мельче δ	крупнее δ
δ_{\min}	0,00	100,00	10	52,17	47,83
1,6	2,08	97,92	16	70,91	29,09
2,5	5,69	94,31	25	85,48	14,52
4,0	14,01	85,99	40	97,98	2,02
6,3	31,57	68,43	δ_{\max}	100,00	0,00

Промышленные пыли, порошки, зернистые слои и продукты измельчения состоят из частиц, имеющих, как правило, неправильную геометрическую форму, и обычно являются полидисперсными системами. В газах могут находиться частицы пыли размером от субмикронного (<1 мкм) до нескольких десятков или даже сот микрон.

Результаты экспериментальных определений дисперсного состава в большинстве случаев представляются в виде таблиц. Наиболее часто данные дисперсионного анализа даются в виде фракций, выраженных в процентах от общего числа или массы измельченного материала или пыли (табл. 12.1).

В некоторых методах анализа результаты записывают в виде таблиц с указанием процента массы или числа частиц, имеющих размер либо больше, либо меньше заданного размера (табл. 12.2).

Содержание частиц мельче и крупнее δ можно получить из таблицы 12.1, складывая фракции сверху вниз и снизу вверх.

Свойства сыпучего и пылевидного материала удобно описывать — функцией распределения $D(\delta)$ массы материала по размерам частиц или связанной с ней функцией $R(\delta)$. Обозначения кривых D и R соответствуют начальным буквам немецких терминов *Durchgang* (проход) и *Rest* (остаток). Функция $D(\delta)$ равна выраженному в процентах отношению массы всех частиц, размер которых меньше δ , к общей массе пылевидного материала. Функция $R(\delta)$ определяется как выраженное в процентах отношение массы всех частиц, размер которых больше δ , к общей массе материала. Очевидно, выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} D + R &= 100\% ; D(\delta_{\min}) = 0 ; D(\delta_{\max}) = 100\% ; \\ R(\delta_{\min}) &= 100\% ; R(\delta_{\max}) = 0, \end{aligned} \quad (12.1)$$

где δ_{\min} и δ_{\max} — наименьший и наибольший размеры частиц, встречающиеся в данном материале.

Иногда используются функции распределения $D_n(\delta)$, $R_n(\delta)$ — числа частиц по их диаметрам и функции распределения $D_s(\delta)$, $R_s(\delta)$ — поверхности частиц по диаметрам, а также другие аналогичные функции. Все они определяются так же, как величины $D(\delta)$, $R(\delta)$ (с заменой слова «масса» словами «число частиц», «поверхность частиц» и т. д.).

Графически функции распределения изображаются в виде кривых распределения. Для такого изображения по оси абсцисс откладываются в выбранном масштабе (равномерном или неравномерном) значения одномерной случайной величины, в нашем случае — значения размера δ частиц или какой-либо его функции, а по оси ординат — процентное содержание всех частиц, размер которых меньше или больше δ , т. е. значения функций $D(\delta)$ или $R(\delta)$. Функция распределения $D(\delta)$ называется также интегральной функцией распределения, нормированной на 100%.

Общий вид кривых распределения для однокомпонентных порошков представлен на рисунке 12.1. В силу того, что $D + R = 100\%$, кривые пересекаются в точке, где $D = R = 50\%$.

Процентные содержания отдельных фракций, получаемые в результате анализа дисперсного состава, удобно изображать в виде ступенчатого графика (гистограммы).

По оси абсцисс откладываются (в равномерном или неравномерном масштабе) размеры частиц, а по оси ординат — относительные содержания фракций, т. е. процентное содержание каждой фракции, отнесенное к массе всего материала. Для более полноценной характеристики пылей и порошков диапазоны фракций целесообразно увеличивать по мере возрастания размеров частиц.

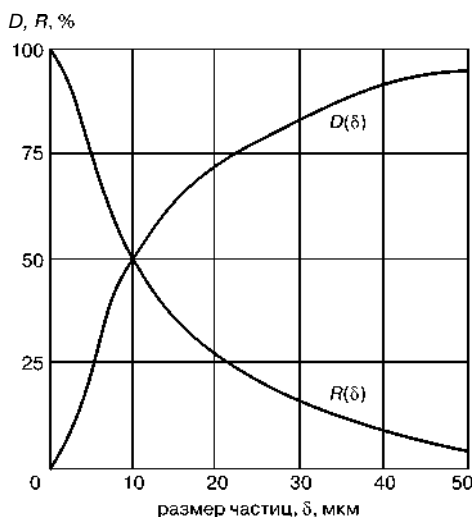


Рис. 12.1
Кривая распределения
(интегральная форма)

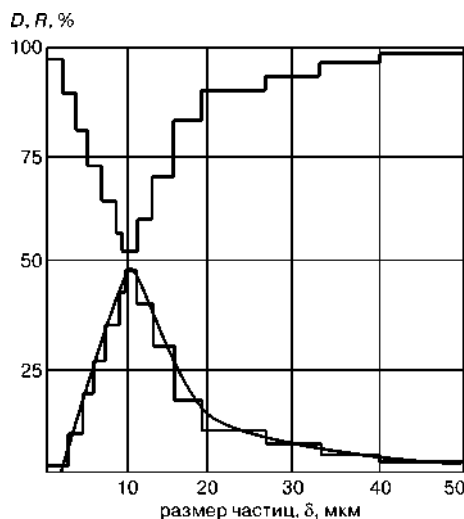


Рис. 12.2
Дискретные кривые распределения
(дифференциальная форма)

Если при дисперсном анализе определять не суммарные значения R , а разности $R_1 - R_2$ для размера частиц от δ_1 до δ_2 , т. е. определять процентное содержание по массе данной фракции и по результатам построить зависимость R от δ , то получим гистограмму (рис. 12.2).

Гистограмма дает наглядное представление о дисперсном составе порошкообразного материала, однако вид ступенчатого графика зависит от выбора диапазона фракций (что видно из рисунка 12.2). Кривая плотности распределения получена путем дифференцирования по δ кривой распределения D , изображенной на рисунке 12.1, и представляет собой истинную плотность распределения:

$$\varphi(\delta) = \frac{dD(\delta)}{d\delta} = -\frac{R(\delta)}{d\delta}.$$

Функция $\varphi(\delta)$ называется нормированной на 100% плотностью распределения массы материала по диаметрам частиц или нормированной на 100% дифференциальной функцией распределения.

Дифференциальную кривую в общем виде можно описать формулой

$$d[R(\delta)] = \varphi(\delta)d\delta$$

или

$$d[D(\delta)] = \varphi'(\delta)d\delta.$$

Характер дифференциальной кривой в той или иной степени аналогичен кривой распределения вероятности Гаусса.

Функции распределения частиц по размерам. Предложено значительное число формул для выражения зависимости R (или D) от δ . Пользуясь одной из таких формул и зная значения примененных в ней коэффициентов, можно рассчитать дисперсный состав материала.

Для использования данных о дисперсном составе пыли при расчете пылеуловителей необходимо знать вид аналитической зависимости, выражающей функцию распределения частиц пыли. Для этой цели предложены разнообразные теоретические и эмпирические формулы. Среди различных законов, описывающих аналитически функции распределения частиц сыпучего материала по тому или иному признаку, наиболее распространены законы Розина — Раммлера и нормально-логарифмический.

Логарифмически нормальное распределение (ЛНР) получаем, если в нормальную Гауссову функцию распределения подставить в качестве аргумента не диаметр частиц, а логарифм диаметра.

Функция ЛНР массы материала по диаметрам частиц имеет вид:

$$D = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma} \int_{-\infty}^{\lg \delta} \exp \left[-\frac{(\lg \delta - \lg \delta_{50})^2}{2 \lg^2 \sigma} \right] d(\lg \delta). \quad (12.2)$$

Здесь δ_{50} — медиана распределения; $\lg \sigma$ — стандартное (среднеквадратическое) отклонение логарифмов диаметров от их среднего значения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\lg \delta^2 - \lg \delta_{50}^2)}{n - 1}},$$

где n — количество фракций.

Величину σ^2 называют дисперсией.

Интеграл, входящий в уравнение (12.2), не может быть выражен через элементарные функции. Для вычисления искомой функций ее преобразуют в функцию нового аргумента t :

$$t = \frac{\lg \delta - \lg \delta_{50}}{\lg \sigma}. \quad (12.3)$$

Аргумент t называется нормированной нормально распределенной величиной. Среднее значение этой величины равно нулю.

Произведя указанную замену, получают интегральную функцию вероятности аргумента t :

$$D(\delta) = F(t) = F\left(\frac{\lg \delta - \lg \delta_{50}}{\lg \sigma}\right) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt, \quad (12.4)$$

которая называется нормированной функцией нормального распределения и изменяется в пределах от 0 до 100%.

Цифровые значения этой функции приведены в математических справочниках и в сокращенном виде даны ниже:

$F(t) = R(d), \%$	t	$F(t) = R(d), \%$	t	$F(t) = R(d), \%$	t
1	2,326	30	0,524	80	-0,842
2	2,054	35	0,385	84,1	-1,00
3	1,881	40	0,253	85	-1,036
4	1,75	45	0,126	90	-1,282
5	1,645	50	0,00	95	-1,645
10	1,282	55	-0,126	96	-1,75
15	1,036	60	-0,253	97	-1,881
15,9	1,00	65	-0,385	98	-2,054
20	0,824	70	-0,524	99	-2,326
25	0,675	75	-0,675		

Формула (12.4) позволяет при соответствующих вычислениях пользоваться табулированными значениями интеграла вероятности.

Среднее квадратичное отклонение логарифмов диаметров по формуле (12.3):

$$\lg \sigma = \frac{\lg \delta - \lg \delta_{50}}{t}.$$

При $t = \pm 1$

$$\lg \sigma = \pm(\lg \delta - \lg \delta_{50}).$$

При $t = -1$, $D = 84,1$, при $t = +1$ и $D = 15,9$. Отсюда

$$\lg \sigma = \lg \delta_{84,1} - \lg \delta_{50} = \lg \delta_{50} - \lg \delta_{15,9}$$

или

$$\sigma = \delta_{84,1}/\delta_{50} = \delta_{50}/\delta_{15,9}. \quad (12.5)$$

Дифференцирование функции распределения $D(d)$ (12.2) по d дает функцию плотности распределения:

$$\varphi(d) = \frac{100 \lg e}{\sqrt{2\pi} d \lg \sigma} \exp \left[-\frac{(\lg d - \lg d_{50})^2}{2 \lg^2 \sigma} \right] = \frac{\lg e}{d \lg \sigma} \cdot f(t), \quad (12.6)$$

где

$$\lg e = 0,4343; \quad 0 < d < \infty;$$

$$f(t) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{t^2}{2} \right).$$

Абсцисса d_m максимума плотности распределения, называемая модой, определяется путем приравнивания нулю первой производной функции (12.6). Это дает логарифм моды:

$$\lg d_m = \lg d_{50} - 2,303 \lg^2 \sigma.$$

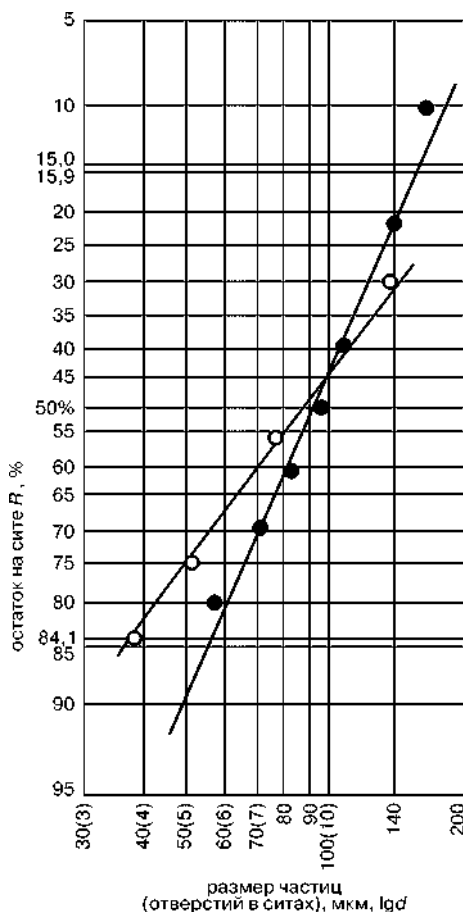


Рис. 12.3

Изображение результатов анализа дисперсного состава в вероятностно-логарифмической (логарифмической нормальной) шкале

Величины, входящие в соотношение (12.5): размеры частиц, соответствующие проходам 84,1; 15,9 и 50%, находятся из графиков функции распределения. Величина δ_{50} отвечает значению $D(\delta) = 50\%$. Наоборот, зная медиану распределения δ_{50} и число σ , можно из отношений (12.5) вычислить $\delta_{84,1}$ или $\delta_{15,9}$ и построить на логарифмически вероятностной сетке график функции распределения.

В этом случае графическое построение зависимости R или D от δ осуществляют в вероятностно-логарифмической системе координат, где они приобретают вид прямых линий.

По оси абсцисс откладывают логарифмы δ (проставляют значения δ), а по оси ординат — интегральное значение функции Гаусса (кривой вероятности), т. е. суммарный остаток на сите (или проходящее через него количество) в интервале от выбранного постоянного значения δ до рассматриваемого δ_i .

На рисунке 12.3 нанесены точки прямых 1 и 2 в логарифмически нормальной шкале. Чем полидисперснее порошкообразный материал (пыль), тем больше дисперсия и соответственно стандартное отклонение кривой распределения, а следовательно, меньше угол наклона прямой к горизонтали.

Важным свойством нормально-логарифмического распределения частиц по размерам является тот факт, что, если подобный вид распределения получен относительно числа частиц, то он сохраняется и относительно их распределения по массе, причем величина $\lg \sigma$ остается неизменной.

Значение абсциссы $R = D = 50\%$ характеризует среднее значение крупности δ_{50} анализируемого (рассматриваемого) материала, а угол наклона прямой линии, проведенной через экспериментальные точки, — степень полидисперсности.

Для аналитического описания функций распределения используют различные уравнения. Наибольшее распространение получило уравнение Розина — Раммлера. Формула Розина — Раммлера — Беннета (РРБ) имеет следующий вид:

$$D(\delta) = 100[1 - e^{-(\delta/\delta_e)^a}]$$

и

$$R(\delta) = 100e^{-(\delta/\delta_e)^a}, \quad (12.7)$$

где δ_e по своему физическому смыслу представляет собой такой диаметр, при котором масса частиц крупнее δ_e , составляет 36,8%, а мельче — 63,2%.

Для многих сыпучих материалов зависимость величин полных остатков от размеров зерен характеризуется уравнением Розина — Раммлера:

$$R(\delta) = \exp(-b\delta^n), \quad (12.8)$$

в котором коэффициенты b и n — эмпирические константы.

Для практического применения формулы Розина — Раммлера показательное уравнение (12.7) дважды логарифмируется:

$$\lg\left(\lg \frac{100}{R}\right) = a \lg \delta + C, \quad (12.9)$$

где $C = \lg(\lg e) - a \lg \delta_e$.

Это уравнение описывает прямую в координатах $\lg\left(\lg \frac{100}{R}\right) - \lg \delta$, т. е. в двойной логарифмической координатной сетке.

Параметр a , характеризующий ширину распределения (дисперсию), приобретает, согласно уравнению (12.9), значение тангенса угла наклона прямой.

Для многих пылей и зернистых материалов, если отложить по оси абсцисс значения $\lg \delta$ (проставить на шкале значения δ), а по оси ординат — значения $(\lg(\lg 100/R))$ (проставить на шкале значения R), то график дисперсионного (ситового) анализа, отвечающий формуле (12.8), представляет собой прямую линию.

12.2. ГИДРОДИНАМИКА НЕПОДВИЖНОГО ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

Пористые или зернистые слои образуют осадки при фильтрации, гранулы сорбентов и катализаторов, насадки в массообменных аппаратах.

Состояния зернистого слоя:

1) неподвижный слой: порозность постоянна, гидравлическое сопротивление возрастает со скоростью потока;

2) взвешенный (псевдооживленный или «кипящий») слой: гидравлическое сопротивление слоя равно весу слоя, частицы теряют взаимный контакт, перемещаются и перемешиваются, слой расширяется, порозность увеличивается.

Структурно-геометрические характеристики пористых сред. Важными характеристиками пористой среды являются порозность и удельная поверхность.

Порозность (пористость) ε зависит от структуры пористой среды и связана как с размером зерен, так и с их формой и укладкой. При $\varepsilon = 0$ пористая среда превращается в сплошное тело, а при $\varepsilon = 1$ в максимальное пористое тело, когда размеры стенок твердого вещества пренебрежимо малы.

Для неподвижного слоя твердых частиц порозность, т. е. относительная доля объема, не занятого твердой фазой:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{\text{нас}} - V}{V_{\text{нас}}},$$

где $V_{\text{нас}}$ и V — объем насыпного слоя и объем частиц в слое.

В том случае, когда плотностью среды между частицами можно пренебречь по сравнению с плотностью самих частиц:

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho}.$$

Здесь ρ и $\rho_{\text{нас}}$ — плотность частиц и насыпная плотность слоя, кг/м^3 .

Практически порозность неподвижного насыпанного (неупорядоченного) слоя шарообразных частиц одинакового диаметра колеблется в пределах 0,38...0,42; в расчетах принимается среднее значение $\varepsilon = 0,4$.

Удельная поверхность слоя f определяется не только порозностью, но и пористостью отдельных зерен, а также зависит от формы зерен. Коэффициент формы существенно влияет на емкость пористого фильтрующего слоя и коэффициент гидравлического сопротивления.

Удельную объемную поверхность f , $\text{м}^2/\text{м}^3$, пористого (зернистого) слоя вычисляют по формуле

$$f = \frac{S_{\text{сл}}}{V_{\text{сл}}},$$

где $S_{\text{сл}}$ — общая площадь поверхности зерен слоя, м^2 ; $V_{\text{сл}}$ — объем зерен слоя, м^3 .

Связь между удельной поверхностью и другими характеристиками слоя осуществляется с помощью соотношения

$$f = \frac{6(1-\varepsilon)}{\Phi d_{\text{э}}},$$

где Φ — коэффициент формы частиц; $d_{\text{э}}$ — эквивалентный диаметр частиц слоя, м.

Эквивалентный диаметр частиц (или каналов слоя) $d_{\text{э}}$ определяется по формуле:

$$d_{\text{э}} = \frac{4\varepsilon}{f}. \quad (12.10)$$

Для определения коэффициента формы Φ частиц при известном значении f используется зависимость:

$$\Phi = \frac{6(1-\varepsilon)}{fd_{\text{ш}}}. \quad (12.11)$$

Здесь диаметр шара $d_{\text{ш}}$, имеющего такой же объем, что и частица, определяется по формуле

$$d_{\text{ш}} = \sqrt[3]{\frac{6(1-\varepsilon)}{\pi m}}, \quad (12.12)$$

где m — число частиц в 1 м^3 слоя.

Фактор формы для округлых частиц заключен в пределах между $\Phi = 1$ (для правильных шаров) и $\Phi = 0,806$ (для правильных кубов). Для цилиндрических частиц фактор формы меняется в зависимости от отношения высоты цилиндра $h_{\text{ц}}$ к его диаметру $d_{\text{ц}}$.

Например, $\Phi = 0,69$ при $h_{\text{ц}}/d_{\text{ц}} = 5$; $\Phi = 0,32$ при $h_{\text{ц}}/d_{\text{ц}} = 0,05$.

Если через слой зернистого материала, расположенного на газопроницаемой решетке, пропускать поток газа, то сопротивление слоя будет зависеть от скорости газа. Различают фиктивную и истинную скорость газа.

Фиктивной скоростью называют среднюю скорость газа в поперечном сечении незаполненного аппарата, т. е.

$$w_0 = \frac{Q}{S}, \quad (12.13)$$

где Q — объемный расход газа через аппарат; S — площадь поперечного сечения аппарата.

Истинная скорость газа $w_{\text{ист}}$ — это средняя скорость газа в промежутках между частицами слоя. Истинная (действительная) скорость потока в свободном (живом) сечении между частицами слоя определяется выражением:

$$w_{\text{ист}} = \frac{w_0}{\varepsilon}. \quad (12.14)$$

Истинная скорость $w_{\text{ист}}$ всегда больше фиктивной скорости w_0 . Определение истинной скорости затруднительно, поэтому в расчеты вводят фиктивную скорость газа.

На основе внутренней задачи гидродинамики, рассматривающей движение внутри каналов, образуемых пустотами и порами между элементами слоя, предложено выражение, по внешнему виду аналогичное уравнению для определения потери давления на трение в трубопроводах, Па:

$$\Delta p = \frac{\lambda H f \rho_c w_0^2}{8\varepsilon^3}, \quad (12.15)$$

где λ — общий коэффициент сопротивления, отражающий влияние сопротивления трения и местных сопротивлений, возникающих при движении жидкости (газа) по каналам слоя и обтекании отдельных элементов слоя; H — высота слоя, м; f — удельная поверхность, представляющая поверхность частиц материала, находящихся в единице объема, занятого слоем, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ρ_c — плотность жидкости или газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; w_0 — фиктивная (приведен-

ная) скорость жидкости или газа, рассчитываемая как отношение объемного расхода движущейся среды ко всей площади поперечного сечения слоя, м/с; ε — порозность, или доля свободного объема, т. е. отношение объема свободного пространства между частицами к объему, занятому слоем.

Значение λ при течении через зернистые слои можно определить по формулам:

при $Re < 50$

$$\lambda = \frac{220}{Re};$$

при $Re = 50 \dots 7200$

$$\lambda = \frac{11,6}{Re^{0,25}}; \quad (12.16)$$

при $Re > 7200$

$$\lambda = 1,26.$$

Критерий Рейнольдса определяют по формуле

$$Re = \frac{4w_0\rho_c}{f\mu_c}, \quad (12.17)$$

где w_0 — фиктивная (приведенная) скорость жидкости или газа, м/с; ρ_c — плотность жидкости или газа, кг/м³; f — удельная поверхность частиц, м²/м³; μ_c — динамическая вязкость газа или жидкости, Па·с.

Гидравлическое сопротивление насыпного слоя частиц, Па, при ламинарном движении газа, отнесенное на 1 м высоты слоя, определяют по уравнению:

$$\frac{\Delta p}{H_0} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^2 \mu_c}{\Phi^2 \varepsilon_0^3 d_s^2} \cdot w_0,$$

где H_0 — высота неподвижного слоя частиц, м; ε_0 — порозность неподвижного слоя; μ_c — динамическая вязкость газа при рабочих условиях, Па·с; w_0 — фиктивная скорость газа, м/с; Φ — коэффициент формы частиц; d_s — эквивалентный диаметр частиц, м.

Гидравлическое сопротивление насадочных тел. Гидравлическое сопротивление слоя в виде насадки

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{H}{d_s} \cdot \frac{\rho_c w_0^2}{2\varepsilon^2}. \quad (12.18)$$

Эквивалентный диаметр насадки определяется по формуле (12.10):

$$d_s = \frac{4\varepsilon}{f}.$$

Коэффициент сопротивления λ для неупорядоченной насадки из колец:

$$\lambda = \frac{140}{Re}$$

при $Re < 40$;

$$\lambda = \frac{16}{Re^{0,2}} \quad (12.19)$$

при $Re > 40$.

Для регулярно уложенных кольцевых насадок и любом значении критерия Рейнольдса коэффициент сопротивления λ с достаточной степенью точности можно определить по уравнению

$$\lambda = \frac{9,21}{\text{Re}^{0,375}}. \quad (12.20)$$

Критерий Рейнольдса газа и жидкости:

$$\text{Re} = \frac{4W_c}{f\mu_c}; \quad (12.21)$$

где массовые скорости газа и жидкости определяются по формуле:

$$W_c = \frac{G_c}{S_{\text{сл}}}. \quad (12.22)$$

12.3. ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ (ВЗВЕШЕННЫЙ) СЛОЙ

Процесс псевдооживления представляет собой гидродинамическое взаимодействие сплошного потока газа или жидкости со слоем зернистого материала, при котором твердые частицы приобретают подвижность друг относительно друга за счет обмена энергией с потоком. При этом образуется псевдооживленный (взвешенный) слой. Свое название псевдооживленный слой получил за сходство с обычной жидкостью. Как и обычной жидкости, ему свойственны текучесть, вязкость и другие свойства обычной жидкости.

Метод псевдооживления широко применяется в химических, гидродинамических, тепловых и механических процессах техники защиты окружающей среды при проведении процессов адсорбции паров и газов, каталитических процессов термохимической очистки газов от вредных примесей, при сушке влажных материалов, при обогащении, классификации, смешении, транспортировании продуктов переработки отходов и др.

Основные показатели взвешенного слоя:

- перепад давлений в слое (его гидравлическое сопротивление) $\Delta p_{\text{сл}}$;
- скорость начала оживления (первая критическая скорость) w_k ;
- скорость начала уноса (витания) частиц (вторая критическая скорость) w_y ;
- порозность слоя ε ;
- объем $V_{\text{сл}}$ (или высота H) слоя.

Гидродинамика псевдооживленного слоя. Зависимость между гидравлическим сопротивлением Δp псевдооживленного слоя и фиктивной скоростью w называют *кривой псевдооживления* (рис. 12.4).

При постепенном увеличении скорости газа от 0 до некоторого критиче-

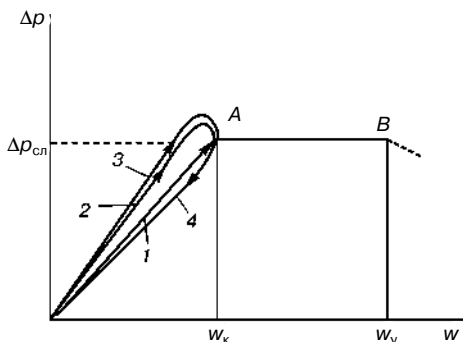


Рис. 12.4
Кривые псевдооживления

ского значения w_k наблюдается процесс *фильтрации* газа через слой неподвижных частиц зернистого материала. На кривой идеального псевдоожигения $\Delta p = f(w)$ процессу фильтрации соответствует восходящая ветвь (рис. 12.4, кривая 1). При фильтрации перепад давлений на слое возрастает линейно с увеличением скорости газа.

В реальных условиях в момент перехода слоя в псевдоожигенное состояние наблюдается пик (скачок) давления, обусловленный необходимостью затраты дополнительной энергии на преодоление сил сцепления между частицами. Величину пика давления определяют плотность первоначальной упаковки частиц, их форма, фракционный состав, состояние их поверхности. Из-за скачка давления реальные кривые псевдоожигения (рис. 12.4, кривые 2, 3) отличаются от идеальной (рис. 12.4, кривая 1).

При скорости w_k начинается *псевдоожигение* твердых частиц. Эту скорость называют *первой критической скоростью* или *скоростью начала псевдоожигения*.

Процесс псевдоожигения осуществляют в интервале скоростей $w_k < w < w_y$ (рис. 12.4, участок AB). В этом интервале скоростей перепад давлений на слое остается постоянным. При скорости w_y (точка B) начинается унос частиц. Поэтому скорость w_y называют *скоростью уноса* или *второй критической скоростью*. Скорости w_k и w_y определяют диапазон рабочих скоростей аппаратов с псевдоожигенным слоем.

При более плотной упаковке (меньшей порозности) сопротивление слоя несколько выше, и восходящая ветвь идет несколько круче (рис. 12.4, кривая 3), чем при более рыхлой (рис. 12.4, кривая 2).

Изменение порозности объясняет так называемый *фильтрационный гистерезис* — расхождение кривых $\Delta p = f(w)$ на участке фильтрации при увеличении и уменьшении скорости: порозность неподвижного слоя до ожигения (рис. 12.4, кривые 1, 2, 3) за счет самоуплотнения оказывается ниже, чем после возврата из псевдоожигения (рис. 12.4, кривая 4).

Основной гидродинамической характеристикой взвешенного слоя (при неизменном количестве материала в нем) является постоянство $\Delta p_{\text{сл}}$.

В момент начала ожигения масса зернистого или пылевидного материала $G_{\text{сл}}$, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения аппарата S , уравнивается силой гидравлического сопротивления слоя

$$\Delta p_{\text{сл}} = \frac{G_{\text{сл}} \cdot g}{S} = \text{const.} \quad (12.23)$$

С учетом архимедовых сил, действующих на частицы слоя, выражение (12.23) можно представить в виде

$$\Delta p_{\text{сл}} = g(\rho - \rho_c)(1 - \varepsilon_0)H_0, \quad (12.24)$$

где H_0 — высота неподвижного слоя; ρ и ρ_c — плотности твердых частиц и псевдоожигающего агента; ε_0 — порозность неподвижного слоя.

Так как перепад давления в псевдоожигенном слое $\Delta p_{\text{сл}}$ остается практически постоянным, высоту такого расширяющегося слоя можно определить из уравнения:

$$\Delta p_{\text{сл}} = g(\rho - \rho_c)(1 - \varepsilon_0)H_0 = g(\rho - \rho_0)(1 - \varepsilon)H,$$

откуда

$$H = H_0 \cdot \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon},$$

где H и ε — высота и порозность ожиженного слоя.

Если средой является газ, то $\rho_c \ll \rho$ и приближенно:

$$\Delta p_{\text{сл}} = \rho g(1 - \varepsilon_0)H_0 = \rho g(1 - \varepsilon)H.$$

Для взвешенного слоя твердых частиц порозность:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{сл}} - V}{V_{\text{сл}}},$$

где $V_{\text{сл}}$ — объем взвешенного слоя, м^3 .

Порозность взвешенного слоя можно представить следующим уравнением:

$$\varepsilon = 1 - \frac{H_0}{H}(1 - \varepsilon_0) = 1 - \frac{1 - \varepsilon_0}{K_V}, \quad (12.25)$$

где $K_V = \frac{H}{H_0}$ — коэффициент расширения слоя, показывающее, во сколько

раз объем кипящего слоя больше объема неподвижного слоя.

Порозность ожиженного слоя может быть подсчитана по формуле

$$\varepsilon = \left(\frac{18\text{Re}_K + 0,36\text{Re}_K^2}{\text{Ar}} \right)^{0,21}. \quad (12.26)$$

Порозность ожиженного слоя можно определить также по формуле

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{кр}}(w_{\text{опт}}/w_{\text{кр}})^n, \quad (12.27)$$

где $w_{\text{опт}}$ и $w_{\text{кр}}$ — скорости воздуха оптимальная и в момент ожижения (критическая скорость), м/с ; $\varepsilon_{\text{кр}}$ — порозность слоя в начале ожижения (она обычно на 15...20% выше порозности неподвижного слоя).

Показатель степени n для частиц размером $0,3 \leq d_s \leq 2,7$ мм, находят по формуле

$$n = 0,065 + 0,05d_s, \quad (12.28)$$

где d_s — эквивалентный диаметр частиц, мм (при $d_s > 2,7$ мм принимают $n = 0,2$).

Порозность неподвижного слоя ε_0 зависит от формы, фракционного состава, размера и способа упаковки частиц и не зависит от скорости газа. Для неподвижного слоя сферических частиц одинакового размера (монодисперсный слой частиц) независимо от их диаметра принимают $\varepsilon_0 \approx 0,4$. Порозность ожиженного слоя, в отличие от порозности неподвижного слоя, зависит от скорости газа и при ее увеличении возрастает от ε_0 до 1.

Кинетика псевдоожижения. Для определения критической скорости начала псевдоожижения $w_{\text{к}}$ существует достаточно большое число полуэмпирических и теоретических зависимостей.

В случае монодисперсного слоя сферических частиц (порозности слоя неподвижных частиц $\varepsilon = 0,4$) критическая скорость для слоя сферических частиц одинакового диаметра определяется из уравнения

$$\text{Re}_{\text{кр}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}}. \quad (12.29)$$

Здесь $\text{Re}_{\text{кр}}$ — число Рейнольдса, соответствующее началу охижения:

$$\text{Re}_{\text{кр}} = \frac{w_{\text{кр}} d \rho_c}{\mu_c}, \quad (12.30)$$

где $w_{\text{кр}}$ — скорость начала охижения, отнесенная к полному сечению аппарата; d — диаметр сферической частицы.

Ar — число Архимеда, определяется по уравнению (11.15):

$$\text{Ar} = \frac{g d^3 \rho_c}{\mu_c^2} (\rho - \rho_c).$$

Для газа ($\rho_c \ll \rho$):

$$\text{Ar} = \frac{g d^3 \rho_c \rho}{\mu_c^2}.$$

Зависимость (12.30) дает возможность оценить с точностью +20% величину $w_{\text{кр}}$:

$$w_{\text{кр}} = \frac{\text{Re}_{\text{кр}} \mu_c}{d \rho_c}. \quad (12.31)$$

Как и для процесса осаждения под действием силы тяжести для описания процесса псевдоохижения шаровой частицы может быть применен критерий подобия Лященко (11.16):

$$\text{Ly} = \frac{w^3 \rho_c^2}{\mu_c (\rho - \rho_c) g}.$$

На рисунке 12.5 представлен график зависимости $\text{Ly} = f(\text{Ar}, \varepsilon)$ для взвешенного (охиженного) слоя от $\varepsilon = 0,4$ до $\varepsilon = 1,0$. График позволяет определять скорость потока w , необходимую для достижения заданной порозности взвешенного слоя, состоящего из частиц известного диаметра d , или решать обратную задачу.

Для частиц несферической формы критическую скорость потока можно определить с учетом фактора формы, определяемого по формуле:

$$\Phi = 0,207 \cdot \frac{S_{\text{ч}}}{\sqrt[3]{V_{\text{ч}}^2}},$$

где $V_{\text{ч}}$ — объем частицы, м^3 ; $S_{\text{ч}}$ — поверхность частицы, м^2 .

При этом принимается, что эквивалентный диаметр $d_{\text{э}}$ равен:

$$d_{\text{э}} = \Phi d_{\text{ш}},$$

где $d_{\text{ш}}$ — диаметр шара (в м), объем которого равен объему частицы:

$$d_{\text{ш}} = 1,24 \sqrt[3]{V_{\text{ч}}}.$$

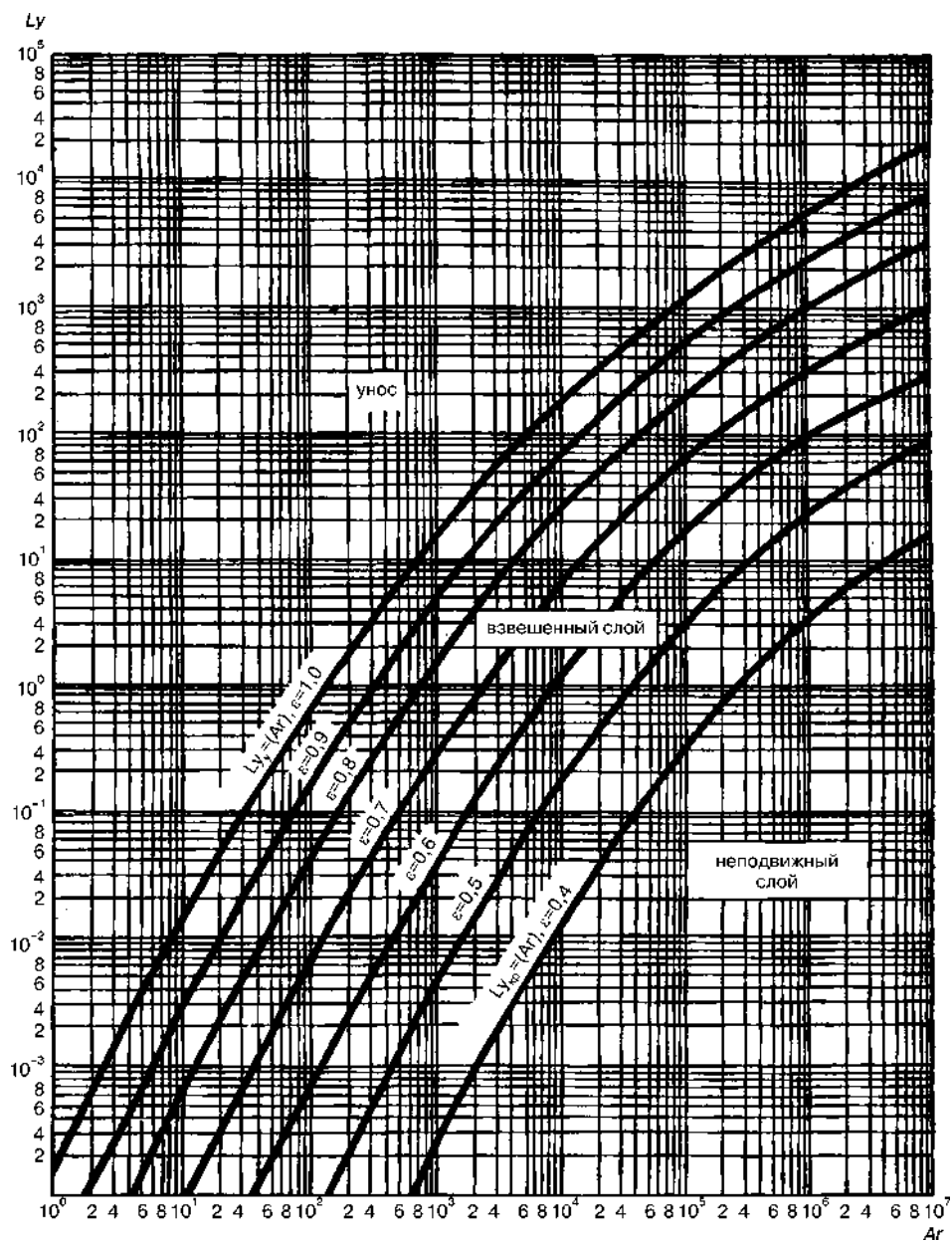


Рис. 12.5
Зависимость критерия Ly от критерия Ar и порозности ϵ слоя

Для полидисперсного слоя, состоящего из частиц разного диаметра:

$$d_3 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{d_i}}, \quad (12.32)$$

где n — число фракций; d_i — средний ситовой размер i -й фракции (т. е. среднее между размерами проходного и непроходного сит); a_i — массовое содержание i -й фракции в долях единицы.

Верхняя граница псевдооживленного состояния соответствует скорости свободного витания одиночных частиц ($\varepsilon \cong 1$). При скорости потока, превосходящей скорость витания, будет происходить вынос частиц из слоя зернистого материала (пневмотранспорт).

Скорость уноса частиц из слоя (скорость витания) w_y можно приближенно определить по формуле:

$$\text{Re}_y = \frac{\text{Ar}}{18 + 0,61\sqrt{\text{Ar}}}. \quad (12.33)$$

Здесь

$$\text{Re}_y = \frac{w_y d \rho_c}{\mu_c},$$

откуда скорость уноса равна

$$w_y = \frac{\text{Re}_y \mu_c}{d \rho_c}. \quad (12.34)$$

Отношение рабочей (оптимальной) скорости газа, отнесенной к полному сечению аппарата, к критической скорости псевдооживления называют *числом псевдооживления*:

$$K_w = w / w_{\text{кр}}, \quad (12.35)$$

где $K_w = 2 \dots 3$ и при повышенной влажности продукта доходит до $K_w = 10$.

ГЛАВА 13 ПРОЦЕССЫ ФИЛЬТРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

13.1. МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРОВАНИЯ

Фильтрация — гидромеханический процесс тонкого разделения гетерогенных систем с газовой или жидкой дисперсионной средой путем выделения дисперсной фазы при пропускании смеси через пористую перегородку способную пропускать дисперсионную среду и задерживать дисперсную фазу. С его помощью можно добиться значительно более полной, чем в процессах осаждения, очистки жидкости или газа от взвешенных частиц и соответственно, более высокого выхода продукта (если им является твердая фаза суспензии).

Инерционное осаждение частиц. Траектория взвешенной в потоке частицы при обтекании потоком тела-препятствия зависит от ее момента инерции и сопротивления потока.

Когда поток аэрозоля приближается к препятствию, линии тока этого потока расходятся, обтекая препятствие. В то же время силы инерции продолжают нести частицу вперед, так что они пересекают линии тока газа, ударяются о препятствие и во многих случаях захватываются им. Такое осаждение называется инерционным, а процесс улавливания частиц за счет инерции называют *импакцией*.

Эффективность инерционного улавливания η называется эффективностью препятствия (или коэффициентом инерционного захвата) и определяется как отношение числа частиц, сталкивающихся с препятствием, к числу частиц, которые столкнулись бы с препятствием, если бы линии потока не отклонялись им. Будем считать, что все частицы, сталкивающиеся с препятствием, захватываются им.

Если частицы равномерно распределены в поступающем газовом потоке, то эффективность улавливания может быть определена по формуле:

- для сферических частиц

$$\eta = \left(\frac{y_0}{R} \right)^2;$$

- для цилиндрических частиц

$$\eta = \frac{y_0}{R},$$

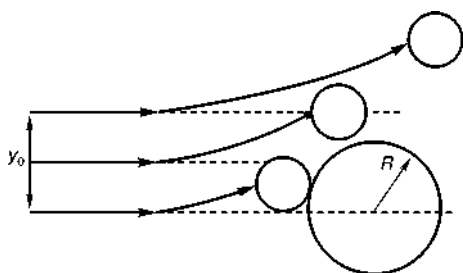


Рис. 13.1

Схема инерционного осаждения частиц при обтекании тела-препятствия

где R — радиус тела-препятствия; y_0 — расстояние от центра шара или цилиндра до предельной траектории потока, для которой еще возможно соударение (рис. 13.1).

Основным критерием, характеризующим отношение инерционной силы, действующей на частицу, к гидравлической силе сопротивления среды, является число Стокса («инерционный параметр»)

$$St = \frac{2r_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} u}{9\mu R},$$

где $r_{\text{ч}}$ — радиус частицы; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частицы; u — скорость газа; μ — динамическая вязкость газа; R — характерный размер.

Критерий St численно равен отношению расстояния $l_{\text{ч}}$, проходимого частицей с начальной скоростью при отсутствии внешних сил до остановки $l_{\text{ч}} = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} u}{18\mu}$, к характерному размеру обтекаемого тела (например, диаметру шара или цилиндра).

При $St \rightarrow 0$ скорость частицы v будет равна скорости газа u . Таким образом, частица будет следовать по линии тока и, следовательно, не может осесть на препятствии. Захват частицы телом-препятствием возможен только при условии

$$St \gg St_{\text{кр}}.$$

Критическим числом Стокса $St_{\text{кр}}$ называется число, при котором инерция частицы оказывается достаточной, чтобы преодолеть увлечение ее газовым потоком, сойти с линии тока и столкнуться с препятствием.

При $St < St_{\text{кр}}$ коэффициент инерционного захвата $\eta_{\text{St}} = 0$, т. е. эффект инерции равен нулю, тогда эффективность инерционного осаждения определяется как функция чисел Стокса и Рейнольдса:

$$\eta_{\text{St}} = f(St, Re).$$

Для вязкого течения допустимо лишь $\eta_{\text{St}} = f(St)$.

Для двух режимов течения аэрозоля при обтекании тел простых форм (цилиндр и шар) можно принять следующие значения критического числа Стокса:

- для потенциального режима обтекания

$$St_{\text{кр}} = 1/8 \text{ — для цилиндра;}$$

$$St_{\text{кр}} = 1/24 \text{ — для шара;}$$

$$\eta_{\text{St}} = \frac{St^3}{St^3 + 1,54St^2 + 1,76} \text{ — для цилиндра;}$$

$$\eta_{\text{St}} = \frac{St^2}{(St + 0,125)^2} \text{ — для шара;}$$

- для режима вязкого обтекания ($Re = 1$)

$$St_{кр} = 4,3 + 0,1 \text{ — для цилиндра};$$

$$St_{кр} = 0,6 \text{ — для шара};$$

- для режима вязкого обтекания шара

$$\eta_{St} = \left[1 + \frac{0,77 \cdot \ln(4St)}{2St - 1,214} \right]^2.$$

Для промежуточной области чисел Рейнольдса, когда не требуется высокая точность, эффективность осаждения на шаре можно определить интерполяцией между значениями $\eta_{St} = 0$ для вязкого и потенциального течений.

Величина $St_{кр}$ (в качестве определяющего линейного параметра в критерии St принят диаметр шара $d_{ш}$), соответствующая $\eta_{St} = 0$, составляет 0,0417.

Значение $St_{кр}$ определяет для тела данной конфигурации минимальный диаметр частиц d_{min} из оседающих на нем:

$$d_{min} = \sqrt{\frac{18\mu St_{кр} l}{u\rho_{ч}}}. \quad (13.1)$$

Чем больше значение $St_{кр}$, тем хуже происходит инерционное осаждение мелких частиц при прочих равных условиях. Оказалось, что меньшими значениями $St_{кр}$ характеризуются тела более обтекаемой формы. Частицы улавливаются тем лучше, чем больше их плотность $\rho_{ч}$ и скорость потока и меньше линейные размеры l препятствия.

Необходимо отметить, что данный механизм осаждения наиболее значим при размере частиц более 1 мкм.

Диффузионное осаждение частиц при обтекании тел-препятствий. Мелкие частицы субмикрометровых размеров редко улавливаются за счет инерционного соударения или касания, поскольку они движутся по линиям потока, обтекающим препятствие. Однако за счет ударов молекул друг о друга происходит смещение мелких частиц с линией тока и в результате соударения с препятствием осаждение на нем (рис. 13.2). Чем мельче частицы и меньше скорость газа u , тем резче выражен этот эффект.

Средний квадрат теплового смещения частицы в данном направлении $\bar{\Delta}^2$ за время τ пропорционален коэффициенту диффузии D и определяется уравнением (4.3):

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau.$$

Коэффициент диффузии D резко уменьшается с увеличением размера частиц, поэтому эффект диффузионного осаждения наиболее значителен для частиц размером менее 0,1 мкм.

Коэффициент захвата мелких частиц за счет диффузии при вязком течении газа определяется по уравнению

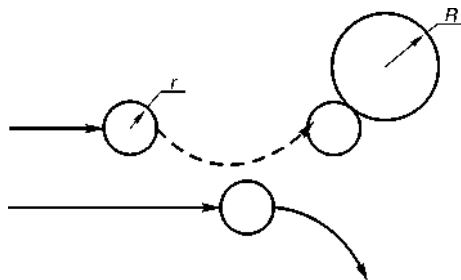


Рис. 13.2
Схема диффузионного осаждения частиц на обтекаемом препятствии

$$\eta_D = 2,16 \left[\frac{1}{2(2 - \ln \text{Re})} \right]^{1/3} \text{Pe}^{-2/3},$$

где Pe — критерий Пекле, который характеризует относительную роль конвекции и диффузии в подводе частицы к поверхности цилиндра диаметром $2R$ и определяется как

$$\text{Pe} = \frac{2Ru}{D_{\text{ч}}},$$

где $D_{\text{ч}}$ — коэффициент диффузии частиц.

В случае потенциального режима течения используют формулу

$$\eta_D = 3,19 \text{Pe}^{-1/2}.$$

Осаждение частиц вследствие эффекта касания (зацепления). В случае малой инерционности частицы, когда она движется строго по линии тока газа, может произойти ее осаждение не только при пересечении ее траектории с поверхностью тела (т. е. при соударении), но и просто за счет касания поверхности тела частицей, что возможно при прохождении частицы по линии тока газа на расстоянии от поверхности, равном радиусу этой частицы (рис. 13.3).

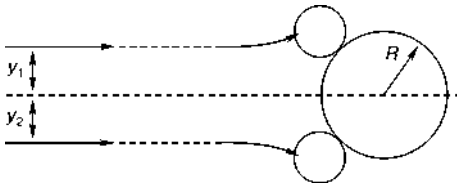


Рис. 13.3

Схема захвата частицы препятствием при касании

Этот эффект называется касанием или зацеплением. Он зависит от параметра $R_{\text{кас}} = r/R$.

Рассмотрим два крайних случая:

1) инерция велика и частица движется прямолинейно, не огибая тело, $\text{St} \rightarrow \infty$;

2) частица движется по линиям тока, $\text{St} \rightarrow 0$.

Тогда для потенциального течения получим в первом случае

■ для цилиндра

$$\eta_R = \frac{r+R}{R} - 1 = \frac{r}{R} = R_{\text{кас}};$$

■ для шара

$$\eta_R = \left(\frac{r+R}{R} \right)^2 - 1 = R_{\text{кас}}^2 + 2R_{\text{кас}} \approx 2R_{\text{кас}}.$$

При расчете эффективности касания во втором случае получим следующие уравнения:

■ для обтекания цилиндра

$$\eta_R = 1 + R_{\text{кас}} - \frac{1}{1 + R_{\text{кас}}} \approx 2R_{\text{кас}};$$

■ для обтекания шара

$$\eta_R = (1 + R_{\text{кас}})^2 - \frac{1}{1 + R_{\text{кас}}} \approx 3R_{\text{кас}}.$$

Из приведенных выражений следует, что при потенциальном течении эффект от зацепления при обтекании цилиндра лежит между $R_{\text{кас}}$ и $2R_{\text{кас}}$, а при обтекании шара — между $2R_{\text{кас}}$ и $3R_{\text{кас}}$.

Следует отметить, что эффект захвата касанием является определяющим в процессах фильтрации аэрозолей, особенно на ультратонких волокнах.

При совместном действии инерции, диффузии и касания получено уравнение для коэффициента захвата частиц изолированным цилиндром

$$\eta'_\Sigma = 0,16[R_{\text{кас}} + (0,25 + 0,4R_{\text{кас}})P_F - 0,0263P_F^2], \quad (13.2)$$

где $R_{\text{кас}}$ — параметр касания; $P_F = St + \frac{2}{Pe}$; St — число Стокса; Pe — число Пекле.

Электростатическое осаждение частиц. Наличие электростатического заряда оказывает влияние не только на движение, но и на улавливание малых частиц в электрическом поле. Нейтральные частицы также поляризуются этим полем и притягиваются к поляризованной поверхности препятствия (рис. 13.4).

Эффективность электростатического осаждения частиц можно рассчитать по уравнению

$$\eta_E = \frac{\varepsilon E_0^2 r}{6\nu\mu R},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость частиц; E_0 — напряженность электрического поля у поверхности препятствия.

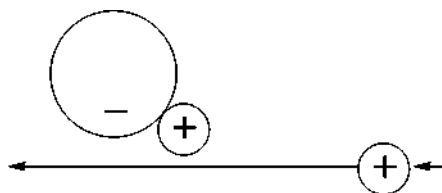


Рис. 13.4
Схема электростатического осаждения частицы

13.2. ФИЛЬТРОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Фильтрация аэрозолей волокнистыми фильтрами. Улавливание частиц из потока аэрозоля в волокнистых фильтрах определяется взаимодействием взвешенных в газе частиц с отдельными элементами фильтра, имеющими форму цилиндра.

Эффективность осаждения частиц в волокнистых фильтрах при совместном действии инерции и касания при значении числа $Re = 0,2$ можно выразить следующей формулой

$$\eta = 0,16[R + (0,25 + 0,4R)St - 0,0263St^2R], \quad (13.3)$$

где R — параметр касания; St — число Стокса.

Убыль первоначальной счетной концентрации n_0 аэрозольных частиц в потоке, прошедшем слой волокнистого фильтра, описывается уравнением:

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{2\alpha H \eta'_\Sigma}{\pi(1-\alpha)a}$$

или после преобразований

$$\lg K' = 2 - \frac{0,86\alpha H \eta'_\Sigma}{\pi(1-\alpha)a}, \quad (13.4)$$

где α — плотность упаковки или относительная плотность фильтрующей среды, численно равная объему волокон в единице объема среды; H — толщина

слоя фильтра; η''_{Σ} — коэффициент захвата частиц единицей длины волокна в фильтре под влиянием всех механизмов осаждения; a — характерный размер (радиус) обтекаемого цилиндра (волокна).

Уравнение (13.4) выражают через коэффициент проскока однородного фильтра:

$$K = \exp(-\zeta \eta''_{\Sigma}), \quad (13.5)$$

где ζ — показатель структуры слоя, равный

$$\zeta = \frac{2\alpha H}{\pi a} = \frac{2m_{\Phi}}{\pi \rho_{\text{в}} a}, \quad (13.6)$$

где m_{Φ} — масса 1 м² слоя фильтра, кг; $\rho_{\text{в}}$ — плотность материала волокон, кг/м³.

Комбинируя это уравнение с уравнением (13.2) для изолированного волокна, получено следующее уравнение для суммарного коэффициента захвата, учитывающее все механизмы осаждения на единичном волокне в фильтре при $\text{Re} = 0,2$:

$$\eta''_{\Sigma} = [R + (0,25 + 0,4R)(\text{St} + 2D) - 0,0263(\text{St} + 2D)^2](0,16 + 10,9\alpha - 17\alpha^2), \quad (13.7)$$

где D — диффузионный параметр.

В расчетах фильтров диаметры волокон фильтра при $\alpha > 0,02$ определяются на основе опытных значений $\Delta p_{\text{ЭК}}$ по эмпирической формуле

$$a^2 = \frac{17,5\mu H}{\Delta p_{\text{ЭК}}} \cdot \alpha^{1,5}(1 + 52\alpha^{1,5}). \quad (13.8)$$

Для расчета волокнистых фильтров предложено следующее уравнение:

$$\eta''_{\Sigma} = 0,75\eta''_{\text{St}+R} + A B \eta''_D, \quad (13.9)$$

где

$$\eta''_{\text{St}+R} = \eta''_R [1 + R^{-1,5} \text{St}(0,25 + 0,4R)]. \quad (13.10)$$

Коэффициент захвата касанием определяется из соотношения

$$\eta''_R = 0,1518(C''_D \text{Re}/2)R^{1,5}, \quad (13.11)$$

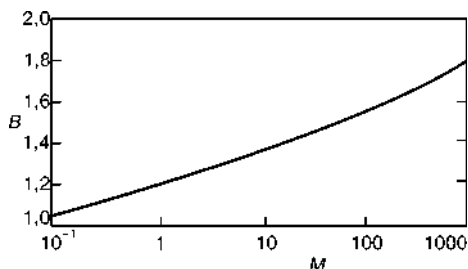


Рис. 13.5

График для определения коэффициента B в зависимости от величины

$$M = 0,5C''_D \text{Re} R^{2,5} \text{Pe}$$

где C''_D — коэффициент сопротивления волокна.

Для определения коэффициента захвата под влиянием диффузии η''_D используется уравнение:

$$\eta''_D = 0,75 \left(\frac{C''_D \text{Re}}{2} \right)^{0,4} \text{Pe}^{-0,6}. \quad (13.12)$$

Значение B , учитывающее влияние эффекта касания на диффузионное осаждение, определяется из графика (рис. 13.5), а величина A , учи-

тывающая инерционный заброс частиц в пограничный диффузионный слой, где они улавливаются под влиянием диффузии, рассчитывается по уравнению

$$A = 1 + 0,025 \left(\frac{C_D'' \text{Re}}{2} \right)^{0,6} \text{Pe}^{0,6} \text{St} \left[0,25 + 4,74 \left(\frac{C_D'' \text{Re}}{2} \right)^{0,4} \text{Pe}^{-0,4} \right]. \quad (13.13)$$

Для реальных фильтров значение $\frac{C_D'' \text{Re}}{2}$ находят по уравнению, предварительно определив $\Delta p_{\text{ЭК}}$:

$$\frac{C_D'' \text{Re}}{2} = \frac{\pi a^2 \Delta p_{\text{ЭК}}}{\alpha \mu H u}. \quad (13.14)$$

Теоретически вычисленные кривые для $\text{Re} = 0,1$ и $\text{Re} = 0,001$ удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными в соответствии с уравнением:

$$\eta_{D+R}'' R \text{Pe} = 1,3 R \text{Pe}^{1/3} + 0,7 (R \text{Pe}^{1/3})^3. \quad (13.15)$$

Предложены следующие формулы для расчета суммарного коэффициента захвата частиц отдельным волокном в «веерной» модели η_{Σ}^B при $u < 1$ м/с, а также захвата частиц под влиянием различных механизмов:

$$\eta_{\Sigma}^B = \eta_D^B + \eta_R^B + \eta_{D+R}^B + \eta_{\text{St}}^B; \quad (13.16)$$

$$\eta_D^B = 2,9 k_T^{-1/3} \text{Pe}^{-2/3} + 0,624 \text{Pe}^{-1}; \quad (13.17)$$

$$\eta_R^B = (2k_T)^{-1} [(1+R)^{-1} - (1+R) + 2(1+R) \ln(1+R)]; \quad (13.18)$$

$$\eta_{D+R}^B = 1,24 k_T^{-0,5} \text{Pe}^{-0,5} R^{2/3}. \quad (13.19)$$

Уравнения для инерционного захвата частиц относятся к докритическим числам Стокса:

$$\eta_{\text{St}}^B = (2k_T)^{-2} I \text{St}, \quad (13.20)$$

где

$$I = (29,6 - 28\alpha^{0,62})R^2 - 27,5R^{2,8}. \quad (13.21)$$

Для малых значений α в этих формулах гидродинамический фактор

$$k_T = -1,15 \lg \alpha - 0,52. \quad (13.22)$$

Было установлено, что неоднородность структуры реальных фильтров одинаково влияет как на их сопротивление, так и на суммарный коэффициент захвата частиц. Для учета любого рода неоднородностей в фильтрах вводится понятие о коэффициенте неоднородности структуры ε , представляющем собой отношение сил, действующих на единицу длины волокна в модельном «веерном» фильтре F_B , к силам, действующим в реальном фильтре F_{Φ} , т. е.

$$\varepsilon = \frac{F_B}{F_{\Phi}}. \quad (13.23)$$

Для реального фильтра величина F_Φ определяется на основании опытных значений $\Delta p_{\text{эк}}$ по уравнению

$$F_\Phi = \frac{\Delta p_{\text{эк}} \pi a^2}{\alpha \mu u H}. \quad (13.24)$$

Для модельного фильтра значение F_Φ рассчитывается теоретически по уравнению

$$F_\Phi = \frac{4\pi}{-1,15 \lg \alpha - 0,52}. \quad (13.25)$$

Коэффициент проскока реального фильтра определяется по формуле

$$\lg K = 2 - \frac{0,87 \alpha H \eta_{\Sigma}^B}{\pi a \varepsilon}. \quad (13.26)$$

Сопротивление волокнистых фильтров. Для расчета гидравлического сопротивления Δp волокнистых слоев фильтра используется классическое уравнение Козени — Кармана:

$$\Delta p = \frac{22 \mu \alpha^2 H u}{a^2 (1 - \alpha)^3}, \quad (13.27)$$

где μ — динамическая вязкость среды (газа); α — плотность упаковки или относительная плотность фильтрующей среды, численно равная объему волокон в единице объема среды; H — толщина слоя фильтра; u — скорость потока; a — характерный размер (радиус) обтекаемого цилиндра (волокна).

Уравнение (13.27) применимо для плотных фильтров с $\alpha > 0,12$.

Соотношение $\Delta p a^2 / (\mu u H) = k_0$, называемое коэффициентом сопротивления среды, является функцией только пористости. Проницаемость среды χ связана с k_0 соотношением $\chi = a^2 / k_0$.

Выведено уравнение для определения Δp волокнистых фильтров с самыми различными волокнами, плотность которых находится в пределах от 0,006 до 0,3:

$$\Delta p = \frac{16 \mu u H}{a^2} \alpha^{1,5} (1 + 56 \alpha^3). \quad (13.28)$$

Получены следующие соотношения для коэффициента сопротивления промышленных фильтров, используемые для расчета Δp :

$$k_0 = \frac{\Delta p a^2}{\mu u H} = \frac{4 \alpha (1 + 30 \alpha)}{(1 - \alpha)^2 (2 - \ln \text{Re})}; \quad (13.29)$$

$$k_0 = \frac{\Delta p a^2}{\mu u H} = \frac{6,1 \alpha}{\pi (1 - \alpha) \ln(0,41 \alpha^{-0,5})}. \quad (13.30)$$

Для расчета k_0 реальных фильтров предложено уравнение:

$$k_0 = \frac{\Delta p a^2}{\mu u H} = \frac{2 B \alpha}{-0,5 \ln \alpha + \alpha - \frac{\alpha^2}{4} - 0,75}, \quad (13.31)$$

где B — эмпирическая поправка ($1 \leq B \leq 2$), учитывающая неоднородность фильтра. При идеально равномерном распределении волокон, полностью ориентированных перпендикулярно потоку, $B = 2$.

Предложена формула, аналогичная рассмотренной выше (13.31):

$$k_0 = \frac{\Delta p a^2}{\mu \mu H} = \frac{2B\alpha}{-0,5 \ln \alpha + \alpha - \frac{\alpha^2}{4} - 0,75} \approx \frac{4\alpha}{-1,15 \ln \alpha - 0,75}. \quad (13.32)$$

Для определения k_0 в другом виде предложено уравнение:

$$k_0 = \frac{\Delta p a^2}{\mu \Delta H} = \frac{4\alpha}{-1,15 \ln \alpha - \frac{1 - \alpha^2}{2(1 + \alpha^2)}} \approx \frac{4\alpha}{-1,15 \ln \alpha - 0,5}. \quad (13.33)$$

Для фильтров типа ФП в уравнении (13.33) вместо цифры в знаменателе 0,5 принимается цифра 0,4, а для стекловолоконистых слоев — 0,25.

Эффективный диаметр волокон в фильтре $2a_{\text{эф}}$ определяется по уравнению:

$$2a_{\text{эф}} = \left(6,5 \cdot 10^{-2} \frac{C_D'' m_{\Phi}}{k_{\Phi} \cdot \rho_a} \right)^{1/(1-n)} (1 + 30\alpha)^{1/(1-n)} \theta \cdot 10^{-2}, \quad (13.34)$$

где k_{Φ} — отрезок, отсекаемый касательной на оси $\Delta p/u^2$ при $u = 0,01$ м/с; $\theta = \rho_r^{(1+n)/(1-n)} \mu^{n/(n-1)}$ — поправка, учитывающая свойства газа. Величина θ при температуре $t = 24^\circ\text{C}$ и давлении 740 мм вод. ст. определяется по графику (рис. 13.6), а C_D'' — по графику (рис. 13.7).

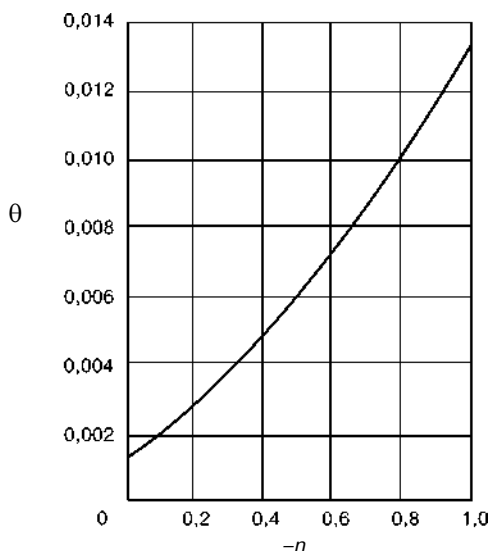


Рис. 13.6
Зависимость θ от $-n$

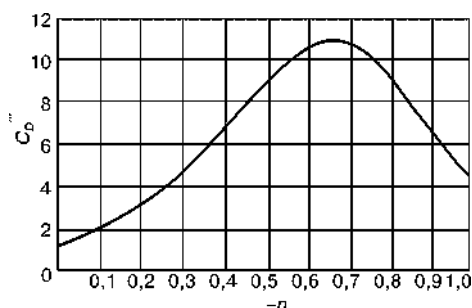


Рис. 13.7
Зависимость C_D'' от $-n$ для цилиндра

Эффективность осаждения в однородном газовом фильтре. Показателем работы эффективности работы любого фильтра считают отношение количества уловленной фильтром пыли к количеству пыли, поступающей на фильтр:

$$\eta = \frac{z_1 - z_2}{z_1},$$

где z_1 и z_2 — количество пыли в потоке на входе и на выходе фильтра, соответственно, (счетное или массовое).

Отношение z_2/z_1 является коэффициентом проскока K , тогда

$$\eta = 1 - K. \quad (13.35)$$

Предположим, что фильтр однородный, т. е. состоит из равномерно расположенных цилиндрических волокон диаметром $2R$ с плотностью упаковки $\alpha = \text{const}$. Волокна расположены параллельно одно другому и перпендикулярно потоку. Средняя скорость потока u .

Объем волокон в фильтре площадью поперечного сечения S и высотой dh с учетом плотности упаковки равен $\alpha S dh$. В то же время объем волокон общей длины L равен $\pi R^2 L$. Отсюда длина волокна

$$L = \frac{\alpha S dh}{\pi R^2}. \quad (13.36)$$

Средняя скорость частиц в фильтре с плотностью упаковки α равна $\frac{u}{1-\alpha}$. Площадь сечения фильтра, занятая волокном, равна $2RL$. Поток частиц, проходящий на это сечение, равен $\frac{2zRLu}{1-\alpha}$, где z — концентрация частиц (счетная или массовая).

Доля частиц, осевших на волокнах под действием всех механизмов захвата, равна $\frac{2\eta''_S RLuz}{1-\alpha}$, где η''_S — суммарный коэффициент захвата волокном единичной длины. Его значение лежит в пределах от 0 до 1.

Та же величина убыли частиц при прохождении потока со скоростью u через фильтр площадью S может быть выражена в виде $-Sudz$. Приравняем два этих выражения и подставим L из формулы (13.36):

$$-dz = \frac{2\eta''_S RSu\alpha zdh}{u\pi(1-\alpha)R^2S}$$

или

$$\frac{dz}{z} = -\frac{2\alpha\eta''_S}{\pi(1-\alpha)R} dh.$$

Интегрируя данное уравнение в пределах высоты слоя h от 0 до H при концентрации частиц, соответственно, z_1 и z_2 , получим

$$\ln \frac{z_2}{z_1} = -\frac{2\alpha H \eta''_S}{\pi(1-\alpha)R} = \ln K,$$

где K — коэффициент проскока.

С учетом (13.35) получим эффективность однородного фильтра высотой H :

$$\eta = 1 - \exp(-\psi H), \quad (13.37)$$

где

$$\psi = \frac{0,86\alpha\eta''_S}{\pi(1-\alpha)R}.$$

Полученная формула содержит очевидную связь между параметрами и может применяться для расчетов, если известны величины η''_{Σ} , α и R . Однако определение каждой из этих величин и представляет основную сложность. Для грубых оценок эффективности вместо η''_{Σ} можно подставлять значение η''_{Σ} из (13.23), а вместо радиуса волокна — его эффективное значение.

С помощью уравнения (13.37) можно решить обратную задачу: по экспериментальному значению эффективности η или проскоку K определить величину коэффициента захвата волокном единичной длины η''_{Σ} .

Для фильтрации жидкости или газа в пористых средах характерен режим вязкого течения. В этом случае перепад давления в фильтрующем слое Δp линейно зависит от скорости газа, его вязкости μ и толщины слоя H , о чем свидетельствует закон Дарси. Одна из его форм записи имеет вид

$$\Delta p = k_0 \cdot \frac{\mu H}{R^2},$$

где k_0 — коэффициент сопротивления слоя, зависящий только от пористости слоя и определяемый опытным путем; R — радиус частицы слоя или радиус поры (канала); H — высота слоя единичного сечения.

Для фильтров невысокой плотности ($\alpha = 0,006 \dots 0,3$), волокна которых имеют диаметр от 1,6 до 8,0 мкм, предложена зависимость, дающую хорошую сходимость с экспериментом:

$$k_0 = 17,5\alpha^{1,5}(1 + 52\alpha^{1,5}).$$

Расчет эффективности волокнистых фильтров. Расчет фильтров сводится к установлению основных параметров слоя из имеющихся волокон или волокон, а также к определению эффективности, сопротивлению, пылеемкости.

В приложении приводится расчет четырьмя методами суммарной фракционной эффективности осаждения частиц в фильтре из стеклянных волокон по исходным данным, приведенным в таблице 13.1.

Т а б л и ц а 13.1

Исходные данные для расчета фракционной эффективности осаждения частиц в фильтре

Диаметр стеклянных волокон фильтра $2a$, мкм	10
Толщина слоя волокон H , м	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Плотность волокон ρ_b , кг/м ³	$2,34 \cdot 10^3$
Плотность упаковки слоя α	$3,04 \cdot 10^{-2}$
Масса слоя m_{ϕ} , кг/м ³	$2,35 \cdot 10^{-1}$
Скорость фильтрации u , м/с	0,21
Вязкость воздуха μ , Па·с	$1,81 \cdot 10^{-5}$
Плотность частиц аэрозоля ρ_a , кг/м ³	$1,0 \cdot 10^3$
Экспериментально определенное значение сопротивление $\Delta p_{\text{эк}}$, Па	33,5

13.3. ФИЛЬТРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ

Для удаления взвешенных частиц из сточных вод используют периодические и непрерывные гидромеханические процессы процеживания, гравитационного и центробежного отстаивания, фильтрации под давлением и в поле центробежных сил.

Движущая сила процесса фильтрации — разность давлений Δp над и под фильтровальной перегородкой или центробежная сила, создающая давление жидкости на перегородку (центрифугирование).

В процессе фильтрации суспензий твердые частицы либо задерживаются на поверхности фильтровальной перегородки, образуя осадок, либо проникают в ее глубину, задерживаясь в порах. В соответствии с этим различают фильтрацию с образованием осадка и фильтрацию с закупоркой пор. Иногда их совмещают (применяя фильтрацию с образованием осадка и закупориванием пор).

Моделирование процесса фильтрации суспензий. Наиболее важные факторы, влияющие на процесс фильтрации суспензий: 1) перепад давления; 2) площадь фильтрации; 3) вязкость фильтрата; 4) сопротивление фильтрующего слоя; 5) сопротивление фильтрующей ткани и начального слоя осадка.

Движение жидкости через фильтрующий слой. В данных условиях движение жидкости через фильтрующий слой происходит при непрерывном увеличении его высоты. Таким образом, если давление фильтрации постоянное, то скорость потока будет постепенно уменьшаться и, наоборот, если скорость потока должна быть постоянной, то давление должно постепенно увеличиваться.

Вследствие того, что частицы, образующие при фильтрации осадок, обычно достаточно малы, а скорость движения фильтрата незначительна, мы имеем здесь почти всегда условия ламинарного течения. Поэтому для всех случаев процессов фильтрации действительна формула

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{\varepsilon^3}{5(1-\varepsilon)^2 s^2} \cdot \frac{\Delta p}{\mu l}, \quad (13.38)$$

где A — общая площадь поперечного сечения слоя твердых частиц; V — объем жидкости, протекающей за время τ ; Δp — перепад давления; l — толщина слоя; ε — порозность слоя; μ — динамическая вязкость жидкости; s — удельная поверхность слоя материала.

Фильтрующие осадки могут быть несжимаемыми и сжимаемыми. В случае несжимаемого осадка обусловливаемое им сопротивление движению фильтрата почти не зависит от перепада давления в слое, а также скорости образования его. С другой стороны, при сжимаемом осадке увеличение перепада давления или скорости потока способствует образованию более плотного осадка с большим сопротивлением. Рассмотрим несжимаемые осадки, для которых ε в (13.38) может быть принята постоянной.

Тогда величина $\frac{\varepsilon^3}{5(1-\varepsilon)^2 s^2}$ будет выражать свойства частиц, из которых состоит осадок, и, следовательно, последняя должна быть для данного материала постоянной. Таким образом, мы можем написать:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta p}{r\mu l}, \quad (13.39)$$

где

$$r = \frac{5(1-\varepsilon)^2 s^2}{\varepsilon^3}.$$

Формула (13.39) является основным уравнением фильтрации. Постоянная r дает удельное сопротивление и численно равна перепаду давления, необходимому для получения единичной скорости потока фильтрата, имеющего единичную вязкость, через слой осадка, объем которого составляет единичный куб. Размерность для r будет м^{-2} .

Зависимость между толщиной осадка и объемом фильтрата. Формула (13.39) содержит переменные l и V , и их взаимная связь может быть найдена следующим образом.

Количество твердого вещества в фильтрующем осадке

$$m = (1 - \varepsilon)Al\rho_{\text{т}},$$

где $\rho_{\text{т}}$ — плотность твердых частиц.

Количество жидкости, остающейся в осадке

$$m = \varepsilon Al\rho,$$

где ρ — плотность фильтрата.

Тогда, если J есть массовая доля твердой массы в начальной суспензии, то

$$\frac{j}{1-j} = \frac{(1-\varepsilon)Al\rho_{\text{т}}}{(V + \varepsilon Al)\rho} = \text{масса твердых частиц в фильтрующем осадке} /$$

$$/(\text{масса фильтрата} + \text{масса жидкости в осадке})$$

или

$$(1-j)(1-\varepsilon)Al\rho_{\text{т}} = jV\rho + A\varepsilon j l\rho.$$

Следовательно,

$$l = \frac{jV\rho}{A[(1-j)(1-\varepsilon)\rho_{\text{т}} - j\varepsilon\rho]}.$$

Обозначив объем осадка, образующегося при прохождении единичного объема фильтрата, через выражение

$$v = \frac{j\rho}{(1-j)(1-\varepsilon)\rho_{\text{т}} - j\varepsilon\rho},$$

получим

$$l = \frac{vV}{A}. \quad (13.40)$$

Подставляя в (13.39), найдем

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{A^2 \Delta p}{r\mu V v}. \quad (13.41)$$

Если сопротивление потоку к началу процесса равно нулю и объем V фильтрата проходит в период времени τ , то (13.41) может быть проинтегрировано при условии, что зависимость между p , V и τ известна. Рассмотрим следующие два важных случая.

1. Фильтрация проходит при постоянной скорости.

Имеем

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{V}{\tau} = \text{const.}$$

Следовательно,

$$\frac{V}{\tau} = \frac{A^2 \Delta p}{r_{\mu} V_0}$$

или

$$\frac{\tau}{V} = \frac{r_{\mu} V_0}{A^2 \Delta p} \cdot V,$$

откуда находим, что разность Δp прямо пропорциональна объему V .

2. Фильтрация проходит при постоянном давлении.

Интегрируя (13.41), получим

$$\frac{V^2}{2} = \frac{A^2 \Delta p \tau}{r_{\mu} V_0} \quad (13.42)$$

или

$$\frac{\tau}{V} = \frac{r_{\mu} V_0}{2 A^2 \Delta p} \cdot V. \quad (13.43)$$

Отсюда видно, что для фильтрации при постоянном давлении существует линейная зависимость между V^2 и τ или между $\frac{\tau}{V}$ и V .

В формулах (13.42) и (13.43) было принято, что фильтрация проводится при постоянном давлении за весь период процесса, т. е. $V = 0$ при $\tau = 0$. Однако в большинстве случаев перепад давления Δp в начале процесса постоянно увеличивается и давление приводится к его конечному значению только через некоторое время τ_1 , в течение которого проходит фильтрат в количестве V_1 . Тогда после интегрирования (13.41) получим

$$\frac{1}{2}(V^2 - V_1^2) = \frac{A^2 \Delta p}{r_{\mu} V_0} (\tau - \tau_1).$$

Таким образом,

$$(V - V_1)(V - V_1 + 2V_1) = \frac{2A^2 \Delta p}{r_{\mu} V_0} (\tau - \tau_1)$$

или

$$\frac{\tau - \tau_1}{V - V_1} = \frac{r_{\mu} V_0}{2 A^2 \Delta p} (V - V_1) + \frac{r_{\mu} V_1}{A^2 \Delta p}. \quad (13.44)$$

Нетрудно увидеть, что между V^2 и τ , а также между $\frac{\tau - \tau_1}{V - V_1}$ и $V - V_1$ устанавливается линейная зависимость. Здесь $\tau - \tau_1$ представляет время, в течение которого фильтрация протекает при постоянном давлении, и $V - V_1$ — соответствующий объем полученного фильтрата.

Фильтрация суспензии с учетом совместного влияния ткани и осадка. Гидравлическое сопротивление движению жидкости, оказываемое тканью, не может быть определено, так как последняя всегда содержит в себе частицы осадка. Совместное сопротивление ткани с включенными в нее твердыми частицами осадка значительно превышает сумму их отдельных сопротивлений.

Предположим, что фильтрующая ткань и начальные слои осадка по своему гидравлическому сопротивлению эквивалентны толщине L осадка, получающегося при дальнейшей стадии процесса. Тогда, обозначив через Δp разность давлений по общей высоте фильтрующего слоя, получим в соответствии с (13.39) и (13.40):

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta p}{r\mu(l+L)}$$

и

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{A\Delta p}{r\mu\left(\frac{V_0}{A} + L\right)} = \frac{A^2\Delta p}{r\mu\left(V + \frac{LA}{v}\right)}.$$

Это выражение мы можем проинтегрировать в пределах $\tau = 0, V = 0$ и $\tau = \tau_1, V = V_1$ при постоянной скорости фильтрации и в пределах $\tau = \tau_1, V = V_1$ при постоянном давлении фильтрации.

Для постоянной скорости фильтрации имеем

$$\frac{V_1}{\tau_1} = \frac{A^2\Delta p}{r\mu\left(V_1 + \frac{LA}{v}\right)}$$

или

$$\frac{\tau_1}{V_1} = \frac{r\mu v}{A^2\Delta p} \cdot V_1 + \frac{r\mu L}{A\Delta p},$$

или

$$V_1^2 + \frac{AL}{v} \cdot V_1 = \frac{A^2\Delta p}{r\mu v} \cdot \tau_1.$$

Для постоянного давления фильтрации найдем

$$\frac{1}{2}(V^2 - V_1^2) + \frac{LA}{v}(V - V_1) = \frac{A^2\Delta p}{r\mu v}(\tau - \tau_1)$$

или

$$(V - V_1 + 2V_1)(V - V_1) + \frac{2LA}{v}(V - V_1) = \frac{2A^2\Delta p}{r\mu v}(\tau - \tau_1),$$

или

$$\frac{\tau - \tau_1}{V - V_1} = \frac{r\mu v}{2A^2\Delta p}(V - V_1) + \frac{r\mu v V_1}{A^2\Delta p} + \frac{r\mu L}{A\Delta p}.$$

Мы, таким образом, получили линейную зависимость между $\frac{\tau - \tau_1}{V - V_1}$ и $V - V_1$, причем тангенс угла наклона пропорционален удельному гидравли-

ческому сопротивлению, как и в случае движения жидкости через слой осадка (формула (13.44)), с тем отличием, что здесь линия на графике не проходит через начало координат.

Точка пересечения прямой с осью ординат дает возможность определить эквивалентную толщину осадка за счет сопротивления фильтрующей ткани, хотя такого рода результаты не могут быть воспроизведены из-за того, что это сопротивление существенно зависит от начальных условий опыта.

Кинетика фильтрования суспензий. В теории и расчетной практике процесса фильтрования суспензий используют различные формы уравнений фильтрования.

1. На основании основного кинетического уравнения процесса фильтрования скорость w движения объема жидкости V , м^3 , через слой площадью S , м^2 , в единицу времени τ , с, прямо пропорциональна перепаду давления на фильтрующей перегородке Δp (движущей силе), Па ($\text{Н}/\text{м}^2$), и обратно пропорциональна сопротивлению фильтрования, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^3$, равному сумме сопротивления осадка $R_{\text{ос}}$ и сопротивления фильтрующей перегородки $R_{\text{пер}}$:

$$w = \frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta p}{R_{\text{ос}} + R_{\text{пер}}}. \quad (13.45)$$

Сопротивление осадка пропорционально его толщине (высоте) h :

$$R_{\text{ос}} = rh,$$

где r — удельное сопротивление осадка, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^4$.

Сопротивление осадка выражают через удельную производительность фильтра $q = V/S$, $\text{м}^3/\text{м}^2$, связанную с удельным объемом осадка x , $\text{м}^3/\text{м}^3$, приходящимся на 1 м^3 фильтрата, и толщиной осадка h выражением

$$q = h/x. \quad (13.46)$$

Тогда с учетом уравнения (13.46) найдем сопротивление осадка

$$R_{\text{ос}} = rxq.$$

Продолжительность фильтрования τ , с, определяется по формуле

$$\tau = \frac{rxq^2}{2\Delta p} + \frac{R_{\text{пер}}q}{\Delta p}. \quad (13.47)$$

Промывка осадка соответствует фильтрованию при постоянной высоте слоя осадка на фильтровальной перегородке, а скорость промывки $w_{\text{пр}}$ определяется аналогично скорости фильтрования (13.45):

$$w_{\text{пр}} = \frac{dq}{d\tau} = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{r_{\text{пр}}xq + R_{\text{пер}}},$$

где $\Delta p_{\text{пр}}$ — перепад давления при промывке; $r_{\text{пр}}$ — удельное сопротивление осадка при промывке.

Величина $r_{\text{пр}}$ определяется по формуле

$$r_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{пр}}}{\mu} r,$$

где μ и $\mu_{\text{пр}}$ — вязкость фильтрата и промывной жидкости; r — удельное сопротивление осадка при фильтрации.

2. Скорость фильтрования для несжимаемых осадков по основному уравнению фильтрования можно записать в виде

$$w = \frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta p}{\mu(R_{\text{ос}} + R_{\text{пер}})},$$

где μ — динамическая вязкость фильтрата, Па·с; $R_{\text{ос}}$ и $R_{\text{пер}}$ — сопротивление осадка и фильтровальной перегородки, м^{-1} .

Для сжимаемых осадков скорость фильтрования

$$w = \frac{\Delta p \left(1 - \frac{\Delta p}{G}\right)}{\sigma_{\text{ос}} \mu h + R_{\text{пер}} \left(1 - \frac{\Delta p}{G}\right)},$$

где G — модуль сжатия осадка, Па; $\frac{\Delta p}{G}$ — величина деформации осадка; $\sigma_{\text{ос}}$ — структурное сопротивление нормального осадка, т. е. осадка, полученного при давлении 1 м столба жидкости, $1/\text{м}^2$; $\sigma_{\text{ос}} \mu = r_{\text{ос}}$ — удельное сопротивление осадка, м^{-2} .

Гидравлическое сопротивление Δp , Па, при движении фильтрата через несжимаемые осадки

$$\Delta p = \frac{180 \mu w h_{\text{ос}} (1 - \varepsilon)^2}{\phi^2 d_{\text{э}}^2 \varepsilon^3},$$

где w — скорость фильтрата отнесенная к полному сечению, занятому осадком, $\text{м}/\text{с}$; $h_{\text{ос}}$ — высота слоя осадка, м ; ε — порозность осадка; ϕ — коэффициент формы частиц; $d_{\text{э}}$ — эквивалентный диаметр частиц, м .

3. При $\Delta p = \text{const}$ объем фильтрата V , м^3 , прошедшего через 1 м^2 фильтрующей поверхности за время τ , и продолжительность фильтрования τ связаны уравнением:

$$V^2 + 2VC = K\tau, \quad (13.48)$$

где C — константа фильтрования, характеризующая гидравлическое сопротивление фильтрующей перегородки, $\text{м}^3/\text{м}^2$; K — константа фильтрования, учитывающая режим процесса фильтрования и физико-химические свойства осадка и жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$; τ — продолжительность фильтрования, с .

Константы K и C определяются опытным путем.

Скорость фильтрования, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, в данный момент определяется по уравнению:

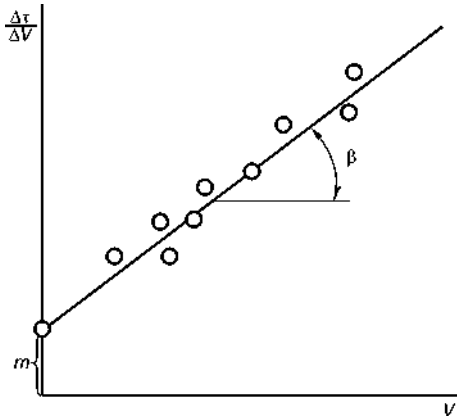
$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{2(V+C)}. \quad (13.49)$$

По уравнению (13.49) может быть рассчитана и скорость промывки осадка промывной жидкостью, если вязкость промывной жидкости равна вязкости фильтрата и если промывная жидкость проходит через фильтр тем же путем, что и фильтрат. При этих условиях скорость промывки равняется скорости фильтрования в конечный момент.

Видоизмененное уравнение (13.49)

$$\frac{d\tau}{dV} = \frac{2}{K}V + \frac{2C}{K},$$

выражающее прямолинейную зависимость между величинами $d\tau/dV$ и V , применяется для определения констант C и K по экспериментальным данным. Для этой цели откладывают по оси абсцисс измеренные значения V_1, V_2, \dots , а по оси ординат — соответствующие измеренные значения $\Delta\tau_1/\Delta V_1, \Delta\tau_2/\Delta V_2, \dots$. Проведя по экспериментальным точкам прямую (рис. 13.8), находят затем K и C из уравнений:



$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2}{K};$$

$$m = \frac{2C}{K}.$$

Константа фильтрования K , $\text{м}^2/\text{с}$, отнесенная к 1 м^2 фильтрующей поверхности, при $\Delta p = \text{const}$ связана с удельным сопротивлением осадка r уравнением:

$$K = \frac{2\Delta p}{\mu cr}, \quad (13.50)$$

где Δp — перепад давлений на фильтре, Па; μ — динамический коэффициент вязкости фильтрата, Па·с; r — удельное сопротивление осадка (в расчете на 1 кг содержащегося в нем твердого сухого вещества), $\text{м}/\text{кг}$; c — масса сухого твердого вещества, отлагающегося на фильтре при прохождении через фильтрующую поверхность 1 м^3 фильтрата, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Величина c , $\text{кг}/\text{м}^3$, может быть выражена через концентрацию фильтруемой суспензии x следующим образом:

$$c = \frac{\rho x}{1 - mx}, \quad (13.51)$$

где ρ — плотность фильтрата, $\text{кг}/\text{м}^3$; x — массовая концентрация твердой фазы в суспензии, $\text{кг}/\text{кг}$; m — масса влажного осадка в расчете на 1 кг содержащегося в нем сухого вещества, $\text{кг}/\text{кг}$.

При подстановке значения c в уравнение (13.50) получаем следующую формулу для константы K , $\text{м}^2/\text{с}$:

$$K = \frac{2\Delta p(1 - mx)}{\mu \rho x r}.$$

Если известна константа фильтрования K , то удельное сопротивление осадка r может быть найдено из уравнения (13.50), решенного относительно r ($\text{м}/\text{кг}$ сухого осадка):

$$r = \frac{2\Delta p(1 - mx)}{K \mu x \rho}. \quad (13.52)$$

Константа фильтрования C , $\text{м}^3/\text{м}^2$, характеризующая сопротивление фильтрующей перегородки и отнесенная к 1 м^2 поверхности фильтра, при $\Delta p = \text{const}$ определяется следующим выражением:

$$C = \frac{r_{\text{пер}}}{rc}$$

или в соответствии с уравнением (13.51):

$$C = \frac{r_{\text{пер}}(1 - mx)}{rx\rho},$$

где $r_{\text{пер}}$ — удельное сопротивление фильтрующей перегородки (на 1 м^2 поверхности), $\text{м}/\text{м}^2$; r — удельное сопротивление осадка, $\text{м}/\text{кг}$.

Следовательно, если значение константы фильтрования C , $\text{м}^3/\text{м}^2$, известно, то удельное сопротивление перегородки может быть вычислено по формуле

$$r_{\text{пер}} = \frac{Crx\rho}{1 - mx}. \quad (13.53)$$

Концентрация промывной воды в любой момент времени от начала основного (диффузионного) периода промывки может быть вычислена по уравнению:

$$C = C_1 e^{-\frac{Kw\tau}{\delta}}, \quad (13.54)$$

где C_1 — концентрация промывной воды в начале процесса; e — основание натуральных логарифмов ($e = 2,718$); K — коэффициент, учитывающий физико-химические свойства осадка и промывной воды, а также режим промывки (находится экспериментальным путем); w — удельная интенсивность промывки или скорость прохождения промывной воды, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; τ — продолжительность промывки, с; δ — толщина слоя осадка, м.

Во время основного периода промывки идет процесс диффузии растворимого вещества в промывную воду и удаления его с водой. Во время же начального периода промывки происходит лишь вытеснение фильтрата промывной водой из пор осадка.

Уравнение (13.54) после логарифмирования принимает вид:

$$\frac{\tau_2 - \tau_1}{\lg C_1 - \lg C_2} = \frac{2,3\delta}{Kw}, \quad (13.55)$$

где τ_1 и τ_2 — время начала и конца наблюдений в любой период процесса диффузионной промывки; C_1 и C_2 — соответствующие концентрации промывной воды.

Из уравнений (13.54) и (13.55) может быть найдена продолжительность промывки τ , т. е. время, необходимое для заданного изменения концентрации вымываемого вещества в осадке, а также величина коэффициента K .

Количество сухого вещества G , кг, в осадке, получаемом на фильтре, зависит от количества собранного фильтрата V , плотности фильтрата ρ , массовой доли твердой фазы в суспензии x , влажности осадка (выражаемой массовым отношением m) и может быть вычислено по формуле

$$G = Vc = V \frac{\rho x}{1 - mx}. \quad (13.56)$$

Концентрация твердой фазы в суспензии x в зависимости от плотности суспензии ρ_c выражается формулой

$$x = \frac{(\rho_c - \rho)\rho_{\text{ТВ}}}{(\rho_{\text{ТВ}} - \rho)\rho_c}. \quad (13.57)$$

Плотность суспензии:

$$\rho_c = \frac{\frac{n+1}{\frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}} + \frac{n}{\rho}}}{\rho + \rho_{\text{ТВ}}n} \rho_{\text{ТВ}}. \quad (13.58)$$

В формулах (13.56)–(13.58) x — массовая концентрация твердой фазы в суспензии, кг/кг; ρ_c — плотность суспензии, кг/м³; ρ — плотность жидкой фазы, кг/м³; $\rho_{\text{ТВ}}$ — плотность твердой фазы, кг/м³; n — масса жидкой фазы в суспензии на единицу массы твердой фазы (т:ж = 1:n).

По формуле (13.58) можно вычислить и плотность влажного осадка, рассматривая его как концентрированную суспензию.

Материальный баланс фильтрования суспензий. При отсутствии потерь веществ в процессе механического разделения сточных вод от примесей уравнения материального баланса имеют вид:

- по общему количеству веществ

$$G_{\text{см}} = G_{\text{осв}} + G_{\text{ос}}; \quad (13.59)$$

- по дисперсной фазе

$$G_{\text{см}} \cdot x_{\text{см}} = G_{\text{осв}} \cdot x_{\text{осв}} + G_{\text{ос}} \cdot x_{\text{ос}}, \quad (13.60)$$

где $G_{\text{см}}$, $G_{\text{осв}}$, $G_{\text{ос}}$ — масса исходной суспензии (сточной воды), осветленной воды и получаемого осадка примесей, кг; $x_{\text{см}}$, $x_{\text{осв}}$, $x_{\text{ос}}$ — содержание примесей в исходной суспензии, осветленной воде и осадке, масс. доли.

Совместное решение этих уравнений позволяет определить массовое количество осветленной воды и массу осадка, получаемых при заданном содержании примесей в осадке и осветленной воде:

$$G_{\text{осв}} = G_{\text{см}} \cdot \frac{x_{\text{ос}} - x_{\text{см}}}{x_{\text{ос}} - x_{\text{осв}}};$$

$$G_{\text{ос}} = G_{\text{см}} \cdot \frac{x_{\text{см}} - x_{\text{осв}}}{x_{\text{ос}} - x_{\text{осв}}}.$$

Содержание взвешенных частиц в осветленной воде и в осадке выбирается в зависимости от конкретных технологических условий процесса разделения.

Центробежное фильтрование суспензий. Процесс фильтрования существенно интенсифицируется в поле центробежных сил (рис. 13.9).

Интенсивность фильтрования в центробежном силовом поле по сравнению с гравитационным полем аналогично процессу осаждения характеризуется фактором разделения

$$K_{\text{ц}} = \frac{a_{\text{ц}}}{g}, \quad (13.61)$$

где $a_{\text{ц}} = \omega^2 r_2$ — максимальное центробежное ускорение на радиусе r_2 , м/с²; ω — угловая скорость вращения барабана центрифуги, рад/с; g — ускорение силы тяжести, м/с².

Выразим угловую скорость вращения ω через частоту вращения (число оборотов) n , об/мин, барабана:

$$\omega = \frac{\pi n}{30}.$$

Используя это выражение, подставим его в уравнение (13.61)

$$K_{\text{ц}} = \left(\frac{\pi n}{30} \right)^2 \frac{r_2}{g}.$$

Принимая приближенно $\pi^2 \approx 10$ и $g \approx 10$, окончательно получим для фактора разделения

$$K_{\text{ц}} = \frac{n^2 r_2}{900}. \quad (13.62)$$

Величина давления $p_{\text{ц}}$, Па, создаваемого центробежной силой $F_{\text{ц}}$ во вращающемся барабане центрифуги площадью фильтрующей поверхности $S_{\text{ф}}$:

$$p_{\text{ц}} = \frac{F_{\text{ц}}}{S_{\text{ф}}},$$

где центробежная сила, Н, равна

$$F_{\text{ц}} = m_{\text{с}} a_{\text{ц}}.$$

Здесь $m_{\text{с}} = \rho_{\text{с}} V_{\text{с}}$ — масса суспензии, загруженной в барабан центрифуги ($\rho_{\text{с}}$ — плотность суспензии, кг/м³; $V_{\text{с}} = 2\pi r_2 H (r_2 - r_1)$ — объем суспензии, м³; H — высота (длина) барабана центрифуги, м; r_1 и r_2 — внутренний и внешний радиусы кольцевого объема суспензии в барабане, м; $a_{\text{ц}} = \omega^2 r_{\text{ср}} = \omega^2 \cdot \frac{r_2 + r_1}{2}$ — центробежное ускорение, м/с².

Площадь фильтрующей поверхности, м², равна

$$S_{\text{ф}} = 2\pi r_2 H.$$

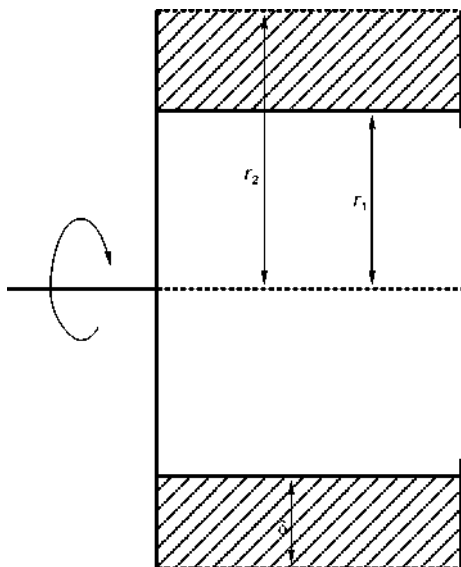


Рис. 13.9
К расчету давления
в барабане центрифуги

Используя полученные данные, получим:

$$p_{ц} = \frac{\rho_c 2\pi r_2 H (r_2 - r_1)}{2\pi r_2 H} \cdot \omega^2 \frac{r_2 + r_1}{2} = \frac{\rho_c \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)}{2}. \quad (13.63)$$

Высота подъема суспензии h , м, у стенок вращающегося вертикального барабана (глубина воронки)

$$h = \frac{\omega^2 r_2^2}{2g},$$

где r — радиус барабана, м.

Толщина кольцевого слоя суспензии δ , м, в барабане

$$\delta = r_2 - \sqrt{r_2^2 - \frac{m_c}{\pi \rho_c H}},$$

где m_c — масса суспензии, загруженной в барабан, кг; ρ_c — плотность суспензии, кг/м³; H — высота внутренней части барабана, м.

Одним из методов защиты окружающей среды является использование естественных процессов самоочищения окружающей среды, протекающих в атмосфере, гидросфере и литосфере. Эти процессы самоочищения окружающей среды связаны с круговоротом атмосферного воздуха и воды в природе, обновлением почвенного покрова литосферы и основываются на естественных физических, химических и биологических свойствах окружающей среды.

14.1. АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Эффективным путем ограничения загрязнения окружающей среды продолжает оставаться нормирование количества выбрасываемых веществ и контроль за такими выбросами.

Расчет токсичных выбросов в атмосферу при эксплуатации автомобилей. Основными токсичными компонентами отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) автотранспорта являются оксиды углерода, азота и углеводорода. Оценку уровня загрязнения воздушной среды отработавшими газами следует производить на основе расчета. Методика расчета включает поэтапное определение эмиссии (выбросов) отработавших газов и концентрации загрязнения воздуха этими газами на различном расстоянии от дороги, а затем сравнение полученных данных с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) данных веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов. При расчете выбросов учитываются различные типы автотранспортных средств и конкретные дорожные условия.

Параметры загрязнения рассчитывают в следующем порядке:

1. Мощность эмиссии (в миллиграммах на метр в секунду) загрязняющих веществ (ЗВ) отдельно для каждого компонента (окиси углерода, оксидов азота, углеводородов) на конкретном участке дороги:

$$q_i = 0,206m \left[\sum (G_{ик} N_{ик} K_{к}) + \sum (G_{ид} N_{ид} K_{д}) \right], \quad (14.1)$$

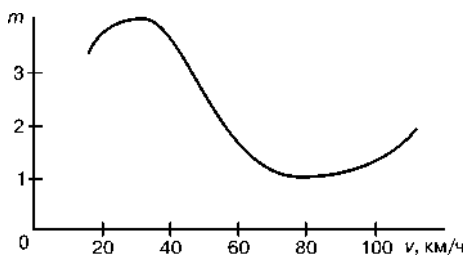


Рис. 14.1
Зависимость коэффициента m от средней скорости v транспортного потока

где m — коэффициент, учитывающий дорожные и транспортные условия, принимаемый по графику (рис. 14.1).

$G_{ик}$ и $G_{ид}$ — средний эксплуатационный расход топлива для данного типа карбюраторных и дизельных автомобилей соответственно, л/км (табл. 14.1).

В таблице 14.2 приведены группы автомобильного транспорта.

$N_{ик}$ и $N_{ид}$ — интенсивность движения каждого выделенного типа карбюраторных и дизельных автомобилей в час; K_k и K_d — коэффициенты, принимаемые для данного компонента загрязнения в зависимости от типа автомобиля (табл. 14.3).

Т а б л и ц а 14.1

Средний эксплуатационный расход топлива для групп автомобильного транспорта

Группа	1	2	3	4	5	6
G_i , л/км	0,11	0,16	0,33	0,34	0,37	0,28

Т а б л и ц а 14.2

Группы автомобильного транспорта

Автомобиль	Группа	Автомобиль	Группа
Легковой карбюраторный	1	Грузовой дизельный	4
Грузовой карбюраторный грузоподъемностью, т:		Автобус:	
до 6	2	карбюраторный	5
6 и более	3	дизельный	6

Т а б л и ц а 14.3

Значения коэффициентов K_k и K_d в зависимости от вида выброса

Выброс \ Коэффициент	Окись углерода	Углеводороды	Оксиды азота
K_k	0,6	0,12	0,06
K_d	0,14	0,037	0,015

2. Концентрации загрязнения атмосферного воздуха C_i токсичными компонентами отработавших газов на различном расстоянии от дороги l (используется модель Гауссова распределения примесей в атмосфере на небольших высотах):

$$C_i = \frac{2q_i}{\sin \varphi \sqrt{2\pi\sigma w_b}} + F_i, \quad (14.2)$$

где q_i — мощность эмиссии, мг·м/с; φ — угол, составляемый направлением ветра к трассе дороги, при $\varphi < 30^\circ$ можно принять $\sin \varphi = 0,5$; σ — стандартное отклонение рассеивания Гаусса в вертикальном направлении, м; w_v — скорость ветра, преобладающего в расчетный период, м/с; F_j — фоновая концентрация загрязнения воздуха, мг/м³.

Стандартное отклонение Гаусса в зависимости от расстояния до кромки проезжей части и состояния погоды устанавливается по таблице 14.4.

Таблица 14.4

Стандартное отклонение Гаусса в зависимости от расстояния до кромки проезжей части l и состояния погоды

$l, \text{ м}$	10	20	40	60	80	100	150	200	250
σ	$\frac{2}{1}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{8}{6}$	$\frac{10}{8}$	$\frac{13}{10}$	$\frac{19}{14}$	$\frac{24}{18}$	$\frac{30}{22}$

Примечание. В числителе — для солнечной погоды, в знаменателе — для дождливой.

Для токсичных составляющих отработавших газов тепловых двигателей в воздухе населенных мест регламентированы следующие среднесуточные значения ПДК:

Вещество	Оксид углерода	Углеводороды	Оксиды азота
Класс опасности	4	3	2
Среднесуточные ПДК, мг/м ³	3,0	1,5	0,04

Эти значения должны быть сопоставлены с полученными в расчете концентрациями каждого компонента ЗВ на различных расстояниях l в поперечном направлении и в зоне жилой застройки.

Инженерный анализ. Инженерные решения по результатам расчета, направленные на снижение концентрации токсичных компонентов отработавших газов в зоне влияния дороги, осуществляют на основе технико-экономического сравнения следующих вариантов защитных мероприятий:

- изменение параметров дороги, направленное на повышение средней скорости транспортного потока;
- ограничения движения отдельных типов автомобилей полностью или в отдельные интервалы времени;
- усиление контроля за движением автомобилей с неотрегулированными ДВС в целях минимизации токсичных выбросов;
- применение неэтилированного бензина и каталитического дожигания выхлопных газов карбюраторных ДВС;
- устройство защитных сооружений.

Главным критерием при таком сравнении служит степень снижения концентрации ЗВ в расчетных точках при минимально возможной площади отвода земель под защитные сооружения и наименьших приведенных затратах на обустройство 1 км дороги, достигнутое без снижения ее пропускной способности. Наиболее эффективными, с позиций экологии, и не требующими значительных капитальных вложений на реконструкцию дорожной сети,

Снижение концентрации загрязняющих веществ с помощью защитных сооружений

Мероприятие	Снижение концентрации, %
Один ряд деревьев с кустарником высотой до 1,5 м на полосе газона шириной 3...4 м	10
Два ряда деревьев без кустарника на газоне шириной 8...10 м	15
Два ряда деревьев с кустарником на газоне шириной 10...12 м	30
Три ряда деревьев с двумя рядами кустарника на полосе газона шириной 15...20 м	40
Четыре ряда деревьев с кустарником высотой 1,5 м на полосе газона шириной 25...30 м	50
Сплошные экраны, стены зданий высотой более 5 м от уровня проезжей части	70
Земляные насыпи, откосы при проложении дороги в выемке при разности отметок, м:	
2...3	50
3...5	60

являются варианты 1 и 5. Варианты 2 и 3 относятся к организационным мероприятиям, не требуют больших капитальных затрат, но дают значительно меньший экологический эффект. Реализация варианта 2 ведет к преднамеренному снижению интенсивности движения по сравнению с проектной. Внедрение варианта 4 по всей территории РФ будет возможно лишь после внедрения новых стандартов на автомобильные бензины. Поэтому защитные мероприятия необходимо применять в комплексе и с учетом местной специфики.

Уровень снижения концентрации ЗВ с помощью защитных сооружений характеризуют следующие данные, приведенные в таблице 14.5.

14.2. РАССЕЙВАНИЕ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

При любом способе очистки, применении различных аппаратов и нескольких ступеней очистки часть пыли и газов все же остается в воздухе, выбрасываемом в атмосферу. Поэтому необходимо использовать технические средства для осуществления процесса рассеивания, основанные на аэродинамических, гидродинамических, механических и теплофизических методах.

Предельно допустимый выброс (ПДВ) является техническим нормативом, устанавливаемым из условия, чтобы содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха от источника или их совокупности не превышало нормативов качества воздуха для населения, животного и растительного мира. Расчетные значения ПДВ следует считать верхним пределом.

Основным критерием качества атмосферного воздуха являются предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

Распространение примесей в атмосферном воздухе подчиняется законам диффузии. Для атмосферных примесей наиболее характерна конвективная диффузия путем турбулентных пульсаций.

Существо массообменных или диффузионных процессов заключается в переносе вещества путем диффузии из одной фазы в другую в сторону достижения равновесия.

Коэффициенты диффузии частиц размером менее 1 мкм могут быть сравнимы по порядку с коэффициентами диффузии молекул в жидких растворах. Коэффициент диффузии частиц D , м²/с, приближенно можно подсчитать по формуле:

$$D = \frac{RTC_K}{3N_A \pi \mu_c d},$$

где $R = 8,314$ — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; C_K — число Каннингема; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро; μ_c — вязкость сплошной среды, Па·с; d — средний диаметр частиц, м.

Число Каннингема вводится для учета проскальзывания частиц относительно молекул. Для частиц, взвешенных в воздухе при атмосферном давлении, его можно определить по упрощенному соотношению:

$$C_K = 1 + \frac{6,2 \cdot 10^{-7} T}{d}.$$

Характер движения частиц, размеры которых превосходят длину свободного пробега молекул, в основном определяются силами, формирующими поток аэрозоля (инерционными, гравитационными, электрическими и т. д.) и сопротивлением среды.

Диапазоны размеров, в которых реализуются различные режимы движения частиц, устанавливают по критерию Кнудсена (Kn):

$$Kn = 2l_{\text{мг}}/d,$$

где $l_{\text{мг}}$ — средняя длина пробега молекул газа при заданных параметрах состояния; d — диаметр частицы.

Если $Kn > 0,1$ при размерах взвешенных частиц менее 10^{-6} м, аэрозоль может рассматриваться как дискретная среда, взвешенные частицы которой передвигаются в пространстве между молекулами газа-носителя, т. е. совершать броуновское движение.

При размерах частиц более 10^{-6} м поправкой Каннингема пренебрегают и среду рассматривают как сплошную, а режим движения частиц вместе со сплошной средой называют *гидродинамическим*, или *стоксовским*. В качестве характеристики движения одиночной частицы в сплошном газовом потоке принимают для нее критерий Рейнольдса Re_q , который подсчитывают по соотношению:

$$Re_q = \frac{d\varphi(w_q - u)\rho_c}{\mu_c},$$

где φ — объемная доля газа в потоке; w_q и u — скорости частицы и газаносителя; ρ_c и μ_c — плотность и вязкость среды.

Обычно число Re_q для твердых взвешенных частиц в пылегазовых выбросах имеет величину порядка $10^{-4} \dots 10^2$.

Концентрация распределяемого вещества в элементарном объеме фазы в граничном диффузионном слое меняется как за счет молекулярной диффузии, так и за счет механического переноса этого элемента в зоны с различной концентрацией.

Значения коэффициентов турбулентной диффузии зависят от высоты z , шероховатости подстилающей поверхности, а также от критерия Ричардсона, характеризующего отношение сил плавучести и инерции в атмосфере

$$Ri = \frac{gl}{u^2} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho},$$

где β — термический коэффициент объемного расширения, K^{-1} ; l — размер объекта, например, толщина облака или слоя атмосферы, м; $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ — разность плотностей воздуха на высоте z и у поверхности земли, $кг/м^3$.

Одной из важнейших характеристик атмосферы является ее устойчивость, т. е. способность препятствовать вертикальным перемещениям воздуха и сдерживать турбулентное перемешивание. Это непосредственно связано со степенью рассеивания загрязнителей.

При подъеме воздушных масс вследствие уменьшения давления объем воздуха увеличивается, а температура снижается. И наоборот, опускающийся воздух в объеме уменьшается, а температура растет.

На рассеивание загрязнений в атмосфере влияют средняя скорость ветра и атмосферная турбулентность.

Источники выбросов в атмосферу бывают точечные (труба, автомобиль и т. п.), линейные (газопроводы) и поверхностные.

Большинство удаляемых из помещений и технологического оборудования вредных веществ выбрасывается в атмосферу через специально сооруженные газоходы, воздухопроводы и трубы. Такие выбросы называются организованными.

Большое значение для оценки последствий попадания в атмосферу загрязняющих веществ имеет высота H_0 устья источника выброса.

На рисунке 14.2 показана схема распространения загрязненной струи, истекающей из трубы при наличии сносящего ветрового потока. Действие последнего приводит к искривлению струи.

Превышение горизонтальной оси факела над устьем трубы ΔH зависит от условий истечения газозвушной смеси и скорости ветра u :

$$\Delta H = \frac{0,75w_0D_{\text{тр}}}{u} \left(2,5 + \frac{1,65gD_{\text{тр}}\Delta T}{u^2T_{\text{ат}}} \right).$$

Здесь w_0 — скорость истечения газов, м/с; $D_{\text{тр}}$ — диаметр устья трубы, м; u — скорость ветра на высоте флюгера, м/с; g — ускорение силы тяжести, $м^2/с$; $\Delta T = (T_0 - T_{\text{ат}})$ — перегрев газов (разность температур газов на выходе из трубы T_0 и атмосферного воздуха $T_{\text{ат}}$ летом), К.

Факел, расширяясь, достигает земли (точка А), в некоторой точке $M(x_m)$ приземная концентрация достигает максимума C_m , стремясь затем к нулю на удалении (кривая 1).

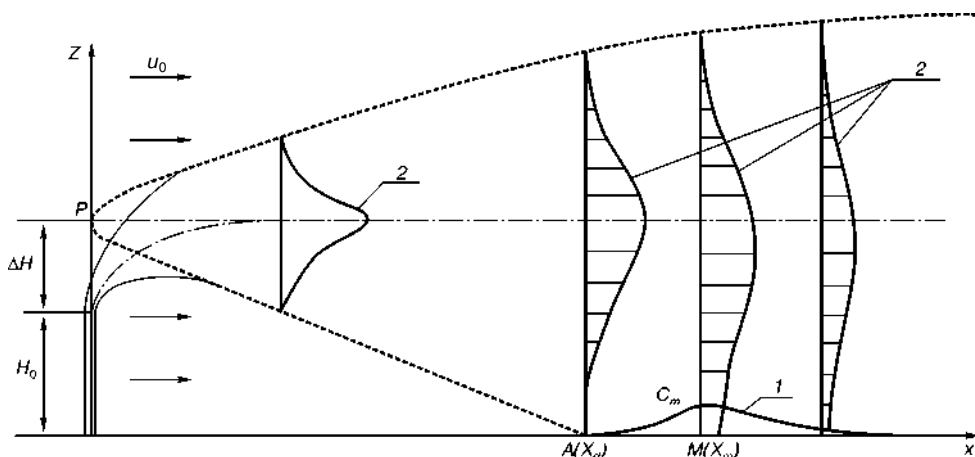


Рис. 14.2
Схема газовойоздушного факела в сносящем потоке:

1 — кривая распределения концентрации загрязнителя в приземном слое; 2 — профили концентраций загрязнителя в сечениях факела.

В результате рассеивания выбросов концентрация вредных веществ, попавших в атмосферу, уменьшается по мере удаления от источника выброса. Процесс рассеивания зависит: от объема выбросов и концентрации вредных веществ в них; от количества, высоты и диаметра устья источника выброса; от метеорологических условий в зоне выброса.

Условия истечения газовойоздушной смеси и степень загрязнения атмосферного воздуха промышленными выбросами определяется по наибольшему значению концентрации вредных веществ C_{\max} , мг/м³ в приземном слое воздуха. Максимальная концентрация каждого вредного вещества в приземном слое не должна превышать величины максимально разовой ПДК:

$$C_{\max} \leq \text{ПДК}.$$

Значения ПДК некоторых веществ приведены в таблице 14.6.

Таблица 14.6

Извлечение из списка ПДК загрязняющих веществ
в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м³

Вещество	Максимальная разовая	Среднесуточная	Вещество	Максимальная разовая	Среднесуточная
Сернистый ангидрид	0,5	0,05	Хлор	0,10	0,03
Сажа	0,15	0,05	Серная кислота	0,3	0,1
Пыль	3,0	3,0	Свинец	—	0,0003
Окислы азота	0,085	0,085	Мышьяк	0,003	0,003
Окись углерода	3,0	1,0	Фтористый водород	0,02	0,005
Сероводород	0,008	0,008	Окись меди	—	0,002
Хром шестивалентный	0,0015	0,0015	Ацетон	0,35	0,35
Фенол	0,01	0,01			

Значение C_m сложным образом зависит от скорости ветра. При увеличении скорости ветра уменьшается ΔH , т. е. факел прижимается к земле, что способствует возрастанию концентраций на ее поверхности. С другой стороны, увеличение скорости ветра усиливает процесс рассеивания факела в вертикальном направлении, что приводит к уменьшению концентраций.

Максимальная концентрация прямо пропорциональна производительности источника и обратно пропорциональна квадрату его высоты над землей.

Фоновая концентрация C_{ϕ} , мг/м³, является характеристикой существующего загрязнения атмосферного воздуха на промышленных площадках и в населенных пунктах и представляет собой суммарное загрязнение атмосферы, обусловленное всеми источниками, в том числе и неорганизованными.

Сумма расчетной и фоновой концентраций для каждого вредного химического вещества в атмосфере не должна превышать установленных для него или рассчитанных значений ПДК.

Суммарная концентрация каждого вредного вещества не должна превышать максимальную разовую ПДК, мг/м³, данного вредного вещества в атмосферном воздухе, т. е.

$$C_{\Sigma} = (C_m + C_{\phi}) \leq \text{ПДК}.$$

При совместном присутствии в атмосферном воздухе нескольких вредных веществ, обладающих суммацией вредного действия (например, SO₂, NO₂, HF, H₂SO₄, фенол) критерием качества воздуха служит соотношение:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_{mi} + C_{\phi i}}{\text{ПДК}_i} \leq 1,$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ — число примесей, обладающих суммирующим действием.

С целью предупреждения загрязнения окружающей среды устанавливаются нормативы предельно допустимых выбросов (ПДВ) вредных веществ в атмосферу.

Нормативы ПДВ устанавливаются для каждого источника загрязнения атмосферы при условии, что выбросы вредных веществ от данного источника и от совокупности источников данного предприятия, а также других источников города с учетом условий рассеивания вредных веществ в атмосфере не создадут приземную концентрацию веществ, превышающую их ПДК.

При установлении нормативов ПДВ необходимо учитывать также значения фоновых концентраций C_{ϕ} вредных веществ в воздухе.

Расчет степени загрязнения атмосферы вредными выбросами проводится в соответствии с нормативным документом РД 52.04.212-86 «Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий» (ОНД-86).

Расчет загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха для нагретых источников. При расчете рассеивания нагретых выбросов из одиночного (точечного) источника при неблагоприятных метеорологических условиях значение C_m , мг/м³, определяют по формуле

$$C_m = \frac{AMFmn\eta}{H^2\sqrt[3]{V\Delta T}}, \quad (14.3)$$

где A — коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы; M — масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени, г/с; F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе; m и n — коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из устья источника выброса; H — высота источника выброса, м, над уровнем земли (для наземных источников при расчетах принимается $H = 2$ м); η — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности, в случае ровной или слабопересеченной местности с перепадом высот, не превышающим 50 м на 1 км, $\eta = 1$; ΔT — разность между температурой выбрасываемой газовой смеси T_r и температурой окружающего атмосферного воздуха T_v , °C; V — расход газовой смеси, м³/с.

Расчет загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха для холодных источников. Для холодных выбросов, когда $\Delta T \approx 0$ и используется формула

$$C_m = \frac{AMFmn\eta}{H^{4/3}} \cdot K,$$

где

$$K = \frac{D_{гр}}{8V} = \frac{1}{7,1\sqrt{w_0V}}.$$

Расстояние x_m , м, от источника выбросов, на котором приземная концентрация C , мг/м³, при неблагоприятных метеорологических условиях достигает максимального значения C_m , определяется по формуле

$$x_m = \frac{5-F}{4} \cdot Hd, \quad (14.4)$$

где d — безразмерный коэффициент.

Определение мощности выброса и высоты источника. Решение обратных задач по определению мощности выброса M и высоты H , соответствующих заданному уровню максимальной приземной концентрации C_{\max} при прочих фиксированных параметрах выброса, находится следующим образом.

Мощность выброса M , г/с, соответствующая заданному значению максимальной концентрации C_m , мг/м³, определяется по формуле

$$M = \frac{C_m H^2}{AFmn\eta} \sqrt[3]{V\Delta T}. \quad (14.5)$$

В случае холодных выбросов ($\Delta T \approx 0$)

$$M = \frac{C_m H^{4/3}}{AFn\eta} \cdot \frac{8V}{D_{гр}}.$$

Необходимую высоту труб источника выброса рассчитывают из условия рассеяния вредных веществ в атмосфере. Последнее зависит от ряда факто-

ров: метеорологических условий атмосферы, скорости движения воздушных масс, температуры выбрасываемых газов и др.

Высота источника H , соответствующая заданному значению C_m , в случае $\Delta T \approx 0$ определяется по формуле

$$H = \left(\frac{AMFD_{\text{тр}}\eta}{8VC_m} \right)^{3/4}.$$

Учет фоновой загрязненности атмосферы. При наличии фоновой загрязненности атмосферы в соотношениях (14.3) вместо C следует принимать $C + C_\phi$, где C_ϕ — фоновая концентрация вредного вещества.

В этом случае должно выполняться условие:

$$\sum_{i=1}^N C_{mi} + C_\phi < \text{ПДК}.$$

Минимальная высота одиночного источника выброса (трубы) H (м), если установлены значения M (г/с), w_0 (м/с), V_1 (м³/с), D (м), в случае $\Delta T \approx 0$ определяется по формуле:

$$H = \left[\frac{AMFD_{\text{тр}}\eta}{8V(\text{ПДК} - C_\phi)} \right]^{3/4}.$$

Оценка величин ПДВ. Предельно допустимый выброс (ПДВ) вредных веществ в атмосферу устанавливается для каждого источника загрязнения атмосферы таким образом, что выбросы вредных веществ от данного источника и от совокупности источников города или другого населенного пункта с учетом перспективы развития промышленных предприятий и рассеивания вредных веществ в атмосфере не создают приземную концентрацию, превышающую их ПДК для населения, растительного и животного мира (ГОСТ 17.2.3.02-78).

Наряду с ПДВ для одиночных источников устанавливаются ПДВ для предприятия в целом. При постоянстве выбросов они находятся как сумма ПДВ от одиночных источников и групп мелких источников.

ПДВ определяется для каждого вещества отдельно, в том числе и в случаях учета суммации вредного действия нескольких веществ.

При установлении ПДВ учитываются фоновые концентрации C_ϕ .

Значения ПДВ, г/с, для одиночного источника в случаях $C_\phi < \text{ПДК}$ определяется по формуле:

$$\text{ПДВ} = \frac{(\text{ПДК} - C_\phi)H^2}{AFmn\eta} \sqrt[3]{V\Delta T}.$$

В случае холодных выбросов ($\Delta T \approx 0$) ПДВ определяется по формуле:

$$\text{ПДВ} = \frac{(\text{ПДК} - C_\phi)H^{4/3}}{AFn\eta} \cdot \frac{8V}{D_{\text{тр}}}. \quad (14.6)$$

Установление размеров санитарно-защитной зоны. Ширина санитарно-защитной зоны (СЗЗ) — расстояние от границы промышленной площадки до внешней границы.

СЗЗ устанавливается в соответствии с классом вредности предприятия по СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов».

Если на нормируемой границе СЗЗ концентрация вредных веществ $C_{\text{общ}} < \text{ПДК}_{\text{м.р}}$, то ширина СЗЗ принимается в соответствии с нормативами. В тех случаях, когда $C_{\text{общ}} > \text{ПДК}_{\text{м.р}}$, то положение внешней границы СЗЗ устанавливается в соответствии с расчетами.

Размеры санитарно-защитной зоны l_0 , м, установленные в СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03, должны проверяться расчетом загрязнения атмосферы в соответствии с требованиями ОНД-86 с учетом перспективы развития предприятия и фактического загрязнения атмосферного воздуха.

Полученные по расчету размеры СЗЗ должны уточняться отдельно для различных направлений ветра в зависимости от результатов расчета загрязнения атмосферы и среднегодовой розы ветров района расположения предприятия по формуле

$$l = L_0 \frac{P}{P_0},$$

где l — расчетный размер СЗЗ, м; L_0 — расчетный размер участка местности в данном направлении, где концентрация вредных веществ (с учетом фоновой концентрации от других источников) превышает ПДК, м; P — среднегодовая повторяемость направления ветров рассматриваемого румба, %; P_0 — повторяемость направлений ветров одного румба при круговой розе ветров,

%. Например, при восьмирумбовой розе ветров $P_0 = \frac{100}{8} = 12,5\%$. Значения l и L_0 отсчитываются от границы источников.

14.3. СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД И РАСЧЕТ НЕОБХОДИМОЙ СТЕПЕНИ ИХ ОЧИСТКИ

Виды сточных вод и состав загрязнений. Сточные воды подразделяют на бытовые, производственные и атмосферные (дождевые).

Загрязнения, содержащиеся в сточных водах, бывают минерального, органического и бактериального происхождения и могут находиться в растворенном, коллоидном и нерастворенном состояниях. Степень загрязненности сточных вод определяют по ряду показателей санитарно-химического анализа.

Для оценки работы сооружений механической очистки основными показателями являются БПК, ХПК, перманганатная окисляемость, содержание биогенных элементов, реакция среды, температура.

Известно, что для одних и тех же сточных вод ХПК всегда больше БПК. При этом, если отношение БПК/ХПК $> 0,5$, сточные воды следует направлять на сооружения биологической очистки. В противном случае их подвергают физико-химической обработке.

Для нормального хода процесса биологической очистки необходимо присутствие в водах биогенных элементов — азота и фосфора. По СНиП 2.04.03-85 содержание азота и фосфора должно удовлетворять соотноше-

нию БПК:N:P = 100:5:1. Для контроля за ходом процесса очистки в случае необходимости определяют содержание в воде токсичных веществ, которые не должны превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). К таким веществам относят ртуть, свинец, кадмий, цианиды, ПАВ и др.

Чтобы предотвратить нарушение кислородного режима в водоеме в результате сброса очищенных сточных вод, определяют содержание растворенного кислорода в воде водоема, которое регламентируется «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами».

Количество загрязнений, находящихся в бытовых сточных водах, по отдельным ингредиентам определяют по СНиП 2.04.03-85. Зная норму водоотведения q , л/сут, и количество загрязнений a , мг, приходящихся на 1 чел./сут, можно вычислить содержание их в единице объема сточных вод, т. е. их концентрацию в мг/л:

$$C = a \cdot 100 / q. \quad (14.7)$$

В современных городах сточные воды промышленных предприятий поступают в городскую канализационную сеть, поэтому в городах воды обычно смешанные — смесь бытовых и производственных. Концентрацию загрязнений, содержащихся в городских сточных водах, поступающих на очистные сооружения, определяют по уравнению

$$C_{\text{см}} = \frac{C_{\text{быт}} q_{\text{быт}} + \sum_1^i C_{\text{пр}} q_{\text{пр}}}{q_{\text{быт}} + \sum_1^i q_{\text{пр}}}, \quad (14.8)$$

где $C_{\text{быт}}$, $q_{\text{быт}}$ — концентрация загрязнений и расход бытовых сточных вод, г/м³; $C_{\text{пр}}$, $q_{\text{пр}}$ — концентрация загрязнений и расход производственных сточных вод отдельных предприятий, г/м³.

Расчет необходимой степени очистки сточных вод. Водоемы обладают самоочищающей способностью, что следует учитывать при проектировании очистных сооружений и определении необходимой степени очистки.

Необходимую степень очистки сточных вод, спускаемых в водоем, находят по следующим показателям: количество взвешенных веществ, потребление растворенного кислорода, допускаемая ВПК смеси речных и сточных вод, изменение активной реакции воды, а также предельно допустимые концентрации токсических примесей других вредных веществ.

В «Правилах охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» различают две категории водоемов: водоемы питьевого и культурно-бытового водопользования и водоемы, используемые в рыбохозяйственных целях.

Водоемы питьевого и культурно-бытового водопользования делятся на два вида: первый — участки водоемов, используемые в качестве источника для централизованного и нецентрализованного питьевого водоснабжения, также водоснабжения предприятий пищевой промышленности; второй — участки водоемов, используемые для купания, спорта и отдыха населения, а также водоемы, находящиеся в пределах населенных пунктов. К какому виду

водопользования относится данный участок водоема, определяют органы Государственного санитарного надзора.

Водоемы для рыбохозяйственных целей также разделяются на два вида: первый — водоемы, используемые для воспроизводства и сохранения ценных пород рыб; второй — водоемы, используемые для других рыбохозяйственных целей. Вид рыбохозяйственного использования водоема определяется органами рыбоохраны.

Расчет необходимой степени очистки сточных вод по взвешенным веществам. Предельно допустимое содержание взвешенных веществ m , г/м³, в спускаемых в водоем сточных водах определяют по формуле

$$m = p \left(\frac{\gamma Q}{q} + 1 \right) + b, \quad (14.9)$$

где p — допустимое санитарными нормами увеличение содержания взвешенных веществ в водоеме после спуска сточных вод, г/м³; γ — коэффициент смешения; Q — наименьший среднемесячный расход воды в водоеме 95%-ной обеспеченности, м³/с; q — расход сточных вод, м³/с; b — содержание взвешенных веществ в водоеме до спуска в него сточных вод, г/м³.

Необходимая степень очистки по взвешенным веществам, %:

$$\eta = \frac{C - m}{C} \cdot 100, \quad (14.10)$$

где C — содержание взвешенных веществ до очистки, мг/л.

Расчет необходимой степени очистки сточных вод по растворенному в воде водоема кислороду. В соответствии с правилами спуска сточных вод, в воде водоема после смешения ее со сточной водой содержание растворенного кислорода должно быть не ниже 4 мг/л, а для рыбохозяйственных водоемов 1-го вида — 6 мг/л. Исходя из этого можно определить допустимую для данного водоема максимальную БПК спускаемых сточных вод.

Допустимая БПК_{полн} сточных вод, сбрасываемых в водоем, исходя из условий минимального содержания растворенного кислорода, выражается уравнением

$$L_{ст} = \frac{\gamma Q}{kq} (O_p - kL_p - O_{п.д}) - \frac{O_{п.д}}{k}, \quad (14.11)$$

где $L_{ст}$ и L_p — полное биохимическое потребление кислорода соответственно сточными водами и речной водой, г/м³; Q — расход воды в реке, м³/сут; q — расход сточных вод, м³/с; O_p — содержание растворенного кислорода в речной воде до места спуска сточных вод, г/м³; $O_{п.д}$ — минимальное содержание кислорода в воде, принимаемое равным 4 или 6 г/м³; k — коэффициент для перерасчета БПК_{полн} в БПК₂.

Расчет по другому методу учитывает среднюю скорость движения воды в водоеме, температуру воды, константы скорости потребления кислорода и скорости поверхностной реаэрации. Этот расчет более полный и точный, но требует проведения натуральных изысканий на участке реки, для которого выполняется расчет.

Расчет необходимой степени очистки сточных вод по БПК_{полн} учитывает самоочищение сточных вод в водоеме за счет биохимических процессов, а также разбавление сточных вод водами водоема. Допустимую БПК_{полн} сточной жидкости при выпуске ее в водоем определяют по формуле

$$L_{\text{ст}} = \frac{\gamma Q}{q \cdot 10^{-k_{\text{ст}} \tau}} (L_{\text{п.д}} - L_{\text{р}} \cdot 10^{-k_{\text{р}} \tau}) + \frac{L_{\text{п.д}}}{10^{-k_{\text{ст}} \tau}}, \quad (14.12)$$

где $k_{\text{ст}}$ и $k_{\text{р}}$ — константы скорости потребления кислорода сточной и речной водой; $L_{\text{п.д}}$ — предельно допустимая БПК_{полн} смеси речной и сточной воды в расчетном створе; для водоемов питьевого и культурно-бытового водопользования 1-й и 2-й категории эта величина принимается соответственно равной 3 и 6 мг/л; $L_{\text{р}}$ — БПК_{полн} речной воды до места выпуска сточных вод, мг/л; τ — продолжительность перемещения воды от места выпуска сточных вод до расчетного створа, равная отношению расстояния по фарватеру от места выпуска вод до расчетного створа $l_{\text{ср}}$ к средней скорости течения воды в реке на данном участке $v_{\text{ср}}$, сут.

Константа $k_{\text{р}}$ имеет различные значения в зависимости от температуры воды:

$t, ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30
$k_{\text{р}}$	0,04	0,05	0,063	0,08	0,1	0,126	0,158

Необходимую степень очистки η , %, определяют по выражению

$$\eta = \frac{L_a - L_{\text{ст}}}{L_a} \cdot 100,$$

где L_a — БПК_{полн} сточных вод, поступающих на очистку.

Расчет допустимой температуры сточных вод перед сбросом в водоем.

Расчет на повышение температуры воды в источнике в месте сброса сточных вод производят исходя из условий, что температура воды летом (максимальная температура) не должна повышаться в месте выпуска сточных вод более чем на 3°. Температура сбрасываемых вод $t_{\text{ст}}$ должна удовлетворять условию

$$t_{\text{ст}} \leq \left(\frac{\gamma Q}{q} + 1 \right) t_{\text{доп}} + t_{\text{max}}, \quad (14.13)$$

где $t_{\text{доп}}$ — допустимое повышение (не более чем на 3°C) температуры воды водоема до места выпуска сточных вод; t_{max} — максимальная температура воды водоема до места выпуска сточных вод в летнее время.

Полученную по расчетам $t_{\text{ст}}$ сопоставляют с температурой исходных стоков $t_{\text{исх}}$ и при необходимости намечают мероприятия по их охлаждению.

Определение необходимой степени очистки воды по изменению активной реакции воды. При сбросе в водоемы сточных вод, содержащих растворенные кислоты или щелочи, наблюдается изменение щелочности и активной реакции воды водоема. Кислоты, взаимодействуя с бикарбонатами кальция, снижают щелочность воды и повышают содержание свободной углекислоты. При поступлении в водоем щелочных стоков последние нейтрализуются свободной углекислотой и бикарбонатами.

Связь между концентрацией водородных ионов pH , бикарбонатной угольной кислоты HCO_3^- и свободной угольной кислоты CO_2 выражается в виде следующих зависимостей:

- при сбросе кислых стоков

$$pH_{\phi} = pK_1 + \lg \frac{n_p A [HCO_3^-] - n_{\phi} B}{n_p ACO_2 / 44 + n_{\phi} B} \geq 6,5,$$

где pH_{ϕ} — активная реакция воды в расчетном створе при фактическом режиме; pK_1 — отрицательный логарифм первой константы диссоциации угольной кислоты; n_p , n_{ϕ} — расчетная и фактическая кратность разбавления; $A = 1 + 10^{pH_{\phi} - pK_1}$; $B = [HCO_3^-] - (CO_2 / 44) \cdot 10^{pH_{\phi} - pK_1}$; $[HCO_3^-]$ — концентрация бикарбонатов, мг-экв/л; CO_2 — концентрация свободной угольной кислоты, мг/л;

- при сбросе щелочных вод

$$pH_{\phi} = pK_1 + \lg \frac{n_p A [HCO_3^-] - 0,273 n_{\phi} B}{n_p ACO_2 / 44 - n_{\phi} B} \leq 8,5,$$

где $A = 0,273$ (параметр B определяется так же, как и при сбросе кислых сточных вод).

Таким образом, при сбросе щелочных и кислых стоков необходимо, чтобы pH природной воды не выходила за пределы 6,5...8,5 (для водоемов питьевого и культурно-бытового водопользования).

Для определения максимального содержания кислоты C_k или щелочи $C_{щ}$, допустимого при спуске вод в водоем, необходимы данные о pH и щелочности природной воды. Для обеспечения точности вычисления содержаний C_k и $C_{щ}$ разработан графический метод расчета по номограммам (рис. 14.3), где сплошные кривые используются при нахождении C_k , а штриховые — при определении $C_{щ}$. Количество кислот и щелочей, нейтрализуемых 1 л воды водоема, рассчитывается в мл 1 н. раствора.

Допустимое количество кислоты или щелочи в сточных водах в мг-экв/л из условия разбавления их водой источника в n раз определяется по формулам

$$C_{\text{доп.к}} = (n - 1)C_k; \quad C_{\text{доп.щ}} = (n - 1)C_{щ}.$$

Расчет необходимой степени очистки сточных вод по содержанию вредных веществ. Вредные и ядовитые вещества, входящие в показатели качества сточной воды, разнообразны по своему составу. Они нормируются по принципу лимитирующего показателя вредности (ЛПВ), под которым понимается наиболее вероятное неблагоприятное воздействие каждого вещества. По

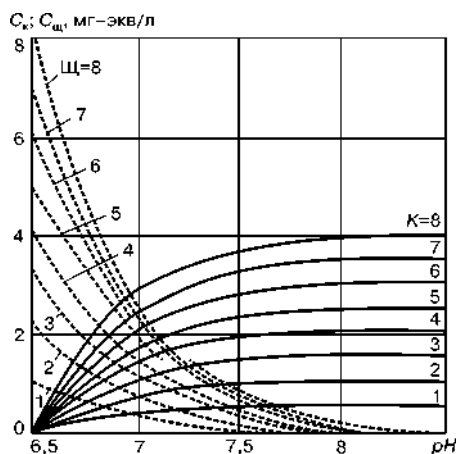


Рис. 14.3
Номограмма для расчета допустимого спуска в водоем кислых и щелочных вод

ЛПВ все вещества в водоемах питьевого и культурно-бытового пользования разделены на три группы, содержащие санитарно-токсикологический ЛПВ, общесанитарный ЛПВ и органолептический ЛПВ.

Санитарное состояние водоема при сбросе в него со сточными водами вредных и ядовитых веществ считается удовлетворительным, если соблюдаются два основных условия: предельно допустимая концентрация каждого вещества, входящего в определенный лимитирующий показатель вредности, уменьшена во столько раз, сколько единиц вредных веществ присутствует в сточных водах и водоеме; сумма концентраций всех веществ, выраженных в процентах от соответствующих предельно допустимых концентраций для каждого вещества в отдельности, не превышает 100% :

$$\sum_1 \frac{C_{\text{ст}}^i}{C_{\text{доп}}^i} \leq 1, \quad (14.14)$$

где $C_{\text{ст}}^i$ — концентрация i -го вредного вещества в расчетном створе; $C_{\text{доп}}^i$ — предельно допустимая концентрация (ПДК) соответствующего вещества в воде водоема; i — число вредных веществ с одинаковым ЛПВ.

Из выражения (14.14) следует, что каждое вещество (в условиях одновременного присутствия с другими вредными веществами из одной группы ЛПВ) в расчетном створе водопользования должно иметь концентрацию

$$C_{\text{ст}} \leq C_{\text{доп}}^i \left(1 - \sum_1^i \frac{C_{\text{ст}}^i}{C_{\text{доп}}^i} \right), \quad (14.15)$$

где $C_{\text{доп}}^i$ — предельно допускаемая концентрация расчетного вещества.

Концентрация каждого из растворенных вредных веществ C_0 в очищенных сточных водах может быть определена из выражения

$$C_0 \leq n(C_{\text{ст}}^i - C_{\text{в}}^i) + C_{\text{в}}^i,$$

где $C_{\text{ст}}^i$ — максимальная допускаемая концентрация расчетного вещества, вычисляемая по формуле (14.15) с учетом максимальной концентрации и ПДК всех компонентов, относящихся к одной группе ЛПВ; $C_{\text{в}}^i$ — концентрация определенного вещества в воде водоема до сброса стоков.

При очистке сточных вод различные вредные вещества определенной группы ЛПВ очищаются неодинаково. Для расчета степени очистки по вредным веществам в первую очередь должна определяться степень очистки того вещества, которое наиболее трудно извлекается. Степень очистки, %, этого вещества в процентах можно установить по формуле

$$\eta = \left(1 - \frac{1 - \frac{n-1}{n} \sum_1^i \frac{C_{\text{в}}^i}{C_{\text{доп}}^i}}{\frac{1}{n} \sum_1^i \frac{C_{\text{ст}}^i}{C_{\text{доп}}^i}} \right) 100.$$

Поскольку остальные вещества данной группы ЛПВ имеют более высокий эффект очистки, то выражение (14.7) будет всегда выполняться.

14.4. СМЕШЕНИЕ И РАЗБАВЛЕНИЕ СТОКОВ ПРИ СПУСКЕ В ВОДОЕМЫ

Для расчета разбавления в средних и больших реках наибольшее распространение получил метод Фролова — Родзиллера. Коэффициент смешения определяют по формуле

$$\gamma = \frac{1 - e^{-a\sqrt[3]{L}}}{1 + (Q/q)e^{-a\sqrt[3]{L}}}, \quad (14.16)$$

где Q — расход воды (при 95% -ной обеспеченности) в створе реки у места выпуска сточных вод, м³/с; q — расход сточных вод, м³/с; L — длина русла от места выпуска сточных вод до расчетного створа, м; a — коэффициент, зависящий от гидравлических условий смешения.

Коэффициент a вычисляют по формуле

$$a = \zeta \varphi \sqrt[3]{D_T/q}, \quad (14.17)$$

где ζ — коэффициент, учитывающий место расположения выпуска (для берегового выпуска $\zeta = 1$, для руслового $\zeta = 1,5$); φ — коэффициент извилистости русла, определяемый как отношение длины русла от выпуска до расчетного створа по фарватеру к расстоянию между этими сечениями по прямой; D_T — коэффициент турбулентной диффузии, который находят по формуле

$$D_T = v_{cp} h_{cp} / 200. \quad (14.18)$$

Здесь v_{cp} — средняя скорость течения воды в реке на участке между выпуском и расчетным створом, м/с; h_{cp} — средняя глубина реки на том же участке, м.

Для определения кратности разбавления в расчетных створах применяют формулу

$$n = \frac{\gamma Q + q}{q}. \quad (14.19)$$

Согласно «Правилам охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами», расчетным створом называют створ, расположенный на проточных водоемах на 1 км выше по течению от ближайшего пункта водопользования (водозабор для хозяйственно-питьевого водоснабжения, места купания и организованного отдыха, территория населенного пункта и т. п.), а на непроточных водоемах и водохранилищах — створы на расстоянии в 1 км в обе стороны от пункта водопользования.

Для расчета разбавления сточных вод в озерах и водохранилищах можно пользоваться методами М. А. Руффеля и Н. Н. Лапшева.

Метод Н. Н. Лапшева применим для рассеивающих и сосредоточенных выпусков при скорости истечения сточных вод более 2 м/с. По этому методу предполагается, что выпуск находится на некотором удалении от берега, а глубина в месте устройства выпуска составляет более 30 диаметров выпускного отверстия. Наименьшее разбавление, наблюдающееся на расстоянии от места выпуска сточных вод в озеро или водохранилище, определяют по формуле

$$n = A(0,2L/d_0)^{PS}, \quad (14.20)$$

где A — параметр, определяющий изменение разбавления при применении рассеивающего выпуска (при сосредоточенном выпуске $A = 1$); L — расстояние от места выпуска до расчетного створа; d_0 — диаметр выпускного отверстия; P — параметр, зависящий от степени проточности водоема и нагрузки сточных вод на него; S — параметр, определяемый относительной глубиной водоема.

Если известна скорость течения в озере или в водохранилище, то

$$P = \frac{v_{\text{п}}}{1,5 \cdot 10^{-5} v_0 + v_{\text{п}}}, \quad (14.21)$$

где $v_{\text{п}}$ — скорость течения в проточном озере или водохранилище, м/с; v_0 — скорость истечения из выпуска, м/с.

Параметр S зависит от глубины h в месте выпуска и вычисляется по формуле

$$S = \frac{0,325h}{360 + (v_{\text{п}}/v_0)10^5} + 0,875. \quad (14.22)$$

Расчет предельно допустимых сбросов в водные объекты. Предельно допустимые сбросы (ПДС) — это такое максимальное количество загрязняющих веществ, допускаемое к сбросу в водный объект в единицу времени в определенном пункте с таким расчетом, чтобы в контрольном створе ближайшего пункта водопользования не происходило превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ и не ухудшались в результате сброса загрязняющих веществ физические показатели, химический состав и санитарно-биологические характеристики воды водного объекта выше допустимых «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» пределов.

При расчете ПДС необходима исходная информация, характеризующая: расход и состав воды водного объекта — приемника сточных вод; наличие и характер водопользования на участках водного объекта, расположенных ниже сброса сточных вод; условия смешения и разбавления сточных вод с водой водного объекта; самоочищающую способность водного объекта; расход, состав и свойства сточных вод, намеченных к сбросу.

Для определения условий смешения и разбавления сточных вод в водных объектах в настоящее время предложено много методов расчета различной степени сложности. Для приближенного решения приведенных ниже задач можно использовать следующие упрощенные расчетные формулы.

Кратность разбавления сточных вод в реке можно определить по следующей формуле:

$$n = \frac{q + Q_{\text{см}}}{q},$$

где n — кратность разбавления сточных вод; q — расход сточных вод, м³/с; $Q_{\text{см}}$ — часть расхода воды водного объекта, принимающего участие в разбавлении сточных вод, м³/с; определяется по формуле

$$Q_{\text{см}} = Q\gamma,$$

где γ — коэффициент смешения, показывающий, какая часть расхода водного объекта смешивается в данном створе со сточной водой; Q — расход воды в водном объекте, м³/с.

Коэффициент γ в случае сосредоточенного берегового выпуска равен 0, в створе полного перемешивания равен 1, в остальных случаях — $0 < \gamma < 1$.

Предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в сточных водах определяется по формуле

$$C_{\text{ст}} = \frac{\gamma Q + q}{q} (C_{\text{п.д}} - C_o) + C_{\text{п.д}},$$

где $C_{\text{ст}}$ — предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в сточных водах; C_o — концентрация загрязняющего вещества в воде водного объекта в створе, расположенном выше створа сброса сточных вод (фоновая концентрация); $C_{\text{п.д}}$ — предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в воде водных объектов.

При сбросе нескольких загрязняющих веществ, имеющих одинаковый лимитирующий признак вредности, $C_{\text{п.д}}$ каждого из них должна быть уменьшена во столько раз, сколько таких веществ находится в сточных водах. В этом случае расчет $C_{\text{ст}}$ ведется по формуле:

$$C_{\text{ст}} = \frac{\gamma Q + q}{q} \left(\frac{C_{\text{п.д}}}{n} - C_o \right) + \frac{C_{\text{п.д}}}{n},$$

где n — число сбрасываемых в водный объект загрязняющих веществ с одинаковым лимитирующим признаком вредности.

ГЛАВА 15 МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Процессом *массообмена* называется диффузионный переход одного или нескольких компонентов бинарных и многокомпонентных смесей из одной фазы в другую: из газовой (паровой) в жидкую или твердую, из жидкой в твердую или в другую жидкую, а также в обратном направлении.

Массообменные процессы широко используются на стадии разделения жидких и газовых гомогенных смесей, их концентрирования в технологических циклах инженерной экологии (для очистки сточных вод и отходящих газов).

Наибольшее распространение в инженерной экологии получили следующие основные массообменные процессы:

- растворение — переход твердого, жидкого и газообразного вещества в жидкий раствор;
- кристаллизация — образование, рост и выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов, расплавов и из парогазовой фазы;
- экстракция — извлечение растворенного вещества в одной жидкости или в твердой фазе другой жидкостью, практически не смешивающейся с первой жидкостью, $ж(т) \rightarrow ж$;
- абсорбция — поглощение газов или паров жидкими поглотителями, $г(п) \rightarrow ж$;
- адсорбция — избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкостях веществ твердыми поглотителями (адсорбентами), $г(п, ж) \rightarrow т$;
- перегонка — разделение жидкой смеси на чистые или обогащенные компоненты в результате противоточного взаимодействия жидкой и паровой фаз смеси, $ж \leftrightarrow п$;
- сушка — удаление влаги из твердых влажных материалов путем испарения и отвода паров влаги, $т \rightarrow п(г)$.

15.1. ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Многие процессы утилизации твердых отходов в инженерной экологии используют методы растворения, кристаллизации и выщелачивания (экстрагирования) перерабатываемых материалов.

Растворимость — это способность вещества переходить в раствор (водный или другого растворителя). В растворении могут участвовать твердые, жидкие и газообразные вещества. Растворение — самопроизвольный процесс.

Жидкие растворы — это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, состоящие из двух или нескольких компонентов.

Компоненты в растворе равноценны, однако часто одно вещество называют растворителем, другие — растворенными веществами.

Растворителем считают то вещество, которое до образования раствора находилось в жидком агрегатном состоянии, или, в общем случае, в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

Концентрацию растворенного вещества в растворе часто относят к единице массы растворителя, количество которого при растворении и изогидрической кристаллизации остается неизменным: граммы или число молей вещества на 100 г, 1000 г, 1000 моль растворителя. В инженерных расчетах выражают концентрацию в килограммах или молях вещества на 1 м³, 1 л или 1 кг раствора.

По своей природе растворы подразделяют на:

- 1) идеальные;
- 2) бесконечно разбавленные (предельно разбавленные);
- 3) реальные.

Идеальный раствор — раствор, образование которого, при любом соотношении компонентов, не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{pac}} = 0$), а также сжатием или расширением системы, (т. е. объем раствора обладает свойством аддитивности):

$$V_{\text{pac}} = V_1 + V_2,$$

где V_1 и V_2 — соответственно объемы первого и второго компонентов до образования раствора.

Раствор называется бесконечно разбавленным, если концентрация растворенного вещества в нем бесконечно мала. В таком растворе взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует, так как они разделены бесконечно большим объемом растворителя. К ним близки по свойствам растворы газов в жидкости, с которой они химически не взаимодействуют.

По растворимости в воде все вещества делятся на *хорошо растворимые*, *малорастворимые* и *практически нерастворимые*. К последним относятся, например, стекло, серебро, золото, другие металлы (твердые вещества), нефть и продукты ее переработки, растительное масло (жидкости), инертные и другие однокомпонентные газы, метан и т. п. Малорастворимы многие горные породы (известняки, гипсы, руды), жидкости (ацетон), газы (сернистый водород).

Насыщенный раствор — это раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. В некоторых случаях (жидкости типа вода — спирт и др.) вещества обладают *полной взаимной растворимостью* по отношению друг к другу, и насыщение раствора не наступает.

Различают также *ненасыщенные* и *пересыщенные растворы*. В ненасыщенном растворе содержится меньше вещества, а в пересыщенном — больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы и образуются в специальных условиях, например при медленном и осторожном охлаждении растворов в отсутствие частиц примесей, которые послужили бы *центрами кристаллизации, зародышами*.

Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора, т. е. максимальным числом граммов вещества, которое при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя.

Растворимость твердых веществ с увеличением температуры обычно возрастает. При понижении температуры развиваются обратные процессы, т. е. растворенное вещество, как правило, выпадает из раствора. Этот процесс называется *кристаллизацией*. Если в растворе, помимо растворенного вещества, содержатся и другие (примеси), то по отношению к ним раствор будет оставаться ненасыщенным, и они не выпадут в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

Растворение веществ в воде может быть чисто физическим процессом или содержать элементы химического взаимодействия.

Физическое растворение — массообменный процесс перехода вещества в раствор с поверхности частиц. Чисто физические процессы имеют место в тех случаях, когда компоненты раствора в исходном состоянии (в виде самостоятельных фаз) мало разнятся между собой по свойствам, молекулы их достаточно близки по размерам и структуре.

Обычно этот процесс проводят с целью разделения системы, состоящих из растворимых и инертных частиц. При этом предполагается, что растворимые частицы отделены от инертных, а последние не оказывают существенного влияния ни на кинетику растворения, ни на конечные результаты процесса. При обычном физическом растворении исходное твердое вещество может быть вновь получено кристаллизацией из раствора.

Химическое растворение представляет собой гетерогенную химическую реакцию, продукты которой растворяются в жидком объеме. Возврат к исходному твердому веществу путем кристаллизации здесь невозможен. В условиях химического растворения могут образовываться твердые или газообразные продукты реакции, значительно осложняющие кинетику растворения. Экранизация поверхности растворения твердыми продуктами реакции существенно замедляет процесс, а выделение газообразной фазы ускоряет растворение до определенных пределов, за которыми становится заметным экранирующее действие газовой фазы.

Процессы растворения протекают обычно достаточно быстро. Этому способствует непосредственный контакт движущейся (перемешиваемой) жидкости с поверхностью растворяющихся частиц.

Растворимость веществ. Растворимость веществ зависит от температуры и давления.

Коэффициент растворимости. Растворимость вещества, или *коэффициент растворимости* H_0 , при данной температуре выражается числом килограммов вещества, растворившегося в 1 кг воды.

Раствор, который содержит максимально возможное для данной температуры количество растворенного вещества, называется *насыщенным*.

Растворение вещества в воде сопровождается гидратацией его молекул. В насыщенных растворах кроме гидратной присутствует свободная вода, не входящая в состав гидратной оболочки. Чем концентрированнее раствор вещества, тем меньше в нем свободной воды.

С повышением температуры в растворе увеличивается средняя кинетическая энергия молекул, в результате чего в гидратной оболочке ослабляется связь между молекулами вещества и воды и снижается средняя степень гидратации. Пропорционально высвободившемуся количеству свободной воды растет и растворимость вещества. Гидратная вода, которую часто называют связанной, в растворимости вещества не участвует.

Коэффициент насыщения $K_{\text{нас}}$ — массовое отношение растворенного вещества в насыщенном растворе m , содержащем другие вещества, к растворенному веществу в чистом насыщенном растворе m_0 при одинаковой температуре и массовой единице воды

$$K_{\text{нас}} = m/m_0.$$

Коэффициент насыщения зависит от чистоты и температуры раствора.

Коэффициент пересыщения. Раствор, содержащий больше растворенного вещества, чем насыщенный в данных условиях, называется *пересыщенным*. Структура пересыщенных растворов отличается от насыщенных тем, что в пересыщенных растворах недостает свободной воды для заполнения всего объема между молекулами вещества, в результате чего в них образуются пустоты, объем которых с ростом пересыщения увеличивается.

Пересыщение вещества в растворах в процессе кристаллизации поддерживается путем выпаривания воды или за счет охлаждения раствора.

Число, показывающее, во сколько раз больше растворено вещества в данном растворе по сравнению с насыщенным раствором при одинаковых температуре и чистоте раствора, называется *истинным коэффициентом пересыщения* ($K_{\text{пер}}$):

$$K_{\text{пер}} = m_1/m,$$

где m_1 — масса вещества, растворенного в единице воды в пересыщенном растворе, содержащем другие вещества.

Если в знаменатель вместо m подставить m_0 , то получим видимый коэффициент пересыщения $K_{\text{пер}} = m_1/m_0$.

Значение m можно заменить произведением коэффициента растворимости вещества в чистых растворах на коэффициент насыщения:

$$m = m_0 K_{\text{нас}}.$$

Физико-химические процессы при растворении. При рассмотрении жидких растворов приходится учитывать действие интенсивных межмолекулярных сил притяжения, препятствующих проникновению молекул на поверхность раздела фаз и удалению их из раствора, т. е. их испарению.

Давление пара является мерой числа молекул, выходящих из жидкости через единицу поверхности за единицу времени. Различия в летучести жидкостей при данной температуре и давлении определяются исключительно величиной сил межмолекулярного взаимодействия в жидкости.

Давление p_i насыщенного пара растворенного вещества над идеальным раствором подчиняется закону Рауля:

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (15.1)$$

где p_i^0 — давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом; x_i — мольная доля i -го вещества в растворе.

Уравнение (15.1) можно использовать для описания свойств реальных растворов, заменив в нем концентрации веществ их термодинамическими активностями.

Равновесное давление насыщенного пара соответствует состоянию системы, когда из жидкости в пар над ней выходит столько же молекул, какое поступает обратно или конденсируется на поверхности жидкости извне.

В разбавленных растворах упругостью или давлением пара растворенного вещества можно пренебречь и учитывать лишь давление пара p_0 растворителя. Последнее в растворах уменьшается и понижение его может быть рассчитано статистически. Давление пара должно понизиться в такой же степени, в какой уменьшится число молекул растворителя, проходящих через поверхность в единицу времени. Уменьшение числа испаряющихся молекул

растворителя можно выразить отношением $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, где n_1 и n_2 — число молей растворителя и растворенного вещества, а x_1 — так называемая *мольная доля растворителя*. Предполагается, что при растворении данного вещества из объема жидкости вытесняется равное число молей растворителя, т. е. молекула растворителя замещается молекулой растворенного вещества. Давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором p_1 , следовательно, равно произведению p_0 на мольную долю растворителя x_1 :

$$p_1 = p_0 x_1 = p_0 \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \quad (15.2)$$

Вместо x_1 введем мольную долю растворенного вещества $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Учитывая, что $x_1 + x_2 = 1$, получим $p_1 = p_0(1 - x_2)$.

Решив уравнение (15.2) относительно x_2 , мы найдем, что

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = x_2. \quad (15.3)$$

Отношение $\frac{\Delta p}{p_0}$ называют *относительным понижением* давления пара растворителя над раствором.

Соотношение (15.3) представляет собой закон Рауля и формулируется так: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Как видно из (15.3), Δp не зависит от температуры и природы растворенного вещества. Если раствор разведен достаточно сильно, то n_2 можно пренебречь по сравнению с n_1 и

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (15.4)$$

Закон Рауля можно, следовательно, сформулировать еще и следующим образом: *относительное понижение давления пара растворителя пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.* Уравнение (15.4) можно использовать для определения молекулярной массы растворенного вещества M . Если a и b — навески растворенного вещества и растворителя, а M_0 — молекулярная масса растворителя, то

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{a \cdot M_0}{b \cdot M}$$

и

$$M = \frac{a \cdot M_0 \cdot p_0}{b \cdot \Delta p}.$$

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, получили название *идеальных растворов*. Законам идеальных растворов подчиняются также бесконечно разбавленные растворы.

Случаи идеальных или бесконечно разбавленных растворов являются частными. Значительно чаще встречаются растворы, образуемые компонентами, не обладающими сходными свойствами. В этом случае растворение веществ сопровождается тепловыми эффектами (выделением или поглощением теплоты), являющимися следствием взаимодействия растворенного вещества с растворителем. В некоторых случаях это взаимодействие может привести к образованию достаточно прочных соединений. Их называют *сольватами*, или *гидратами* (водными растворами).

Образование сольватов сближает растворы с химическими соединениями. Однако в отличие от последних растворы не подчиняются закону постоянства состава, они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями.

Образование растворов в системах со сколько-нибудь интенсивным взаимодействием, помимо тепловых явлений, сопровождается также изменением объема.

Растворение твердых веществ. Этот метод заключается в реализации гетерогенного взаимодействия между жидкостью и твердым веществом, сопровождаемого переходом последнего в раствор, и широко используется в практике переработки многих твердых отходов.

Возможность самопроизвольного растворения твердого вещества может быть оценена знаком величины ΔG (изменения энергии Гиббса), определяемой соотношением:

$$\Delta G = \Delta H_p - T \Delta S,$$

где ΔH_p — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии; T — абсолютная температура.

При $\Delta G < 0$ возможно растворение, $\Delta G = 0$ соответствует равновесию в системе, при $\Delta G > 0$ вероятен процесс кристаллизации. Растворимость твердых веществ в жидкостях обычно ограничена концентрацией насыщения C_S .

Скорость растворения как массообменного процесса может быть выражена уравнением:

$$\frac{dm}{d\tau} = K_m S (C_S - C_\tau),$$

где m — количество растворенного вещества, кг; K_m — коэффициент массопередачи (константа скорости процесса); S — общая поверхность, м^2 , растворимых частиц в момент времени τ , с; C_τ — концентрация раствора в момент времени τ , $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для веществ, растворение которых не осложняется скоростью межфазного перехода вещества в раствор (например, для солей $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, $\text{MgSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), т. е. для диффузионнорастворяющихся веществ, к числу которых принадлежит большинство солей, величина K_m может быть определена по формуле

$$K_m = \beta \frac{\sqrt[3]{\Delta \rho D_{\text{эф}}^2}}{\mu_{\text{ж}}},$$

где β — коэффициент массоотдачи ($\beta = 70 \pm 10$); $\Delta \rho$ — разность плотностей твердой и жидкой фаз; $\mu_{\text{ж}}$ — динамическая вязкость жидкости; $D_{\text{эф}}$ — эффективный (при $\mu_{\text{ж}} = 1$) коэффициент диффузии растворенного вещества.

Время τ , необходимое для полного растворения данного количества G вещества, может быть оценено при известной для данной температуры и гидродинамических условий реализации процесса величине K_m с использованием отношения:

$$\tau = \frac{3G \ln(\Delta C_{\text{н}} / \Delta C_{\text{к}})}{K_m S_{\text{н}} (\Delta C_{\text{н}} - \Delta C_{\text{к}})},$$

где $\Delta C_{\text{н}}$, $\Delta C_{\text{к}}$ — вычисляемые через величину C_S движущие силы соответственно в начале и конце процесса; $S_{\text{н}}$ — суммарная поверхность подлежащих растворению частиц материала.

Теплота растворения твердых веществ. При растворении твердых веществ без реакции с растворителем затрачивается теплота (теплота плавления) и раствор охлаждается, так как разрушается кристаллическая решетка.

При химическом взаимодействии вещества с растворителем выделяется теплота.

Теплота растворения — это сумма теплот плавления и химического взаимодействия.

Интегральная теплота растворения — количество тепла, поглощающего или выделяющегося при растворении 1 кг твердого вещества в большом количестве растворителя (1 моль вещества на 300 моль растворителя). Гид-

раты веществ имеют положительные теплоты растворения (химическое взаимодействие при образовании гидратов).

Теплота растворения зависит от природы вещества и концентрации раствора (см. таблицу П.33).

Теплоты растворения, разбавления и смешения растворов рассчитывают по уравнению

$$q = \Delta H^m n_2 = \Delta H_{\text{кон}}^m - \sum \Delta H_{\text{нач}}^m, \quad (15.5)$$

где ΔH^m — интегральная теплота растворения (интегральная энтальпия смешения), Дж/моль; n_2 — число молей растворенного вещества; $\Delta H_{\text{кон}}^m$, $\Delta H_{\text{нач}}^m$ — интегральные теплоты растворения для конечного и исходного растворов.

При расчете учитываются количества растворов.

Гетерогенное равновесие при растворении. Линии фазового равновесия, представляющих собой растворы твердых веществ в жидкостях, выражают зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры, т. е. зависимость растворимости от температуры. С повышением температуры растворимость, как правило, возрастает, но по-разному для различных веществ, причем она может сопровождаться как выделением (в случае кристаллогидратов), так и поглощением тепла. Растворимость некоторых минеральных солей в воде, начиная с некоторой температуры, уменьшается с повышением последней (рис. 15.1).

В большинстве случаев растворимость твердых веществ в жидкостях ограничена. При определенной концентрации раствора, называемой *концентрацией насыщения* (растворимостью), между твердым телом и раствором устанавливается равновесие.

Концентрация насыщения — важнейший физико-химический и технологический параметр, с определения которого начинается анализ и расчет любого процесса растворения, поскольку эта величина указывает на емкость растворителя, его способность воспринимать растворяющееся вещество. Кроме того, она является фактором, сильно влияющим на скорость растворения.

Из химической термодинамики известно, что равновесие достигается тогда, когда химический потенциал вещества в растворе станет равным химическому потенциалу этого вещества в твердом состоянии. Из этого соотношения может быть определена концентрация насыщения.

Зависимость растворимости твердого вещества в совершенном (идеальном) растворе от температуры выражается уравнением Шредера

$$\lg x_i = \frac{\Delta H_{\text{пл}i}}{2,3026R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (15.6)$$

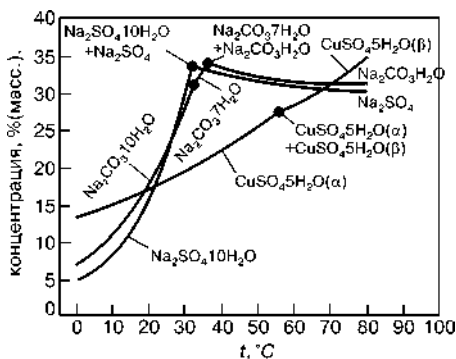


Рис. 15.1
Линии растворимости некоторых минеральных солей в воде

где x_i — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе (растворимость); $\Delta H_{\text{пл}i}$ — молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл}i}$ — температура плавления чистого растворенного вещества; T — температура начала кристаллизации насыщенного раствора концентрации x_i .

Уравнение Шредера (15.6) для предельно разбавленных растворов имеет вид

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}1} \Delta T}{RT_{\text{пл}1}^2 (1 - K_2)},$$

где ΔT — понижение температуры кристаллизации раствора (расплава) концентрации x_2 :

$$\Delta T = T_{\text{пл}1} - T;$$

$T_{\text{пл}1}$ — температура плавления растворителя; $\Delta H_{\text{пл}1}$ — теплота плавления растворителя; $K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{Ж}}$; $x_2^{\text{ТВ}}$ — концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{Ж}}$ — концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

Для неизоморфно кристаллизующихся систем $x_2^{\text{ТВ}}$ и $K_2 = 0$.

Кинетика гетерогенных процессов растворения. Процесс диффузии вещества при его растворении описывается уравнениями Фика.

Уравнения Фика в интегральных формах имеют вид:

1-е уравнение для стационарного потока

$$J_{i(x)} = \frac{n}{\tau} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S; \quad (15.7)$$

2-е уравнение Фика (для нестационарного потока, если диффузия в бесконечнопротяженном теле (x изменяется от $-\infty$ до $+\infty$) имеет решение

$$C = \frac{C_0}{2} (1 - \text{erf}Z); \quad (15.8)$$

$$J_{i(x=0)} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{\tau}} = \frac{n}{\tau}. \quad (15.9)$$

Если диффузия в полубесконечном (полуограничено) теле (x изменяется от 0 до $+\infty$), то решение приобретает вид

$$C = C_s (1 - \text{erf}Z); \quad (15.10)$$

$$J_{i(x=0)} = \frac{2C_s}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{\tau}} = \frac{n}{\tau}, \quad (15.11)$$

где $\text{erf}Z$ — гауссовский интеграл ошибок. Значение $\text{erf}Z$ приводится в справочниках как функция значения Z :

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (15.12)$$

Некоторые предельные значения Z и соответствующие им значения $\operatorname{erf}Z$:

Z	0	$\geq 2,8$	$\leq 0,7$
$\operatorname{erf}Z$	0	1	Z

Уравнения (15.8)–(15.11) применимы при условии

$$l \geq 5,6\sqrt{D\tau}, \quad (15.13)$$

где $l = x_{\max}$ — толщина слоя вещества, в котором происходит диффузия

$$5,6\sqrt{D\tau} = L,$$

L — расстояние, на которое за время τ продвигается фронт диффузии.

Скорость растворения при постоянном перемешивании описывается уравнением Фика, дифференциальная форма которого имеет вид

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{DS}{V\delta}(C_s - C), \quad (15.14)$$

где dn — количество вещества, проходящее за время $d\tau$ через площадь поверхности S , моль; D — коэффициент диффузии растворяющегося вещества; S — площадь поверхности растворяющегося вещества; V — объем растворителя; δ — толщина приповерхностного слоя; C_s — концентрация насыщенного раствора, моль/л; C — концентрация раствора.

$$\frac{DS}{V\delta} = k_{\text{рас}}.$$

Если $C = \text{const}$, то процесс растворения становится стационарным, при этом $\frac{C_s - C}{\delta} = \text{const}$ и интегральная форма уравнения (15.14) принимает вид

$$\Delta n = \frac{DS}{V\delta}(C_s - C)\tau,$$

где Δn — количество вещества, растворившееся за время τ .

Если при растворении концентрация C меняется, то

$$k_{\text{рас}} = \frac{2,3}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}.$$

Для скорости гетерогенной мономолекулярной реакции типа



(скорость перемешивания постоянна) эффективная константа скорости

$$k^* = \frac{\beta k}{k + \beta},$$

где k — константа скорости собственно химической реакции первого порядка; β — константа скорости диффузии (скорость переноса вещества в зону реакции на единицу площади поверхности):

$$\beta = D/\delta,$$

δ — расстояние, на которое переносится реагент.

Для реакции, протекающей в диффузионной области ($k^* = \beta$); кинетические уравнения принимают вид:

1) дифференциальная форма

$$-\frac{dn}{d\tau} = \beta S(C - C_0),$$

где C , C_0 — концентрации реагента B в объеме раствора и у поверхности реагента A соответственно.

При $C = C_0$

$$-\frac{dC}{d\tau} = \beta \cdot \frac{S}{V} \cdot C;$$

2) интегральная форма

$$k = \frac{2,3}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2};$$

$$k = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S}{V}.$$

Моделирование процессов растворения. В резервуаре имеется 100 л раствора, содержащего 5 кг растворенного вещества (соли). В него поступает чистая вода со скоростью 30 л/мин. Одновременно из этого резервуара с той же скоростью удаляется раствор. Перемешивание обеспечивает одинаковую концентрация соли во всем резервуаре. Сколько соли останется в резервуаре к моменту времени τ ?

Составление дифференциального уравнения для такой задачи на скорость истечения заключается в написании соотношения:

$$dg = g_1 - g_2, \quad (15.15)$$

где dg — приращение количества соли; g_1 — приход соли; g_2 — убыль соли.

Очевидно, что убыль соли

$$g_2 = vC\tau,$$

а также

$$C = \frac{g}{V},$$

где v — скорость истечения раствора; C — концентрация; τ — время; g — общее количество соли ко времени τ ; V — объем раствора.

В данном случае количество поступающей соли $g_1 = 0$, так как в резервуар поступает чистая вода.

Концентрация соли в удаляемом растворе равна $\frac{g}{V}$, скорость истечения раствора составляет $v = 30$ л/мин.

Следовательно,

$$g_2 = 30 \cdot \frac{g}{V} \cdot d\tau = 0,3gd\tau,$$

так как объем раствора постоянен и равен $V = 100$ л.

Подставляя эти данные в (15.15), получим:

$$dg = -0,3g d\tau.$$

Интегрирование при начальном условии $g = 5$ при $\tau = 0$ дает

$$\ln \frac{g}{5} = -0,3\tau,$$

откуда

$$g = 5e^{-0,3\tau}.$$

Предположим, что дно резервуара покрыто слоем слежавшейся твердой соли. Примем поверхность последней постоянной, а скорость растворения соли пропорциональной разности между концентрациями действительного и насыщенного раствора ($0,3$ кг/л).

Остальные условия, приведенные выше, сохраняются.

Требуется выразить общее количество растворенной соли как функцию от времени, причем известно, что если вода в баке была бы чистой, то скорость растворения составила бы 1 кг/мин.

Применяя уравнение (15.15), получим:

$$dg = k(g_{\text{нас}} - g)d\tau - w \cdot \frac{g}{V} \cdot d\tau,$$

где k — коэффициент скорости растворения соли; V — объем раствора в резервуаре, 100 л; g — количество соли в растворе в момент τ , кг; $g_{\text{нас}}$ — количество соли, которое должно находиться в растворе заданного объема при его насыщении, равное $0,3 \cdot 100 = 30$ кг; w — скорость истечения раствора, 30 л/мин.

Подставив в это уравнение числовые значения величин, получим:

$$dg = k(30 - g)d\tau - 0,3 \cdot g d\tau. \quad (15.16)$$

По условию задачи при $g = 0$ $\frac{dg}{d\tau} = 1$ кг/мин. Подставив эти значения в уравнение (15.16), найдем $k = \frac{1}{30}$.

Используя это значение получим:

$$dg = \frac{1}{30}(30 - g)d\tau - 0,3 \cdot g d\tau.$$

После упрощения это уравнение принимает вид:

$$\frac{dg}{d\tau} = -\frac{1}{3}(g - 3).$$

Так как $dg = d(g - 3)$, то:

$$\frac{d(g - 3)}{d\tau} = -\frac{1}{3}(g - 3). \quad (15.17)$$

Интегрируя (15.17), получаем:

$$\ln(g - 3) = -\frac{1}{3} \cdot \tau + C.$$

По условию задачи при $\tau = 0$ $g = 5$, поэтому

$$C = \ln(5 - 3) = \ln 2,$$

откуда получаем искомую зависимость, связывающую g и τ :

$$g - 3 = 2e^{-\frac{\tau}{3}}. \quad (15.18)$$

Анализ этой зависимости приводит, между прочим, к следующему заключению. Подставив в (15.18) $\tau = \infty$, получим $g = 3$. Это значит, что при заданных условиях предельное количество соли, содержащееся в растворе, составляет 3 кг.

15.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД

Кристаллизация — процесс образования, роста и выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов, расплавов и из парогазовой фазы. Для кристаллов характерно строго определенное расположение ионов, атомов и молекул, образующих кристаллическую решетку, что придает кристаллам форму многогранников с определенной симметрией.

При изменении температуры сточных вод получают пересыщенные растворы находящихся в них веществ, а затем их кристаллы. На этом принципе основан метод выделения из сточной воды кристаллов загрязняющего ее вещества, образующихся при естественном или искусственном ускорении испарения жидкости.

Выделение твердой фазы в виде кристаллов из насыщенных растворов, расплавов или паров имеет большое распространение при переработке различных твердых отходов.

Методами кристаллизации осуществляются следующие процессы: 1) выделение твердых растворенных веществ из растворов; 2) отверждение расплавов; 3) разделение смесей веществ на фракции, обогащенные каким-либо компонентом; 4) глубокая очистка веществ от примесей.

Кристаллизация основана на различной растворимости содержащихся в растворе веществ, зависящей не только от их вида, но и от температуры растворителя.

Для оценки поведения растворов при их кристаллизации и рационального выбора способа проведения этого процесса используют диаграммы состояния растворов, выражающие зависимость растворимости соответствующих солей от температуры.

Вещества, растворимость которых существенно возрастает с повышением температуры (положительная растворимость), кристаллизуются при охлаждении их насыщенных растворов — это *политермическая*, или *изогидрическая кристаллизация*, идущая при неизменном содержании воды в системе.

Если с ростом температуры растворимость веществ уменьшается (отрицательная растворимость), то кристаллизацию проводят при нагревании раствора.

Положительной растворимостью обладают, например, растворы $MgCl_2$, $MgSO_4$, $NaCl$; отрицательной — растворы $CaSO_4$, $CaSiO_3$ и др.

Вещества, мало изменяющие растворимость при изменении температуры, кристаллизуют путем испарения воды при постоянной температуре — это *изотермическая кристаллизация*.

Кристаллизацию соли можно также проводить введением в концентрированный раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Это вещества, содержащие одинаковый ион с данной солью или связывающие воду. Кристаллизацию такого типа называют *высаливанием*.

Распространенным видом кристаллизации является *химическое осаждение* веществ из растворов с применением реагентов. Так, примеси ионов металлов часто осаждают в виде гидроксидов, добавляя в раствор щелочи.

Кристаллизация возможна только в случае пересыщения или переохлаждения исходного раствора относительно возникающей в нем твердой фазы.

В случае растворов величина *пересыщения* выражается разностью равновесной концентрации насыщения $C_{\text{нас}}$ (предельной растворимости) и исходной концентрацией C_1 , т. е. $\Delta C = C_{\text{нас}} - C_1$. Метастабильный расплав характеризуется *переохлаждением* $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{п.о}}$ или *степенью переохлаждения* $\Delta T / T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления и $T_{\text{п.о}}$ — температура переохлажденного расплава. Величина пересыщения при кристаллизации из парогазовой фазы характеризуется разностью давлений паров твердой фазы $p_{\text{тв.ф}}$ и ее насыщенных паров $p_{\text{нас}}$ при данной температуре, т. е. $\Delta p = p_{\text{тв.ф}} - p_{\text{нас}}$; отношение $\frac{\Delta p}{p_{\text{нас}}} = \frac{p_{\text{тв.ф}}}{p_{\text{н}}} - 1$ называется *степенью пересыщения*.

Равновесия систем твердое вещество — жидкость. Равновесия в системах твердое вещество — жидкость встречаются при изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений и т. д.

Растворимость веществ в различных растворителях зависит от физико-химических свойств тех и других, а также от температуры.

Растворы, содержащие предельное количество растворимого вещества $C_{\text{нас}}$ при данной температуре, называются насыщенными, при $C < C_{\text{нас}}$ — ненасыщенными, при $C > C_{\text{нас}}$ — пересыщенными. Между насыщенным раствором и твердым растворенным веществом (кристаллами) устанавливается подвижное равновесие. Условие равновесия выражается зависимостью концентрации насыщенного раствора $C_{\text{нас}}$ от температуры t .

В зависимости от свойств растворенных веществ и растворителей кривые растворимости в рассматриваемом температурном диапазоне бывают либо непрерывными (см. рис. 15.2а), либо с изломами (рис. 15.2б).

Растворение твердых веществ в жидкостях может сопровождаться поглощением или выделением тепла, т. е. охлаждением или нагреванием образующегося раствора.

Для идеальных растворов зависимость $C_{\text{нас}} = f(T)$ выражается уравнением

$$\frac{d \ln C_{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где ΔH — изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в насыщенном растворе; R — газовая постоянная.

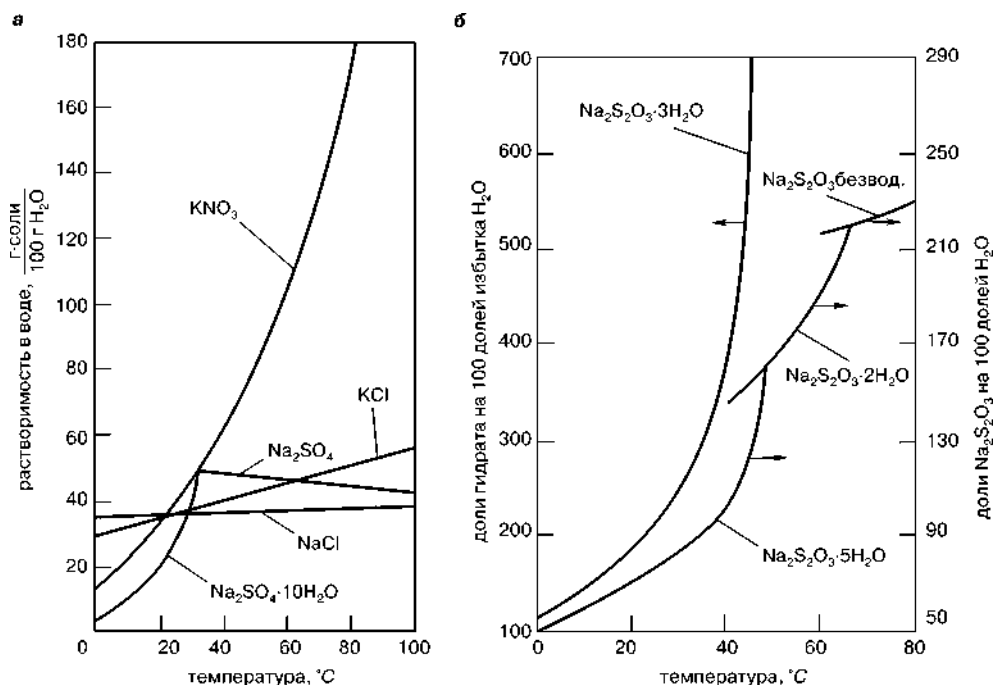


Рис. 15.2
Кривые растворимости бинарных расплавов

Если пренебречь зависимостью ΔH от температуры, то получим:

$$\ln C_{\text{нас}} = -\frac{\Delta H}{RT} + A, \quad (15.19)$$

где A — константа интегрирования, которая может быть найдена, если известны $C_{\text{нас}}$ и ΔH при какой-нибудь температуре.

Уравнение (15.19) показывает, что растворимость веществ возрастает с повышением температуры, если в процессе растворения происходит охлаждение образующегося раствора (ΔH положительно). В случаях, когда растворение сопровождается нагреванием образующегося раствора (ΔH отрицательно), растворимость вещества будет падать с ростом температуры. Такое явление наблюдается, например, у кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Раздел физико-химического анализа, изучающий зависимость температуры кристаллизации или плавления исследуемой системы от ее состава, называется термическим анализом. Результаты термического анализа оформляются в виде диаграммы плавкости, которые отражают в системе координат состав — температура процесса кристаллизации бинарной системы. По диаграммам можно судить о наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определенного состава и т. д.

Графическое выражение зависимости между значениями переменных температура, давление, концентрация, определяющих состояние системы, называется диаграммой состояния.

Поведение системы кристалл — раствор или кристалл — расплав в широком диапазоне температуры, давления и концентрации отображает *диаграмма состояния* (фазовая диаграмма), на которой графически изображается равновесие между различными фазами данной системы. Связь между числом компонентов K , числом фаз Φ и числом степеней свободы S данной системы устанавливается правилом фаз (уравнением Гиббса):

$$S = K - \Phi + 2. \quad (15.20)$$

Особое значение имеют исследования зависимостей температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются *фазовыми диаграммами*, или *диаграммами плавкости*.

Основные типы диаграмм плавкости для бинарных систем можно свести к следующим:

- 1) диаграммы с простой эвтектикой;
- 2) диаграммы с конгруэнтно плавящимися химическими веществами (т. е. плавящимися без разложения);
- 3) диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими веществами. Плавление называется инконгруэнтным, если состав жидкости не совпадает с составом твердого вещества, из которого данная жидкость образовалась;
- 4) диаграммы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

По фазовой диаграмме можно определить фазовые превращения в системе кристалл — раствор или кристалл — расплав.

Изломы на кривых охлаждения (графиках в координатах температура — время) свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.

На фазовое равновесие двухкомпонентных (бинарных) систем могут оказывать влияние три параметра: температура, давление и концентрация. Поскольку давление незначительно влияет на равновесие между жидкостью и твердой фазами, фазовое равновесие может быть представлено на диаграмме температура — концентрация.

Диаграммы равновесия можно представить также в координатах температура — состав, где возможно непосредственное определение количественного соотношения между компонентами раствора (рис. 15.3).

На этой диаграмме точки на линии FC соответствуют насыщенным растворам соли (кривая растворимости), линия CD — растворам, находящимся

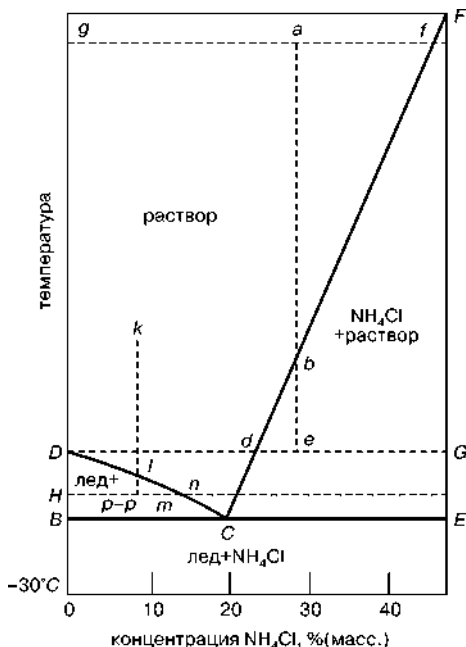


Рис. 15.3
Диаграмма равновесия бинарного расплава

в равновесии со льдом, т. е. условиям выделения льда в системе соль — вода. В точке C (криогидратная точка) существуют три фазы: раствор, соль и лед. Выше линий DC и CF располагается область насыщенных растворов. Площадь CFE ограничивает область пересыщенных растворов соли, а площадь BCD — область механических смесей раствора и льда. Точки под линией BCE соответствуют смесям соли и льда (жидкая фаза отсутствует). По правилу рычага, отношение количества испарившейся воды к количеству оставшегося раствора при данной температуре выразится отношением отрезков af/ag . При охлаждении раствора a до температуры точки e количество выкристаллизовавшейся соли на 1 кг исходного раствора выразится отношением отрезков de/dG . Количество выпавшего льда на 1 кг исходного раствора в состоянии, соответствующем точке m , равно отношению отрезков mn/Hn .

Процессы кристаллизации сопровождаются тепловым эффектом, обратным по знаку тепловому эффекту при растворении. Количество выделяемого или поглощаемого тепла при кристаллизации единицы массы вещества (1 моль, 1 кг) называется *теплотой кристаллизации*.

На основе закона Рауля можно установить изменение температуры замерзания (кристаллизации) раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

Зависимость понижения температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{зам}} = \Delta T_{\text{зам}}^0 - T$ идеальных растворов пропорционально концентрации n_m растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} n_m, \quad (15.21)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}^0$ и T — температура замерзания чистого растворителя и раствора, К; $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая постоянная растворителя, град/моль; n_m — моляльная концентрация раствора, моль в 1000 г растворителя.

Как видно из уравнения (15.21), криоскопическая постоянная — это молярное понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя:

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000 \cdot r_{\text{пл}}},$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; $T_{\text{пл}}$ — нормальная температура плавления чистого растворителя, К; $r_{\text{пл}}$ — удельная теплота плавления растворителя, Дж/кг.

Так как моляльную концентрацию можно выразить уравнением

$$n_m = \frac{m \cdot 1000}{M m_0},$$

где m — масса растворенного вещества, кг; M — молярная масса растворенного вещества, кг/моль; m_0 — масса растворителя, кг, то

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{кр}} m \cdot 1000}{M m_0}. \quad (15.22)$$

Для растворов электролитов в уравнение (15.21) следует вводить коэффициент Вант-Гоффа:

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}}n_m.$$

Образование кристаллов. Направление фазовых превращений определяется изменением свободной энергии системы. Кристаллизация возможна в тех случаях, когда переход вещества из жидкого в твердое состояние сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Процесс кристаллизации как из растворов, так и расплавов состоит из двух последовательных стадий: 1) возникновения в пересыщенном растворе центров кристаллизации — зародышей кристаллов; 2) рост кристаллов на базе этих зародышей.

Создание необходимого для кристаллизации пересыщения раствора обеспечивают двумя основными приемами — охлаждением горячих насыщенных растворов (изогидрическая кристаллизация) и удалением части растворителя путем выпаривания (изотермическая кристаллизация) или их комбинаций (вакуум-кристаллизация, фракционированная кристаллизация, кристаллизация с испарением растворителя в токе воздуха или другого газоносителя).

Величина пересыщения системы, т. е. ее термодинамического потенциала, $\Delta\mu$ для процессов кристаллизации можно определить по формулам:

- для кристаллизации из раствора:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{нас}}}; \quad (15.23)$$

- для кристаллизации жидкостей:

$$\Delta\mu = L_{\text{пл}} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}},$$

где $C_{\text{пер}}$ — концентрация пересыщенного раствора; $C_{\text{нас}}$ — концентрация насыщенного раствора; $L_{\text{пл}}$ — теплота плавления; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления.

Число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема раствора, равно

$$j = K \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)$$

или

$$j = K \exp\left[-\frac{B}{\ln(C_{\text{п}}/C^*)}\right],$$

где K — коэффициент пропорциональности; A — работа образования зародышей; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; B — коэффициент, зависящий от параметров и свойств системы.

Чем меньше работа образования зародыша, тем вероятнее его возникновение. Для зародыша сферической формы работа образования равна

$$A = \frac{4}{3}\pi r^2\sigma.$$

Размер зародыша, находящегося в равновесии с пересыщенным раствором, обратно пропорционален логарифму степени пересыщения:

$$r = \frac{2\sigma M}{\rho RT \cdot \ln(C_{\text{пер}}/C_{\text{нас}})},$$

где r — размер зародыша (субмикрорекристалла), м; σ — коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²; M — молярная масса твердой фазы, кг/кмоль; ρ — плотность вещества, кг/м³.

Вероятность образования зародышей возрастает с повышением температуры из-за влияния ее на свойства жидкости.

Скорость образования критических зародышей новой фазы определяется из уравнения:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{E_*}{k_B T}\right),$$

где $j_0 \approx 10^{26} \dots 10^{28}$ — предэкспоненциальный множитель, 1/(м³·с); $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К; E_* — энергия, необходимая для образования критического зародыша кристалла, определяемая по уравнению:

$$E_* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\Delta\mu^2}, \quad (15.24)$$

где v — объем, приходящийся на 1 молекулу или 1 моль жидкой фазы; $\Delta\mu$ — пересыщение системы, Дж/моль.

При гетерогенном зародышеобразовании кристаллов энергия гетерогенного образования критического зародыша $E_*^{\text{гет}}$ можно определить по уравнению

$$E_*^{\text{гет}} = \frac{(1 - \cos\theta)^2 \cdot (2 + \cos\theta)}{4} \cdot E_*^{\text{гом}},$$

где $E_*^{\text{гом}}$ — энергия гомогенного образования зародышей, Дж; θ — краевой угол смачивания.

Кинетика кристаллизации. Насыщенные растворы веществ с коэффициентом пересыщения $K_{\text{пер}} = 1$ весьма устойчивы, кристаллы в них не растут и не растворяются. Такие растворы называются *стабильными*. Они характеризуются кривой насыщения (растворимости) в зависимости от температуры.

В определенном интервале пересыщения (1,03...1,2) в чистых растворах, где кроме гидратированных молекул вещества присутствует некоторое количество свободной воды, самопроизвольное зарождение кристаллов маловероятно. Но кристаллизация избыточного вещества на поверхности кристаллов, внесенных извне, возможна, так как при этом система переходит в более устойчивое термодинамически насыщенное состояние. Это — *мета-стабильные* растворы.

При больших пересыщениях ($K_{\text{пер}} > 1,3$) начинает ощущаться недостаток свободной воды для полной гидратации молекул вещества, поэтому среди них появляются молекулы с низкой степенью гидратации, способные образовывать дозародышевые ассоциаты — аморфные частицы, напоминающие укрупненные молекулы. Возникновение центров кристаллизации можно

представить как процесс постепенного укрупнения дозародышевых комплексов, не имеющих кристаллической решетки. С увеличением пересыщения раствора интенсивность образования ассоциатов увеличивается, что приводит к образованию квазикристаллов. Они, в свою очередь, при благоприятных условиях, достигнув определенного предела, будут служить центрами кристаллизации вещества.

Таким образом, в пересыщенных растворах ($K_{\text{пер}} \geq 1,3$) не только растут кристаллы, но и зарождаются новые. Эти растворы называют *лабильными*, или *неустойчивыми*. В интервале $K_{\text{пер}} = 1,2 \dots 1,3$ находится промежуточная зона. Чем шире метастабильная зона, тем устойчивее растворы данного вещества. В присутствии других примесей границы метастабильной зоны растворов расширяются по сравнению с чистыми растворами данного вещества.

Разность концентраций вещества в пересыщенном и насыщенном растворах является движущей силой процесса кристаллизации: чем больше истинный коэффициент пересыщения, тем выше скорость кристаллизации вещества.

Процесс кристаллизации вещества состоит в основном из двух основных стадий: зарождения центров кристаллизации и наращивания этих зародышей с определенной скоростью.

Теория роста кристаллов вещества основана на учении о гетерогенных процессах. В процессе роста кристаллы окружены слоем пересыщенного межкристалльного раствора толщиной δ , который называется *пограничным*. Избыток молекул вещества из этого слоя быстро выкристаллизовывается на поверхности кристаллов, и раствор переходит в стадию насыщения с концентрацией вещества $C_{\text{нас}}$. Но на некотором расстоянии от граней кристаллов в окружающем растворе сохраняется пересыщение с концентрацией вещества $C_{\text{пер}}$ (рис. 15.4).

Вследствие разности концентраций $C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}$ вещество диффундирует через пограничный слой раствора δ . Приблизившись к граням кристаллов, молекулы вещества переходят в кристаллическую решетку (фазовый переход). Следовательно, скорость роста кристаллов обусловлена скоростью диффузии вещества и скоростью фазового перехода на границе раздела фаз. Если скорость фазового перехода намного выше скорости диффузии вещества, то определяющей (лимитирующей) стадией процесса кристаллизации вещества станет его диффузия.

Для данного случая скорость роста кристаллов вещества можно выразить уравнением

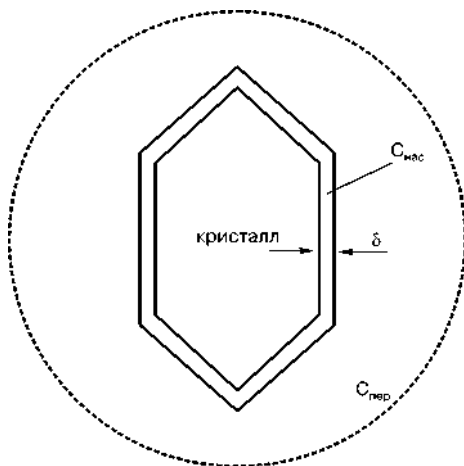


Рис. 15.4
Модель кристалла вещества, окруженного слоем жидкой фазы толщиной δ

$$\frac{dm}{d\tau} = DS \cdot \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}}{\delta}, \quad (15.25)$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — количество вещества, выкристаллизовавшегося в единицу времени; D — коэффициент диффузии вещества; S — площадь поверхности кристаллов, на которых выкристаллизовывается вещество; $C_{\text{пер}}$, $C_{\text{нас}}$ — соответственно концентрации вещества в объеме пересыщенного раствора и у поверхности кристалла (последняя величина принимается равной концентрации насыщенного раствора); δ — толщина слоя раствора, граничащего с кристаллом, в котором концентрация изменяется от $C_{\text{пер}}$ до $C_{\text{нас}}$.

Интегрируя уравнение (15.25), получим

$$m = D \cdot S \cdot \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}}{\delta} \cdot \tau. \quad (15.26)$$

Из уравнения (15.26) видно, что масса выкристаллизовавшегося вещества m пропорциональна: разности концентраций вещества в растворе, омывающем кристаллы, и в растворе у поверхности кристаллов $C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}$; суммарной поверхности кристаллов S ; длительности процесса τ ; величине коэффициента диффузии D и обратно пропорциональна пути диффундирования δ .

Разделив обе части уравнения (15.26) на S и τ , получим уравнение для удельной скорости кристаллизации или коэффициента массопереноса K_m , под которым понимают массу вещества, кристаллизующегося за единицу времени на единице площади поверхности кристаллов:

$$\frac{m}{S\tau} = K_m = D \cdot \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}}{\delta}. \quad (15.27)$$

Основываясь на аналогии кристаллизации вещества с процессами теплопередачи, толщину пленки на кристалле с учетом ламинарного характера обтекания его при движении в пересыщенном растворе принимаем пропорциональной отношению

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\mu_0}{w}},$$

где μ_0 — вязкость насыщенного раствора, соприкасающегося с кристаллом; w — скорость движения кристалла в вязкой жидкости.

По закону Стокса $w \sim 1/\mu_0$, а по Эйнштейну зависимость коэффициента диффузии от абсолютной температуры T и вязкости μ_0 имеет вид

$$D = \frac{kT}{\mu_0},$$

где k — постоянная величина, зависящая от природы диффундирующего вещества.

Тогда, подставляя

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\mu_0}{1/\mu_0}} \sim \sqrt{\mu^2}$$

и

$$D \sim \frac{kT}{\mu_0}$$

в уравнение (15.27), получим

$$K_m = \frac{kT(C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}})}{\mu_0^2}.$$

Суммарная скорость кристаллизации K — средняя величина, которая складывается из скоростей кристаллизации на отдельных гранях кристалла, обусловленных некоторым различием концентраций ($C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}$) в пограничном слое над этими гранями. Если скорость кристаллизации вещества на всех гранях была бы одинаковой, то кристаллы приобретали бы шарообразную форму.

Движущей силой кристаллизации вещества является избыточное пересыщение. Скорость кристаллизации пропорциональна избыточной концентрации вещества над концентрацией насыщения $C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}}$ или же пропорциональна избыточному пересыщению, выраженному разностью ($K_{\text{пер}} - 1$).

Размер получаемых кристаллов зависит от соотношения между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. Если скорость образования зародышей относительно велика, образуется множество мелких кристаллов. По мере снижения скорости образования зародышей повышается доля крупных кристаллов.

Рост кристаллов происходит в результате диффузии вещества из основной массы раствора к поверхности растущего кристалла с последующим включением структурных частиц растворенного вещества в кристаллическую решетку.

Скорость диффузии частиц к поверхности кристалла определяется по уравнению

$$\frac{dm_{\tau}}{d\tau} = \beta S(C_{\text{п}} - C_{\text{гр}}),$$

а скорость роста кристалла

$$\frac{dm_{\tau}}{d\tau} = \beta_{\text{кр}} S(C_{\text{гр}} - C^*).$$

Общее уравнение скорости кристаллизации имеет вид

$$\frac{dm_{\tau}}{d\tau} = \frac{1}{1/\beta + 1/\beta_{\text{кр}}} \cdot S(C_{\text{п}} - C^*) = K_{\text{кр}} S(C_{\text{п}} - C^*),$$

где m_{τ} — количество диффундирующего вещества; τ — время; β и $\beta_{\text{кр}}$ — коэффициент соответственно массоотдачи и процесса кристаллизации; S — площадь поверхности кристалла; $C_{\text{п}}$ — концентрация пересыщенного раствора; $C_{\text{гр}}$ — концентрация вещества у поверхности кристалла; C^* — концентрация насыщенного раствора; $K_{\text{кр}}$ — коэффициент скорости кристаллизации.

Чаще всего лимитирующей стадией процесса кристаллизации является стадия образования кристаллической решетки из частиц, достигших поверхности кристалла. Таким образом, $\beta \gg \beta_{\text{кр}}$ и $K \approx \beta_{\text{кр}}$; $C_{\text{п}} \approx C_{\text{гр}}$.

Скорость роста кристалла

$$v_{\text{к}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{B\sigma\Delta T}{T}\right),$$

где A и B — постоянные величины; E — энергия активации молекул, Дж/моль; σ — поверхностное натяжение на гранях двухмерных зародышей, Н/м.

Для практических целей скорость образования зародышей определяют по эмпирической зависимости:

$$j = K_1(C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}})^m,$$

где K_1 — коэффициент пропорциональности; $m = 3,5 \dots 4,5$.

Методы кристаллизации. Неорганические вещества чаще всего кристаллизуют из водных растворов или водно-спиртовых, а органические вещества — также из растворов в различных органических жидкостях.

Метод кристаллизации определяется главным образом характером зависимости растворимости вещества от температуры.

В тех случаях, когда растворимость вещества мало изменяется с температурой (например, NaCl в воде), кристаллизацию производят путем частичного или полного удаления растворителя (воды) выпариванием раствора. Так как температура кипения насыщенного раствора постоянна, то такой метод кристаллизации называется *изотермическим*.

Вещества, растворимость которых сильно зависит от температуры (например, KNO₃), кристаллизуют путем охлаждения горячих растворов. В этом случае исходное количество растворителя остается в системе постоянным, поэтому данный процесс кристаллизации называется *изогидрическим*.

Кристаллизация веществ, характеризующихся средней и плавной зависимостью от температуры (например, KCl), производится одновременным охлаждением и выпариванием горячих растворов. Такой метод кристаллизации называется *комбинированным*.

Кристаллизация ряда веществ возможна путем понижения их растворимости введением в раствор различных добавок, имеющих одинаковый ион с кристаллизующим веществом. Такими добавками могут быть кислоты, соли, спирты и др. Рассматриваемый метод кристаллизации называется *высаливанием*.

Кристаллизация методом *вымораживания* состоит в охлаждении растворов до температуры ниже 0°C.

Техническим показателем процесса кристаллизации, имеющего своей целью только выделение твердого вещества из раствора, является *степень кристаллизации*, выражаемая отношением количества выделившегося твердого вещества к его содержанию в исходном растворе. Если же в результате кристаллизации должна быть достигнута очистка основного растворенного вещества от сопутствующих примесей, то показателем процесса является *степень очистки*.

15.3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Экстракцией называется процесс разделения жидких и твердых смесей путем избирательного растворения одного или нескольких компонентов в жидкостях — экстрагентах, избирательных по отношению к отдельным компонентам.

Процесс распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями широко используется в технике для экстрагирования — извлечения вещества из раствора соответствующим растворителем, который не смешивается с первым и в то же время растворяет извлекаемое вещество лучше, чем первый.

Экстракцию применяют в инженерной экологии для очистки сточных вод путем извлечения из них загрязняющих веществ (фенолов, масел, органических кислот, ионов металлов), для переработки твердых отходов (отвалы горнодобывающей промышленности, металлургических и топливных шлаков, других вторичных материальных ресурсов).

Движущей силой перехода компонентов из исходных смесей в экстрагенты является разность концентраций в обеих средах. Независимо от агрегатного состояния исходной смеси процесс экстракции базируется на законах диффузии и равновесного распределения переходящих компонентов между двумя фазами (ж — ж, т — ж).

В технологическом отношении процесс экстракции состоит из трех последовательных стадий:

- 1) перемешивания исходной смеси с экстрагентом;
- 2) механического разделения полученной гетерогенной смеси (ж — ж или т — ж) на экстракт с извлеченным компонентом и остаток исходной жидкой смеси (рафинат) или твердый остаток;
- 3) разделение экстракта на экстрагированный целевой компонент и экстрагент, возвращаемый для повторного использования.

Первые две операции чаще всего совмещаются.

15.3.1. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ

Важнейшей характеристикой экстрагента является коэффициент распределения K_p , равный отношению концентраций экстрагируемого (переходящего) компонента в фазе экстрагента y (в экстракте) и в равновесном остатке исходной смеси x , т. е. $K_p = y/x$.

Представление о коэффициенте распределения широко используется в массообменных процессах инженерной экологии, при экстракционной очистке сточных вод, экстрагировании (выщелачивании) примесей из твердых отходов и т. д.

Закон распределения устанавливает соотношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях.

При смешивании вещества с двумя несмешивающимися растворителями, в которых оно растворимо, происходит распределение этого вещества между обоими слоями в определенном соотношении, зависящем от температуры.

Согласно закону распределения Нернста, для данной температуры отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных фазах есть величина постоянная:

$$K_p = C_1/C_2, \quad (15.28)$$

где C_1 — равновесная концентрация распределяемого компонента в 1-й жидкой фазе; C_2 — равновесная концентрация распределяющегося компонента во 2-й жидкой фазе; K_p — константа (коэффициент) распределения.

Закон распределения справедлив при условии, что:

- а) концентрация третьего компонента невелика;
- б) размеры частиц третьего компонента в обеих жидких фазах одинаковы, т. е. не происходит ни диссоциации, ни ассоциации;
- в) введение третьего компонента не вызывает изменения взаимной растворимости жидкостей.

Если один из слоев является насыщенным раствором, то для сохранения равновесия и другой слой должен быть насыщенным. Поэтому вместо отношения концентраций можно написать отношение растворимостей данного вещества L_1 и L_2 в указанных растворителях и рассчитать коэффициент распределения:

$$K_p = L_1/L_2.$$

Коэффициент распределения не зависит от количеств растворенного вещества и обеих жидкостей. Он определяется только природой растворителя и растворенного вещества и температурой.

Подобно другим диффузионным процессам скорость экстракции и величина K_p растут с повышением температуры, при этом, однако, в большинстве случаев, падает избирательность экстрагента.

При распределении, например, уксусной или бензойной кислоты между водой и бензолом в бензоле образуются двойные молекулы (ассоциация), а в воде кислота слабо диссоциирована. Если принять, что ассоциация в бензоле полная, а диссоциация в воде равна нулю, т. е. что в бензоле существуют только двойные молекулы, а в воде только одинарные, то формула (15.28) примет вид:

$$K_p = C_1/\sqrt{C_2},$$

где C_1 — концентрация уксусной кислоты в воде; C_2 — в бензоле, так как молекулярный вес двойных молекул уксусной кислоты в бензоле будет вдвое больше, а число частиц вдвое меньше.

В некоторых системах распределяющееся вещество вследствие диссоциации его молекул обладает неодинаковой средней величиной частиц в разных растворителях. При этом соотношение (15.28) неприменимо, а уравнение закона распределения принимает вид

$$K_p = C_1^n/C_2,$$

где $n = M''/M'$ (M' — средняя молекулярная масса распределяющегося вещества в первой фазе; M'' — средняя молекулярная масса распределяющегося вещества во второй фазе).

Если распределяющееся вещество диссоциирует, причем степень диссоциации его в первом растворителе равна α_1 , а во втором — α_2 , то закон распределения принимает вид

$$K_p = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}. \quad (15.29)$$

Для выражения закона распределения (15.28) для концентрированных растворов концентрации следует заменить активностями

$$K_p = a_1/a_2,$$

где a_1 и a_2 — активности распределяющегося вещества в первой и во второй фазах.

Если известна зависимость активности от концентрации распределяющегося вещества в одном из растворителей и коэффициент распределения, то можно установить ту же зависимость для сопряженного раствора.

Зная коэффициент распределения K_p , можно рассчитать количество вещества, оставшееся в растворе после однократного или многократного извлечения растворителем заданного объема.

Обозначим m_0 — начальное количество экстрагируемого вещества; V_A — объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество; V_B — объем растворителя, употребляемый для одного экстрагирования; n — общее число экстрагирований; m_1, m_2, \dots, m_n — количество вещества, остающееся в первоначальном растворе после 1, 2, ..., n -го экстрагирования; K_p — коэффициент распределения экстрагируемого вещества.

Если в объем V_A растворителя A , в котором содержится m_0 растворенного вещества, добавить объем V_B растворителя B , то при равновесии в растворителе B перейдет количество $(m_0 - m_1)$ растворенного вещества, а в растворителе A останется его m_1 . Концентрация в растворителе A : $C_A = \frac{m_1}{V_A}$; в растворителе B : $C_B = \frac{m_0 - m_1}{V_B}$ и коэффициент распределения

$$K_p = \frac{m_1/V_A}{(m_0 - m_1)/V_B}.$$

Решим уравнение относительно количества вещества m_1 , оставшегося в исходном растворе A :

$$m_1 = m_0 \frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B}. \quad (15.30)$$

Если m_2 — количество, оставшееся в растворителе A после 2-го извлечения, то $\frac{m_2/V_A}{(m_1 - m_2)/V_B} = K_p$, и

$$m_2 = m_1 \frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B}. \quad (15.31)$$

При совместном решении уравнений (15.30) и (15.31) получим

$$m_2 = m_0 \left(\frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B} \right)^2.$$

После n экстрагирований в исходном растворе останется m_n кг растворенного вещества:

$$m_n = m_0 \left(\frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B} \right)^n. \quad (15.32)$$

Количество извлеченного вещества равно $m = m_0 - m_n$:

$$m = m_0 - m_n = m_0 - m_0 \left(\frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B} \right)^n = m_0 \left[1 - \left(\frac{K_p V_A}{K_p V_A + V_B} \right)^n \right].$$

Анализ формулы (15.32) приведен в приложении (пример 15.7).

15.3.2. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Жидкостная экстракция — метод разделения смесей жидкостей, основанный на различной растворимости компонентов смеси в одном и том же растворителе — экстрагенте.

Процесс состоит в извлечении одного или нескольких компонентов из жидкой смеси экстрагентом, обладающим ограниченной взаимной растворимостью, либо двумя несмешивающимися растворителями, каждый из которых преимущественно растворяет разные компоненты.

В экстрагенте должны хорошо растворяться только извлекаемые компоненты и практически не растворяться остальные компоненты исходного раствора.

Исходная жидкая смесь образует одну фазу, экстрагент — другую. Одна из этих фаз является сплошной, другая дисперсной, распределенной в первой в виде капель.

В результате взаимодействия фаз получают *экстракт* — раствор извлеченных веществ в экстрагенте и *рафинат* — остаточный исходный раствор, из которого полностью или частично извлечены экстрагируемые вещества.

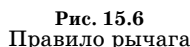
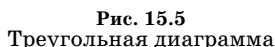
В технологическом отношении процесс экстракции состоит из трех последовательных операций:

- 1) перемешивания исходной смеси с экстрагентом;
- 2) механического разделения путем отстаивания или центрифугирования полученной гетерогенной смеси жидкость — жидкость на экстракт и остаток исходной смеси (рафинат);
- 3) разделения экстракта путем ректификации или повторной экстракции водой на экстрагированный целевой компонент и экстрагент, возвращаемый для повторного использования.

Селективное действие растворителей обусловлено различием их взаимодействия с компонентами исходной смеси вследствие разной их химической природы. Этой отличительной особенностью метода экстракции обеспечивается его широкое применение для разделения смесей с малой относительной летучестью компонентов, азеотропных смесей, выделения термически нестойких или малолетучих соединений из растворов и т. д.

Экстракция позволяет разделять такие жидкие смеси, которые другими методами разделить невозможно или затруднительно.

Равновесие в системе жидкость — жидкость. Такие системы в экстракции состоят как минимум из трех компонентов и двух фаз. При этом возможны два основных варианта: 1) два компонента практически взаимно нерастворимы, а третий растворим в двух остальных; 2) все три компонента в разной степени взаимно растворимы.



причем

$$x_a + x_b \neq x_c.$$

Тогда

$$\left. \begin{aligned} G_a \overline{ac} &= G_b \overline{bc}; \quad \frac{G_a}{bc} = \frac{G_b}{ac}; \\ G_c \overline{ac} &= G_b \overline{ab}; \\ G_c \overline{bc} &= G_a \overline{ab}; \quad \frac{G_c}{ab} = \frac{G_b}{ac} = \frac{G_a}{bc}. \end{aligned} \right\}$$

Здесь G_a, G_b, G_c — масса компонентов смеси a, b и c , кг; x_a, x_b, x_c — содержание любого компонента (A, B и C) в смеси a, b и c , % (масс.).

Эти же соотношения действительны при расслаивании смеси c на две сосуществующих фазы a и b .

Типовая тройная система, имеющая наибольшее значение, представлена на рисунке 15.7. Здесь вершина треугольника A соответствует первичному растворителю (твердое тело или жидкость), вершина B — экстрагируемому компоненту (твердое тело или жидкость), вершина C — вторичному растворителю или экстрагенту (жидкость).

На рисунке 15.7: линия $abcdKd'c'b'a'$ — пограничная (биноидальная) кривая; поле внутри этой кривой — область смесей, расслаивающихся на две сосуществующие фазы, состав которых выражается точками на кривой; поле вне пограничной кривой — область нераслаивающихся (гомогенных) растворов; точка K — критическая точка; левая часть пограничной кривой — ветвь рафинатов (остатка первичного растворителя после извлечения из него экстрагируемого вещества); правая часть пограничной кривой — ветвь экстрактов; отрезки bb', cc', dd' , соединяющие фигуративные точки сосуществующих фаз, — хорды равновесия (коноды).

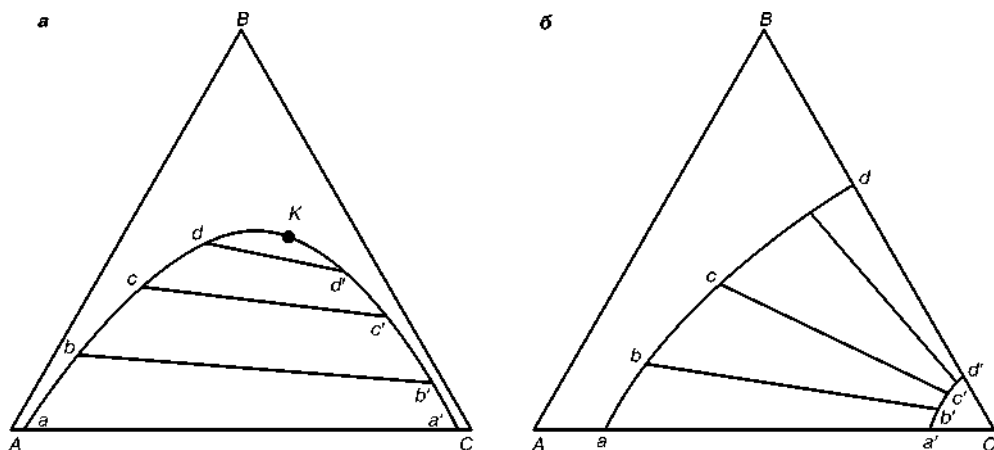


Рис. 15.7

Система жидкость — жидкость с одной (а) и с двумя (б) парами частично растворимых друг в друге компонентов (при $t = \text{const}$)

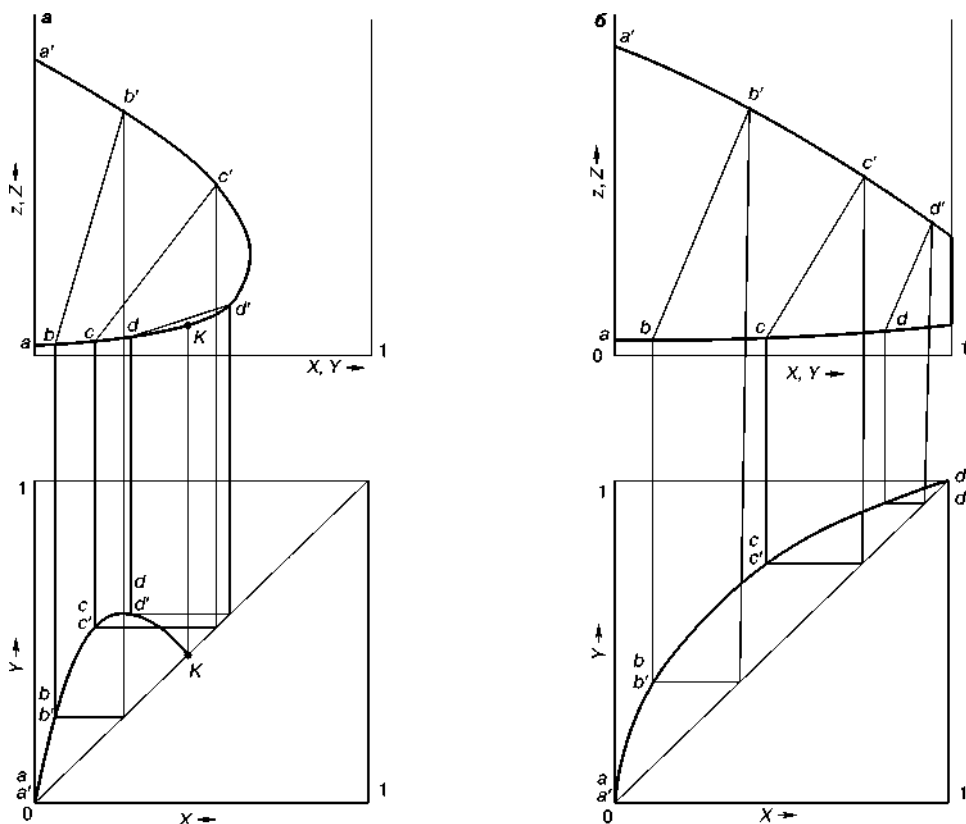


Рис. 15.8

Система жидкость — жидкость с одной (а) и с двумя (б) парами частично растворимых друг в друге компонентов (при $t = \text{const}$)

Прямоугольные диаграммы. Если взаимной растворимостью первичного (А) и вторичного (С) растворителей можно пренебречь, для графического расчета используют более удобную прямоугольную диаграмму в координатах $x'_B - y'_B$ (массовые относительные доли). При этом

$$\left. \begin{aligned} x'_B &= \frac{x_B}{100 - x_B} \frac{\text{кг экстрагируемого компонента}}{\text{кг первичного растворителя}} \text{ в фазе рафината;} \\ y'_B &= \frac{y_B}{100 - y_B} \frac{\text{кг экстрагируемого компонента}}{\text{кг вторичного растворителя}} \text{ в фазе экстракта.} \end{aligned} \right\}$$

По оси ординат откладывают отношение содержания одного из компонентов тройной системы к сумме содержаний двух других компонентов, а по оси абсцисс — отношение содержания другого компонента к этой же сумме. Часто используются, например, следующие координаты:

а) координаты $X, Y - z, Z$, и $X - Y$ (вспомогательная диаграмма для нахождения хорд равновесия) для системы ж — ж (рисунок 15.8, обозначения те же, что на рисунке 15.7):

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{x_B}{x_A + x_B} = \frac{x_B}{100 - x_C} \frac{\text{кг} B}{\text{кг} (A + B)} \text{ в фазе рафината;} \\ Y &= \frac{y_B}{y_A + y_B} = \frac{y_B}{100 - y_C} \frac{\text{кг} B}{\text{кг} (A + B)} \text{ в фазе экстракта;} \\ z &= \frac{x_C}{x_A + x_B} = \frac{x_C}{100 - x_C} \frac{\text{кг} C}{\text{кг} (A + B)} \text{ в фазе рафината;} \\ Z &= \frac{y_C}{y_A + y_B} = \frac{y_C}{100 - y_C} \frac{\text{кг} C}{\text{кг} (A + B)} \text{ в фазе экстракта.} \end{aligned} \right\}$$

Формулы для обратного пересчета:

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{1 - X}{1 + z}; \quad y_A = \frac{1 - Y}{1 + Z}; \\ x_B &= \frac{X}{1 + z}; \quad y_B = \frac{Y}{1 + Z}; \\ x_C &= \frac{z}{1 + z}; \quad y_C = \frac{Z}{1 + Z}. \end{aligned} \right\}$$

Материальный баланс жидкостной экстракции. Расчет процессов экстракции основан на совместном решении уравнений материального баланса и фазового равновесия.

Материальный баланс процесса экстракции выражается общими для массообменных процессов уравнениями. В случае частичной взаимной растворимости фаз G и L их величины, уже не будут постоянными, следовательно, и отношение G/L будет переменной величиной. Отсюда вывод — рабочая линия процесса экстракции в системе координат $y-x$ при частичной взаимной растворимости фаз не будет прямой.

Уравнение материального баланса по общим потокам в этом случае будет иметь вид

$$F + S = R + E,$$

где F и R — массовые количества соответственно исходного раствора и полученного рафината (остатка); S и E — массовые количества соответственно экстрагента и полученного экстракта.

Уравнение материального баланса можно представить графически на треугольной диаграмме состава (рис. 15.9) как процесс смешивания исходных потоков $F + S$ (с образованием тройной смеси, состав которой выражается точкой M , и последующим разделением этой смеси на конечные потоки R и E).

Как следует из рисунка 15.9, согласно правилу рычага,

$$\frac{S}{F} = \frac{FM}{SM},$$

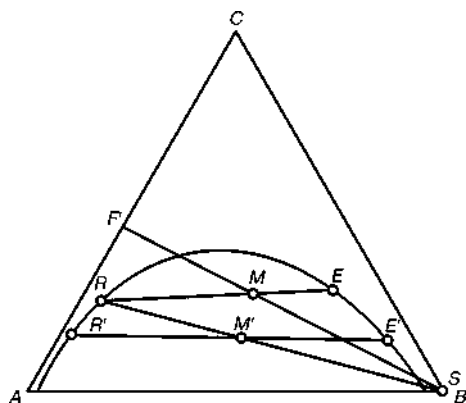


Рис 15.9
Графический расчет процесса
одноступенчатой экстракции

можно найти количество необходимого для процесса экстрагента

$$S = F \cdot \frac{FM}{SM}$$

или соотношение между количествами полученных потоков рафината и экстракта

$$\frac{R}{E} = \frac{EM}{RM},$$

а также состав любого из потоков, если заданы составы и количества трех остальных потоков.

В случае, если два компонента практически взаимно нерастворимы, а третий растворим в двух остальных, можно использовать общее для массообменных процессов уравнение материального баланса:

$$L(x_n - x_k) = G(y_k - y_n), \quad (15.33)$$

где L и G — количество соответственно очищаемой (экстрагируемой) жидкости и экстрагента; x_n и x_k — начальное и конечное содержание извлекаемого вещества в экстрагируемой жидкости; y_n и y_k — начальное и конечное содержание извлекаемого вещества в экстрагенте.

Тепловые эффекты перехода вещества из одной жидкой фазы в другую, если такой переход не сопровождается химическим взаимодействием, обычно невелики. Поэтому изменение температуры растворов в процессе экстракции следует учитывать лишь в особых случаях. Обычно же считают, что процесс протекает в изотермических условиях.

Кинетика жидкостной экстракции. Диффузия растворенного компонента представляет собой перенос вещества из одной части покоящейся системы в другую, обусловленный тепловым движением молекул и ионов. Это движение хаотично, но когда частицы одного или нескольких веществ распределены в системе неравномерно и существует градиент концентрации dC/dx , где x — направление переноса вещества, возникает направленный поток вещества, способствующий выравниванию концентраций.

Диффузию в первом приближении можно описать с помощью первого закона Фика. Рассмотрим два поперечных сечения узкого сосуда: одно на высоте x , второе — на высоте $x + dx$.

Концентрацию растворенного вещества и его осмотическое давление на уровне первого сечения обозначим через C и p , а на уровне второго сечения — соответственно $C - dC$ и $p - dp$. Если площадь поперечного сечения сосуда представить как S , то объем раствора между двумя сечениями будет Sdx , а масса растворенного в этом объеме вещества — $CSdx$.

На перемещение всех молекул, диффундирующих из нижних слоев в верхние, действует сила, равная разности осмотических давлений:

$$S[p - (p - dp)] = -Sdp,$$

а на перемещение 1 моля растворенного вещества действует сила

$$f = -\frac{dp}{Cd x}.$$

Навстречу силе f на 1 моль вещества действует сила внутреннего трения, характеризующаяся уравнением Стокса:

$$f' = 6\pi N_A \mu r u,$$

где N_A — число Авогадро; μ — динамическая вязкость раствора; r — радиус молекул диффундирующего вещества; u — скорость направленного движения молекул.

Приравняв силу f , вызывающую диффузию молекул, и силу внутреннего трения f' , получим

$$-\frac{dp}{Cdx} = 6\pi N_A \mu r u,$$

откуда

$$u = -\frac{dp}{6\pi N_A \mu r C dx}. \quad (15.34)$$

Если концентрация веществ в растворе C , то за промежуток времени dt через поверхность S со скоростью u продиффундирует dm растворенного вещества:

$$dm = SCu d\tau. \quad (15.35)$$

Подставив значение u из уравнения (15.34) в уравнение (15.35), получим

$$dm = -\frac{S dp d\tau}{6\pi N_A \mu r dx}. \quad (15.36)$$

По уравнению Клапейрона осмотическое давление

$$dp = RT dC. \quad (15.37)$$

Подставив значение (15.37) в уравнение (15.36), получим

$$dm = -\frac{SRT dC d\tau}{6\pi N_A \mu r dx}. \quad (15.38)$$

Значения универсальной газовой постоянной R , а также π и N_A известны. При заданных условиях для определенного вещества известны и значения r , μ и T . Поэтому в уравнении (15.38) их можно представить в виде постоянной величины — коэффициента диффузии D , т. е.

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \mu r}. \quad (15.39)$$

Подставив выражение (15.39) в уравнение (15.38), приходим к основному закону диффузии А. Фика:

$$dm = -DS \cdot \frac{dC}{dx} \cdot d\tau. \quad (15.40)$$

В соответствии со схемой процесса диффузии (рис. 15.10), уравнение (15.40) примет вид

$$m = -DS \cdot \frac{C - c}{x} \cdot \tau.$$

Следовательно, количество растворенного вещества m , продиффундировавшего через некоторый слой растворителя x , прямо пропорционально разности концентраций этого вещества на границах слоя $C - c$, а также времени τ , площади слоя S и обратно пропорционально толщине слоя x .

Из уравнения (15.39) видно, что коэффициент диффузии зависит от размера диффундирующих частиц и температуры: с увеличением размера частиц его величина пропорциональна

уменьшается, а с повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, скорость их движения и уменьшается вязкость раствора и растворителя, способствуя более быстрому перемещению вещества между молекулами растворителя, т. е. увеличению диффузии.

Для вещества с определенным радиусом частиц зависимость коэффициента диффузии от температуры можно представить уравнением

$$D = \frac{kT}{\mu} = 10 \cdot kT_{10}, \quad (15.41)$$

где k — константа, которая зависит от размера частиц, но не зависит от температуры; T — абсолютная температура (в процессе диффузии величина переменная); μ — вязкость растворителя при данной температуре; T_{10} — средняя абсолютная температура ($t + 273$), деленная на 10-кратную вязкость растворителя (мПа·с) при этой температуре.

Как следует из уравнения (15.41), отношение T/μ можно заменить фактором $10 \cdot T_{10}$, учитывающим влияние температуры и вязкости.

Тогда основной закон диффузии можно записать в виде уравнения

$$m = -10 \cdot kT_{10} S \cdot \frac{C - c}{x} \cdot \tau,$$

из которого видно, что на диффузию вещества в основном оказывают влияние температура, площадь поверхности диффузии, градиент концентраций на граничном слое, продолжительность и длина пути диффузии.

Знак «минус» указывает, что диффузия вещества протекает в направлении убывающих концентраций.

15.3.3. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ТВЕРДЫХ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Экстрагирование (выщелачивание) из твердых пористых сред основано на извлечении одного или нескольких компонентов из комплексного твердого материала путем их избирательного растворения в жидкостях (экстрагентах).

Процессы экстракции из твердых материалов применяются в инженерной экологии для извлечения различных целевых веществ из твердых отходов либо обезвреживания последних.

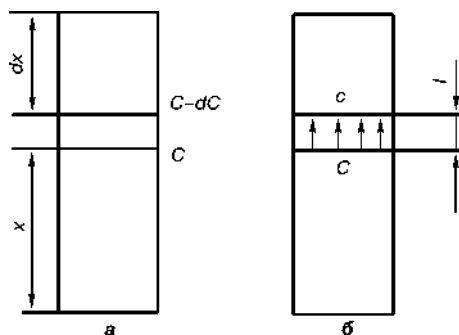


Рис. 15.10
Схема процесса диффузии

Разновидностью этого процесса является простое растворение индивидуальных твердых веществ или их смесей в жидкостях. Более сложным является процесс выщелачивания отдельных компонентов из твердых тел, состоящих из инертного (нерастворимого) скелета, в котором распределено растворимое вещество. Распределяемое вещество переходит в раствор, а инертный скелет сохраняется.

Экстрагируемые компоненты могут находиться в порах твердого тела либо в виде раствора, либо в виде твердого растворимого вещества; в этом случае экстракции предшествует растворение данного вещества.

Отличительной стороной механизма выщелачивания от простого растворения твердых веществ является то, что при экстракции межфазная граница непрерывно передвигается внутрь пористой частицы; при этом массообменное сопротивление переходу вещества в жидкость значительно больше, чем при простом растворении.

Технологический процесс экстракции из твердых материалов состоит из четырех стадий, к которым относятся: 1) собственно экстракция; 2) отделение экстракта от твердого остатка путем отстаивания и фильтрации; 3) отделение (регенерация) экстрагента от экстрагированных веществ путем выпаривания, ректификации, кристаллизации, высаливания; 4) отделение остатка экстракта от твердых нерастворимых веществ путем центрифугирования, прессования, отгонки.

Равновесие в системе твердое тело — жидкость. В непрерывном процессе экстракции растворенного вещества участвуют два потока, содержащих как минимум три компонента: 1-й поток — нерастворимое вещества A , в порах которого находится экстрагируемое вещество B и экстрагент C , и 2-й поток — раствор экстрагируемого вещества B в экстрагенте C . Первый поток обычно называется *нижним*, а второй — *верхним*.

Для трехкомпонентной системы связь между ее составом, так же как и для жидкостной экстракции, удобно представить в треугольной системе координат на плоскости равностороннего треугольника (рис. 15.11).

При непрерывном процессе экстракции происходит встречное движение потоков: 1) раствора экстрагируемого вещества B в экстрагенте C (верхний поток); 2) смеси нерастворимого вещества A , содержащегося в его порах вещества B и раствора (нижний поток). Первый из потоков является двухкомпонентным, а второй — трехкомпонентным. Вершины треугольника A , B и C соответствуют индивидуальным веществам — нерастворимому A , экстрагируемому B и экстрагенту C , стороны AB , BC и AC — бинарным смесям этих веществ ($A + B$, $B + C$, $A + C$), точки внутри треугольника — тройным смесям ($A + B + C$).

На рисунке 15.11: линия $abcde$ — пограничная кривая; поле слева — область трехкомпонентных гетерогенных смесей; поле справа — область расслаивания; сторона треугольника BC характеризует составы верхнего потока (раствор экстрагируемого вещества в растворителе); пограничная кривая характеризует составы нижнего потока (гетерогенная смесь твердого нерастворимого вещества, экстрагируемого компонента и растворителя, удержи-

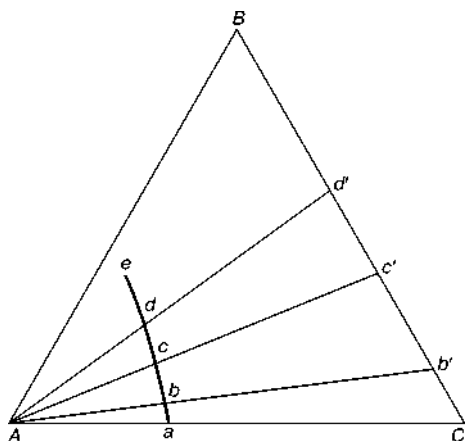


Рис. 15.11
Система твердое тело — жидкость:
при $t = \text{const.}$

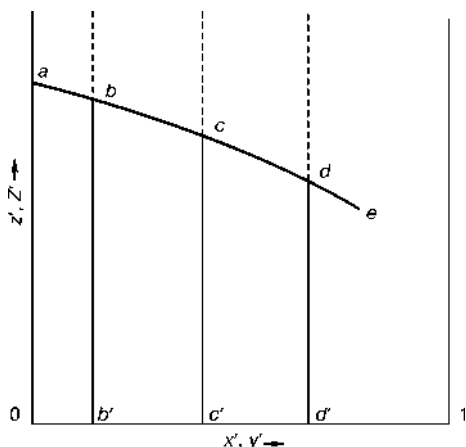


Рис. 15.12
Система твердое тело — жидкость:
при $t = \text{const.}$

ваемого в порах твердого вещества); хорды равновесия bb' , cc' , dd' при своем продолжении проходят через вершину треугольника A .

Прямоугольные диаграммы. Если взаимной растворимостью первичного (A) и вторичного (C) растворителей можно пренебречь, для графического расчета используют более удобную прямоугольную диаграмму (рис. 15.12) в координатах $x'_B - y'_B$ (массовые относительные доли).

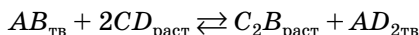
Координаты X' , $Y' - z'$, Z' для системы твердое тело — жидкость (рисунок 15.12 обозначения те же, что на рисунке 15.11):

$$\left. \begin{aligned} X' &= \frac{x_B}{x_B + x_C} = \frac{x_B}{100 - x_A} \frac{\text{кг} B}{\text{кг}(B + C)} \text{ в нижнем потоке;} \\ Y' &= \frac{y_B}{y_B + y_C} = \frac{y_B}{100 - y_A} \frac{\text{кг} B}{\text{кг}(B + C)} \text{ в верхнем потоке;} \\ z' &= \frac{x_A}{x_B + x_C} = \frac{x_A}{100 - x_A} \frac{\text{кг} A}{\text{кг}(B + C)} \text{ в нижнем потоке;} \\ Z' &= \frac{y_A}{y_B + y_C} = \frac{y_A}{100 - y_A} \frac{\text{кг} A}{\text{кг}(B + C)} \text{ в верхнем потоке.} \end{aligned} \right\}$$

В этих формулах: x_A , x_B , x_C — содержание компонентов A , B , C в фазе рафината (в нижнем потоке), % (масс.); y_A , y_B , y_C — равновесное содержание компонентов A , B , C в фазе экстракта (в верхнем потоке), % (масс.).

Физико-химическое выделение компонентов в процессе выщелачивания. В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают простое растворение (целевой компонент извлекается в раствор в составе присутствующего в исходном материале соединения) и выщелачивание с химической реакцией (целевой компонент, находящийся в исходном материале в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму).

Возможность осуществления процесса определяются величиной константы равновесия реакции K_C . Например, для случая выщелачивания



концентрационная константа равновесия K_C выражается следующим образом:

$$K_C = [C_2B]_{\text{равн}} / [CD]_{\text{равн}}^2.$$

При достижении равновесия в растворе остается неизрасходованный реагент CD :

$$[CD]_{\text{равн}} = \frac{\sqrt{[C_2B]_{\text{равн}}}}{\sqrt{K_C}}.$$

Таким образом, необходимый избыток реагента CD на 1 моль выщелачиваемого компонента AB должен быть равен

$$[CD]_{\text{изб}} = \frac{1}{\sqrt{K_C [C_2B]_{\text{равн}}}},$$

а общий расход реагента CD должен составлять

$$2 + \frac{1}{\sqrt{K_C [C_2B]_{\text{равн}}}}.$$

Константа равновесия реакции K_p , например реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$, может быть выражена различными способами: через активности a_i , коэффициенты активности γ_i и концентрации $[i]$ компонентов в условиях равновесия:

$$K_p = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b} = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_C \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b}.$$

Кинетика процесса выщелачивания. Твердое тело содержит в своем пористом объеме раствор целевого компонента. При взаимодействии с экстрагентом целевой компонент диффундирует сквозь пористую структуру твердого тела в основную массу жидкости. Диаметр пор, составляющих пористый объем, настолько мал, что жидкость, заключенная в порах, практически неподвижна. Из этого следует, что механизмом переноса растворенного вещества является молекулярная диффузия.

Основной задачей кинетики процесса экстрагирования является определение *времени контакта* взаимодействующих фаз, необходимого для достижения заданной степени извлечения экстрагируемого вещества.

Теоретическое описание этого процесса осложнено хаотическим распределением экстрагируемого вещества в нерастворимом скелете исходных твердых частиц, которые бывают пористые и часто непористые, но становятся пористыми по мере извлечения растворимого вещества. В обоих случаях процесс экстракции состоит из следующих стадий: проникновения жидкости внутрь твердой частицы, растворения экстрагируемого вещества, перемещения образовавшегося раствора к поверхности частицы и его перехода в поток жидкой фазы.

С течением времени концентрация экстрагируемого вещества в поверхностных слоях оказывается ниже, чем внутри частицы, и профиль концентрации изменяется во времени, т. е. процесс массообмена между твердыми частицами и экстрагентом является нестационарным.

В таком процессе лимитирующей стадией является скорость диффузии и перемещения экстрагируемого вещества внутри твердой частицы, изменяющаяся с течением времени, т. е. с понижением концентрации вещества в твердой частице (рис. 15.13).

Скорость выщелачивания обычно изменяется в ходе процесса и зависит от концентрации реагентов, температуры, интенсивности перемешивания, величины поверхности твердой фазы и других факторов. Поэтому в общем виде она может быть представлена выражением

$$\frac{dG}{d\tau} = -j \cdot S,$$

где G — количество выщелачиваемого вещества в твердой фазе; j — количество выщелачиваемого вещества, переходящее в раствор в единицу времени τ с единицы поверхности твердой фазы (удельная скорость выщелачивания); S — поверхность взаимодействия фаз.

При полной модели взаимодействия в системе твердое тело — жидкость, соответствующей растворению с обменной реакцией, процесс включает диффузию реагента к поверхности твердой фазы через пограничный слой жидкости, диффузию реагента через слой твердого продукта реакции или слой инертного материала, химическую реакцию на поверхности выщелачиваемого вещества, диффузию растворенного вещества от реакционной поверхности через твердый слой и пограничный слой жидкости.

В случае необратимой реакции (т. е. $1/K_p \approx 0$) выражения для потока выщелачивания j имеет вид:

$$j = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/k}, \quad (15.42)$$

где C_0 — концентрация реагента в растворе; δ_1 и δ_2 — величины соответственного пограничного слоя жидкости и твердого продукта реакции; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии соответственно реагента в растворе и слое продукта реакции; k — константа скорости прямой реакции.

Величина $D_i/\delta_i = \beta_i$ является коэффициентом массопередачи, а обратная величина $1/\beta_i = \delta_i/D_i$ — диффузионным сопротивлением. Величину $1/k$ называют химическим сопротивлением.

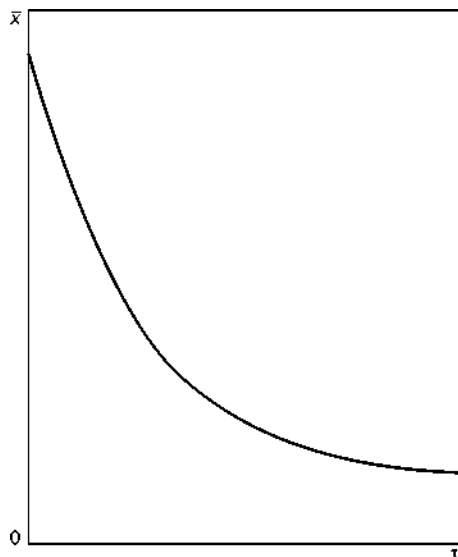


Рис. 15.13
Кривая скорости процесса экстракции:
 \bar{x} — средняя концентрация по объему твердой фазы; τ — время.

Сумма диффузионных и химического сопротивления представляет общее сопротивление процессу:

$$1/\beta_{\Sigma} = 1/\beta_1 + 1/\beta_2 + 1/k,$$

откуда общий коэффициент массопередачи

$$\beta_{\Sigma} = \frac{1}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/k},$$

и с учетом (15.42)

$$j = \beta_{\Sigma} C_0.$$

При установившемся режиме для потока выщелачивания и его отдельных стадий справедливо равенство

$$j = \beta_{\Sigma} C_0 = \beta_1(C_0 - C_1) = \beta_2(C_1 - C_2) = kC_2,$$

где C_1 и C_2 — концентрации реагента соответственно на границе раствор — инертная твердая фаза и на поверхности ядра выщелачиваемого материала.

Математическое описание процесса экстрагирования в простейшем виде выражается законом Фика:

$$G = D \cdot \frac{S \Delta C}{\delta_m} \cdot \tau,$$

где G — количество извлекаемого вещества, кг; D — коэффициент диффузии переходящего вещества, $\text{м}^2/\text{с}$; S — поверхность контакта фаз, м^2 ; ΔC — разность концентраций переходящего вещества во взаимодействующих фазах, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ — продолжительность процесса, с; δ_m — толщина частицы твердого материала, м.

Для увеличения поверхности контакта фаз и создания легко проницаемой для растворителя массы твердый материал предварительно измельчают. Необходимая величина движущей силы процесса ΔC образуется при противоточном движении контактируемых сред, а продолжительность процесса τ в основном обусловлена допустимым остаточным содержанием экстрагируемого вещества в обрабатываемом материале.

Количество экстрагируемого вещества $m_{\text{вн}}$, кг, переходящего за счет внутренней диффузии в твердом материале,

$$m_{\text{вн}} = D_{\text{вн}} \cdot \frac{S(C_1 - C_2)}{\delta_{\text{ч}}} \cdot \tau, \quad (15.43)$$

где $D_{\text{вн}}$ — коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; S — поверхность контакта фаз, м^2 ; C_1 и C_2 — средние концентрации экстрагируемого вещества соответственно в твердом теле и в пограничном слое, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\delta_{\text{ч}}$ — толщина частицы.

Количество экстрагируемого вещества $m_{\text{внш}}$, кг, переходящего в экстрагент за счет внешней диффузии,

$$m_{\text{внш}} = D_{\text{внш}} \cdot \frac{S(C_2 - C_3)}{\delta_{\text{сл}}} \cdot \tau,$$

где $D_{\text{внш}}$ — коэффициент внешней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; C_3 — средняя концентрация экстрагируемого вещества в экстракте, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\delta_{\text{сл}}$ — толщина пограничного слоя, м.

ГЛАВА 16 АБСОРБЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Абсорбцией называют процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем — *абсорбентом*. Поглощение газа может происходить либо за счет его растворения в абсорбенте (это *физическая абсорбция* или просто абсорбция), либо в результате его химического взаимодействия с абсорбентом (это *хемосорбция*). Абсорбируемые компоненты газовой смеси называют *абсорбтивом*, а не абсорбируемые — *инертном*, или *инертным газом*.

Физическая абсорбция обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора — *десорбция*. Сочетании абсорбции и десорбции позволяет многократно применять поглотитель и выделять поглощенный газ в чистом виде.

В инженерной экологии абсорбция используется для очистки газовых выбросов от вредных примесей (например, очистка топочных газов от двуокиси серы, очистка от фтористых соединений газов, выделяющихся при производстве минеральных удобрений), сочетающегося часто с улавливанием ценных веществ.

При абсорбции содержание газа в растворе зависит от свойств газа и жидкости, давления, температуры и состава газа.

В состоянии равновесия при постоянных температуре и общем давлении однозначная связь между парциальным давлением поглощаемого вещества и составом жидкой фазы выражается законом Генри: *при постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором*:

$$p^* = Ex,$$

где p^* — парциальное давление растворимого газа над жидкостью в условиях равновесия; E — коэффициент Генри (см. табл. П.12 приложения); x — мольная доля растворимого вещества газа.

Как правило, растворение газов в воде происходит с выделением тепла и с уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов снижается (см. табл. П.12 и П.49 приложения).

16.1. БАЛАНСОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ

Материальный баланс. Количество компонента, передаваемого при абсорбции из одной фазы в другую, равно убыли компонента в газовой фазе и равно приросту его в жидкой фазе.

В расчетах процессов абсорбции используются уравнения материального и энергетического балансов.

По направлению относительного движения фаз различают: *прямоток*, *противоток* и *перекрестный ток*. Наиболее часто в технике газоочистки используются прямоток и противоток.

При прямотоке взаимодействующие фазы движутся в одном направлении, и по пути их движения происходит массообмен (рис. 16.1).

Для бесконечно малого отрезка пути, на котором составы материальных потоков изменяются соответственно на dx и dy , справедливо уравнение материального баланса

$$\begin{aligned}dG &= -dL; \\d(G_y) &= -d(L_x),\end{aligned}$$

означающее, что уменьшение количества вещества в одной фазе равно увеличению его количества в другой фазе.

Интегрированием этих уравнений в пределах изменения переменных от их значений на входе до значений на выходе получим:

$$\begin{aligned}G_K - G_H &= L_H - L_K; \\G_K y_K - G_H y_H &= L_H x_H - L_K x_K,\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}G_H + L_H &= G_K + L_K; \\G_H y_H + L_H x_H &= G_K y_K + L_K x_K.\end{aligned}\tag{16.1}$$

Исходя из этих уравнений, нетрудно получить соотношение, описывающее изменение составов материальных потоков вдоль поверхности раздела фаз. Интегрирование в пределах от начальных значений, входящих в это соотношение, до их значений в произвольном сечении аппарата G , L , y_i и x_i дает зависимость

$$\begin{aligned}G_H + L_H &= G + L = \text{const}; \\G_y + L_x &= G_H y_H + L_H x_H = \text{const}.\end{aligned}$$

Как следует из этого соотношения, общее количество компонента, а также количество компонента, распределяемого по всей высоте аппарата, остаются неизменными. Происходит лишь перераспределение его между фазами.

Если способ выражения составов выбран так, чтобы величины G и L мало изменялись по длине аппарата, то из уравнения (16.1) получим соотношение

$$y = y_H - \frac{L}{G}(x - x_H),\tag{16.2}$$

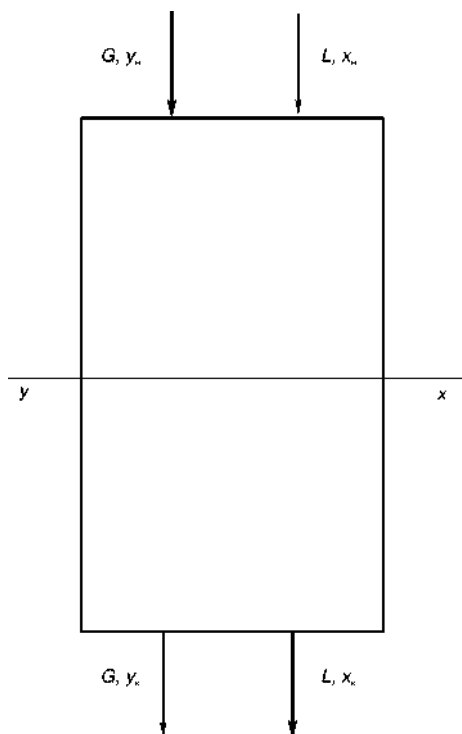


Рис. 16.1
Схема материальных потоков
при прямотоке

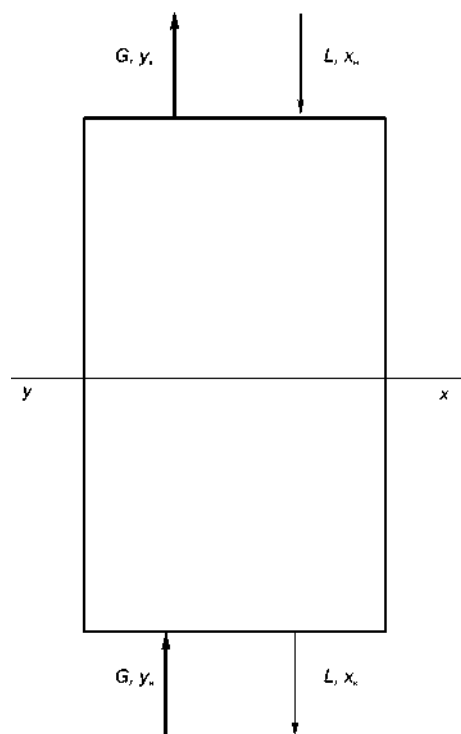


Рис. 16.2
Схема материальных потоков
при противотоке

которое называется *уравнением рабочей линии*. Оно выражает связь составов взаимодействующих фаз в любом сечении аппарата. При $L/G = \text{const}$ рабочая линия — прямая, т. е. составы взаимодействующих фаз находятся в линейной зависимости. При $L/G \neq \text{const}$ зависимость $y = f(x)$ отклоняется от линейной.

При противотоке уравнения материального баланса для любого сечения аппарата (рис. 16.2) будут иметь вид:

$$\begin{aligned} dG &= dL; \\ d(G_y) &= d(L_x). \end{aligned}$$

После интегрирования этих уравнений для любого сечения аппарата получим:

$$G_n y_n - L_k x_k = G_k y_k - L_n x_n = G_y - L_x.$$

Если $G_n \approx G_k$ и $L_n \approx L_k$, то

$$y = y_n + \frac{L}{G}(x - x_k) = y_k + \frac{L}{G}(x - x_n). \quad (16.3)$$

Эта зависимость является уравнением рабочей линии процесса массопередачи при противотоке.

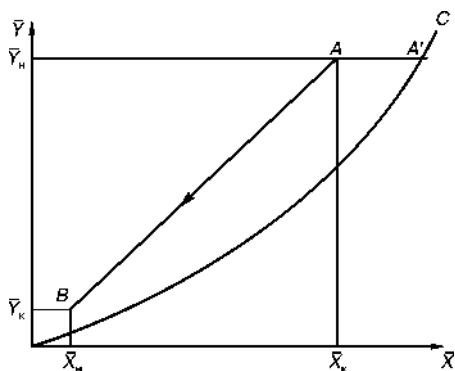
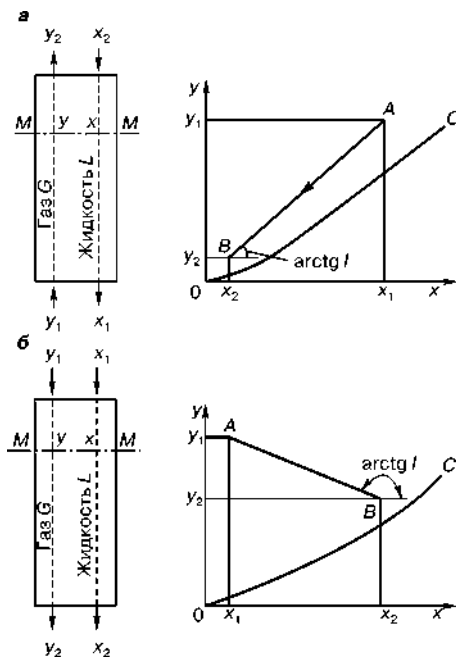


Рис. 16.3
Линия равновесия и рабочая линия
процесса абсорбции

Рис. 16.4
Схема материального баланса
и построение рабочей линии:
а — при противотоке; б — при прямотоке;
AB — рабочая линия; OC — линия равновесия.



Как видно из уравнений (16.2) и (16.3), при $L/G = \text{const}$ рабочая линия в координатах x – y это прямая (рис. 16.3) с тангенсом угла наклона $\text{tg} \alpha = L/G$, отсекающая от оси ординат отрезок, равный

$$b = \frac{Gy_k - Lx_k}{G}.$$

Минимальный расход абсорбента определяют по тангенсу угла наклона рабочей линии, соответствующей состоянию равновесия, отбираемого из абсорбера раствора с поступающим в него газом.

На рисунке 16.4 показаны схемы построения рабочей линии при противотоке и прямотоке.

Связь между составами материальных потоков и отношением их расходов при $G_n \approx G_k$ и $L_n \approx L_k$ можно представить зависимостью

$$\frac{L}{G} = \frac{y_n - y_k}{x_k - x_n}. \quad (16.4)$$

Количество поглощенного абсорбентом вещества можно найти, используя уравнение материального баланса

$$W = G(y_n - y_k) = L(x_k - x_n). \quad (16.5)$$

В процессах абсорбции расходы инертного газа и абсорбента практически не изменяются. Поэтому при расчете этих процессов величинами L и G в уравнениях материального и теплового балансов принято выражать расходы абсорбента и инертного газа, а величинами x_i и y_i в этих уравнениях и уравнениях фазового равновесия — содержание компонента i в жидкой и

газовой фазе, приходящегося соответственно на единицу массы абсорбента и инертного газа.

Энергетический (тепловой) баланс. Уравнение энергетического баланса для прямотока:

$$G_{\text{н}}i_{\text{н}} + L_{\text{н}}j_{\text{н}} + Q = G_i + L_j,$$

где $i_{\text{н}}$ и $j_{\text{н}}$ — соответственно энтальпии потоков $G_{\text{н}}$ и $L_{\text{н}}$; Q — количество теплоты, подводимое (отводимое) из окружающей среды, на участке от входа потоков $G_{\text{н}}$ и $L_{\text{н}}$ до рассматриваемого сечения аппарата; G, L и i, j — соответственно расходы и энтальпии материальных потоков в рассматриваемом сечении аппарата.

Если процесс проводится в адиабатических условиях, т. е. $Q = 0$, то

$$G_{\text{н}}i_{\text{н}} + L_{\text{н}}j_{\text{н}} = G_i + L_j.$$

Энергетический баланс для противотока:

$$G_{\text{н}}i_{\text{н}} - L_{\text{к}}j_{\text{к}} + Q' = G_i - L_j = G_{\text{к}}i_{\text{к}} - L_{\text{н}}j_{\text{н}} - Q'',$$

где Q' — количество теплоты, вводимой в аппарат на участке от места входа потока $G_{\text{н}}$ до рассматриваемого сечения аппарата; Q'' — количество теплоты, подводимой на участке от рассматриваемого сечения аппарата до выхода потока.

Особенность процесса абсорбции состоит в том, что из-за малой относительной летучести абсорбента перенос вещества происходит преимущественно в одном направлении — из газовой фазы в жидкую. Переход вещества из газового состояния в конденсированное (жидкое) сопровождается уменьшением энергии этого вещества. В результате в процессе абсорбции происходит выделение теплоты, количество которой равно произведению количества поглощенного вещества на теплоту его конденсации. Связанное с этим повышение температуры взаимодействующих фаз, которое определяется по уравнению теплового баланса, приводит к уменьшению равновесного содержания поглощаемого компонента в жидкой фазе, т. е. разделение компонентов ухудшается. Поэтому при необходимости теплоту абсорбции отводят.

Если абсорбция ведется без отвода теплоты или с неполным его отводом, температура повышается вследствие выделения тепла при растворении газа в жидкости. Повышение температуры ведет к повышению равновесного парциального давления компонента и к сдвигу линии равновесия вверх. Движущая сила процесса при этом уменьшается и условия абсорбции ухудшаются.

Количество выделяющегося при абсорбции тепла, Вт, составляет

$$Q = Mq_{\text{д}} = q_{\text{д}}L(\bar{X}_1 - \bar{X}_2), \quad (16.6)$$

где M — количество поглощенного компонента, кг/с; $q_{\text{д}}$ — дифференциальная теплота растворения, Дж/кг, т. е. количество тепла, выделяющегося при поглощении 1 кг компонента в растворе данной концентрации.

Если абсорбция ведется без отвода тепла, можно считать, что все выделяющееся тепло идет на нагревание жидкости:

$$Q = Lc(t_1 - t_2), \quad (16.7)$$

где c — удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·град); t_1 и t_2 — температуры жидкости на выходе и входе.

Приравнивая правые части уравнений (16.6) и (16.7), получим уравнение теплового баланса процесса абсорбции без отвода тепла:

$$q_d(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) = c(t_1 - t_2),$$

откуда можно получить значение текущей температуры при составе жидкости \bar{X} :

$$t = t_2 + \frac{q_d}{c}(\bar{X} - \bar{X}_2). \quad (16.8)$$

При построении линии равновесия для каждого значения \bar{X} надо определить температуру t по уравнению (16.8), а затем найти для этих значений температуры и концентрации поглощаемого вещества в жидкости \bar{X} равновесное значение абсорбируемого вещества в газовой смеси \bar{Y}^* .

Для расчетов \bar{Y}^* используют полученные по уравнению Генри $p^* = Ex$ значения равновесного парциального давления растворимого газа p^* при данной температуре и по нему вычисляют равновесное содержание \bar{Y}^* (в относительных массовых концентрациях, кг/кг инертного газа) по формуле

$$\bar{Y}^* = \frac{M_k}{M_n} \cdot \frac{p^*}{P - p^*}, \quad (16.9)$$

где M_k и M_n — молекулярные массы абсорбируемого вещества и инертного (неабсорбируемого) газа; P — общее давление газовой смеси.

16.2. ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ

При взаимодействии двух фаз, согласно второму закону термодинамики, их состояние изменяется в направлении достижения равновесия, характеризующегося равенством температур и давлений фаз, а также химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах.

Движущей силой процесса переноса любого компонента из одной фазы в другую является разность химических потенциалов этого компонента во взаимодействующих фазах. Перемещение компонента происходит в направлении уменьшения его химического потенциала. Поскольку химические потенциалы компонентов неидеальных смесей являются сложными функциями состава, при анализе процессов массопередачи обычно рассматривают изменение не химических потенциалов, а концентраций компонентов.

Таким образом, в качестве движущей силы процесса массопереноса компонента i из объема фазы к границе раздела или в обратном направлении принимается разность концентраций этого компонента на границе раздела фаз и в объеме рассматриваемой фазы. Так, если концентрация компонента i в отдающей фазе равна y_i , а в принимающей x_i и на границе раздела фаз концентрации соответственно равны y_i^* и x_i^* , то движущая сила процесса переноса в отдающей фазе будет равна $y_i - y_i^*$, а в принимающей $x_i^* - x_i$.

Определение движущей силы по диаграмме $y-x$. Построение процесса абсорбции на диаграмме $y-x$, т. е. построение в этих координатах рабочей линии, дает возможность определить движущую силу непосредственно при помощи этой диаграммы (рис. 16.5). Из рисунка 16.5 видно, что для любой точки M рабочей линии, вертикальный отрезок MN , ограниченный рабочей линией и линией равновесия, равен движущей силе $(y - y^*)$, выраженной через концентрацию газа. Горизонтальный отрезок MP , ограниченный теми же линиями, равен движущей силе $(x^* - x)$, выраженной через концентрацию жидкости.

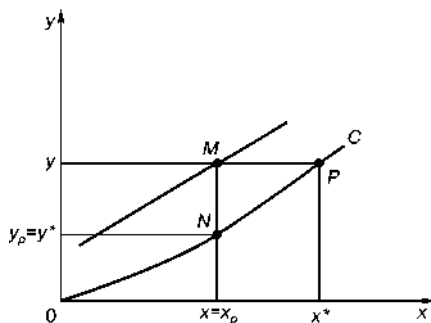


Рис. 16.5
Графическое определение движущей силы на диаграмме $y-x$

Средняя движущая сила. Концентрации газовой и жидкой фазы изменяются при движении фаз вдоль поверхности их соприкосновения; вследствие этого изменяется вдоль поверхности их соприкосновения и движущая сила массопередачи. При расчете пользуются средним значением движущей силы.

Аналитический метод. В общем случае среднюю движущую силу можно представить как интегральную величину

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{y_1 - y_2}{\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*}}. \quad (16.10)$$

Если зависимость y^* от x выражена математическим уравнением, то интеграл в уравнении (16.10) может быть найден в общем виде и для числа единиц переноса можно получить аналитическое выражение. При сложном виде зависимости y^* от x получаются сложные выражения, неудобные для практического использования, в этом случае следует отдать предпочтение графическим методам или численному интегрированию.

Простое аналитическое выражение для средней движущей силы процесса абсорбции можно получить, если рабочая линия и линия равновесия прямые, т. е. $y^* = mx + b$.

Средняя движущая сила по уравнению (16.10):

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{\ln \frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*}}$$

или

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}}, \quad (16.11)$$

где Δ_1 и Δ_2 — движущие силы в начале и конце процесса абсорбции: $\Delta_1 = y_1 - y_1^* = y_1 - (mx_1 + b)$; $\Delta_2 = y_2 - y_2^* = y_2 - (mx_2 + b)$.

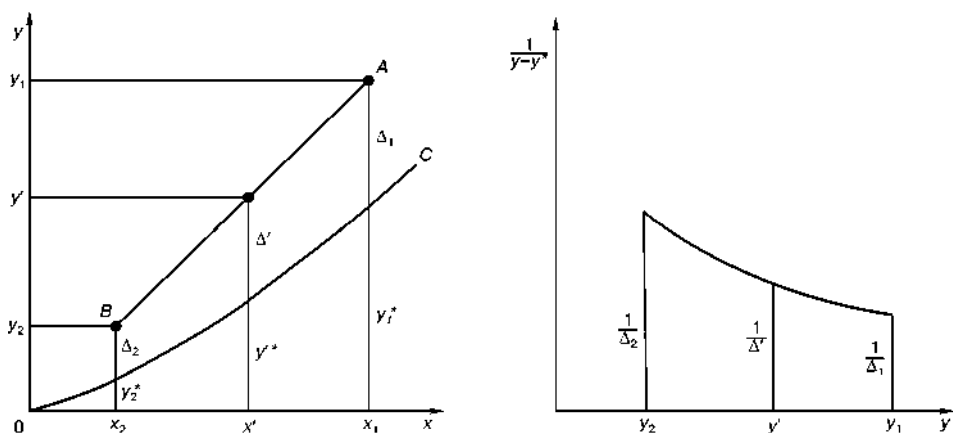


Рис. 16.6

Определение средней движущей силы методом численного интегрирования:
 AB — рабочая линия; OC — линия равновесия.

Формула (16.11), по которой средняя движущая сила определяется как среднелогарифмическая из Δ_1 и Δ_2 , применима при любых единицах для измерения движущей силы.

Если $2 > \frac{\Delta_1}{\Delta_2} > 0,5$, то с достаточной точностью среднюю движущую силу можно найти как среднеарифметическую:

$$\Delta_{cp} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}. \quad (16.12)$$

Методы численного интегрирования. При не прямой линии равновесия применяют также метод определения средней движущей силы с разбивкой общего интервала изменения концентраций на участки. Так, например, можно разбить отрезок $(y_1 - y_2)$ на два равных участка (рис. 16.6). Для каждого участка движущая сила находится как среднелогарифмическая или среднеарифметическая.

Среднюю движущую силу в этом случае определяют по выражению

$$\Delta_{cp} = \frac{6}{\frac{1}{\Delta_1} + \frac{4}{\Delta'} + \frac{1}{\Delta_2}}.$$

Расчет по трем значениям Δ дает удовлетворительные результаты, если отношение максимального значения Δ_{max} к минимальному Δ_{min} составляет $(\Delta_{max}/\Delta_{min}) < 6$. При большем значении этого отношения расчет можно уточнить, разделив отрезок $(y_1 - y_2)$ на 4 участка со значениями: $\Delta_1 = y_1 - y_1^*$; $\Delta' = y' - y'^*$; $\Delta'' = y'' - y''^*$; $\Delta''' = y''' - y'''^*$ и $\Delta_2 = y_2 - y_2^*$. Тогда средняя движущая сила:

$$\Delta_{cp} = \frac{12}{\frac{1}{\Delta_1} + 4\left(\frac{1}{\Delta'} + \frac{1}{\Delta''}\right) + \frac{2}{\Delta''} + \frac{1}{\Delta_2}}. \quad (16.13)$$

Разбивка отрезка $(y_1 - y_2)$ на еще большее число участков сильно усложняет расчет.

16.3. КИНЕТИКА ФИЗИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИИ

Согласно уравнению материального баланса, поток любого компонента в отдающей и принимающей фазах одинаков. Согласно правилу линейности, поток вещества W_i можно представить так:

$$W_i = \beta_y(y - y_i^*) = \beta_x(x_i^* - x_i),$$

где β_y и β_x — коэффициенты массоотдачи, характеризующие кинетику переноса соответственно в отдающей и принимающей фазах.

Коэффициенты массоотдачи. Коэффициенты массоотдачи определяют перенос рассматриваемого вещества в одной из фаз через единицу поверхности поперечного сечения при движущей силе, равной единице.

Уравнение массоотдачи, т. е. переноса вещества к поверхности соприкосновения фаз (или от этой поверхности) можно написать в виде

$$W = \beta S \Delta,$$

где W — количество вещества, переносимого в единицу времени; S — поверхность соприкосновения (контакта) фаз; Δ — движущая сила процесса (разность концентраций); β — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом массоотдачи и представляющий собой количество вещества, переносимого внутри фазы в единицу времени через единицу поверхности при движущей силе, равной единице.

При переносе вещества из газовой фазы к поверхности соприкосновения движущая сила равна $(y - y_p)$, а при переносе от поверхности соприкосновения в жидкую фазу она составляет $(x_p - x)$. Здесь y_p и x_p обозначают концентрации у поверхности раздела фаз.

Коэффициент массоотдачи имеет размерность [кмоль/(м²·с·(ед. движ. силы))] или [кг/(м²·с·(ед. движ. силы))] в зависимости от того, выражено W в кмоль/с или кг/с.

Движущая сила может быть выражена в различных единицах, используемых для выражения состава фаз. В соответствии с принятыми единицами для движущей силы можно получить разные формы коэффициентов массоотдачи. Сводка различных форм коэффициентов массоотдачи приведена в таблице П.50 приложения. Для упрощения в таблице представлены выражения всех указанных форм только через β_c .

В основном используются две системы форм коэффициентов массоотдачи:

1) при выражении движущей силы в мольных долях, т. е. коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах будут соответственно равны β_y и β_x (система $y - x$);

2) при выражении движущей силы в газовой фазе через парциальные давления, а в жидкой фазе через объемные концентрации (система $p - C$), соответствующие коэффициенты массоотдачи будут равны β_p и β_C .

Связь между этими системами устанавливается следующими уравнениями:

- для газовой фазы

$$\beta_y = \frac{\beta_p P}{RT}; \quad (16.14)$$

- для жидкой фазы

$$\beta_x = \beta_{\text{ж}} \frac{\rho_{\text{ж}}}{M_{\text{ж}}}. \quad (16.15)$$

Для перехода от коэффициентов массоотдачи, выраженных в кмоль/[м²·с·(ед. движ. силы)] надо первые умножить на молярную массу $M_{\text{к}}$ абсорбируемого компонента.

Коэффициент массопередачи. Основное уравнение массопередачи имеет следующий вид:

$$W = KS\Delta, \quad (16.16)$$

где W — количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую; K — коэффициент массопередачи; S — поверхность соприкосновения фаз; Δ — движущая сила процесса массопередачи.

Коэффициенты массопередачи характеризуют кинетику процесса распределения компонента из отдающей фазы в принимающую, т. е. во всей системе в целом. Величины, обратные коэффициентам массоотдачи, имеют смысл сопротивлений массопереносу в соответствующих фазах и называются фазовыми сопротивлениями массоотдачи. Относительный вклад фазовых сопротивлений в общее сопротивление зависит от условий фазового равновесия.

Из уравнения (16.16) следует, что коэффициент массопередачи выражает количество вещества, переходящего из одной фазы в другую за единицу времени через единицу поверхности соприкосновения при движущей силе, равной единице.

Кинетические закономерности абсорбции описываются общим уравнением массопередачи для двухфазных систем

$$W_i = K_y S(y_i - y_i^*)\tau = K_x S(x_i^* - x_i)\tau,$$

где K_y и K_x — общие коэффициенты массопередачи, рассчитанные по разности концентраций распределяемого компонента соответственно для отдающей и принимающей фаз.

Если допустить, что на границе раздела фазы находятся в равновесии, то можно записать:

$$y_i^* = m \cdot x_i,$$

где m — константа равновесия, или коэффициент распределения, компонента i .

Связь между коэффициентами массопередачи K_x , K_y и массоотдачи β_x и β_y определяется соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_x} &= \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{m\beta_y}; \\ \frac{1}{K_y} &= \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}. \end{aligned} \quad (16.17)$$

Чем меньше растворимость газа, тем больше величина коэффициента распределения m ; для труднорастворимых газов величина m имеет наибольшее значение. Если m велико, то величина $m/\beta_x \ll 1/\beta_y$, тогда можно считать,

что $K_y \approx \beta_x/m$, т. е. в данном случае диффузионное сопротивление сосредоточено в жидкой фазе. Если величина m мала, то $m/\beta_x \ll 1/\beta_y$ и можно полагать, что $K_y \approx \beta_y$, т. е. в этом случае все диффузионное сопротивление сосредоточено в газовой фазе.

Если $m > 1$ (т. е. при равновесии $y_i > x_i$), то основное сопротивление сосредоточено в жидкой фазе, состав которой обозначен буквой x , если же $m < 1$, то преобладает сопротивление газовой фазы, состав которой обозначен буквой y . Когда фазовые сопротивления массоотдачи значительно различаются, коэффициент массопередачи примерно равен меньшему коэффициенту массоотдачи, т. е. общее сопротивление переносу вещества лимитируется той фазой, в которой коэффициент массоотдачи меньше.

Размерность коэффициента массопередачи зависит от размерности движущей силы. Например, если движущая сила выражается в виде разности объемных концентраций ΔC , т. е. $\text{кг}/\text{м}^3$, то размерность коэффициента массопередачи согласно уравнению (16.16):

$$K_C = \frac{W}{S\Delta} = [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}/\text{м}^3)] = [\text{м}/\text{с}].$$

В уравнениях абсорбции движущую силу в газовой фазе $y_i - y_i^*$ часто заменяют на $p_i - p_i^*$ (p_i — рабочее парциальное давление распределяемого компонента в газовой смеси, p_i^* — равновесное давление компонента над абсорбентом, соответствующее рабочей концентрации в жидкости).

Если движущая сила Δ выражена через разность парциальных давлений Δp , т. е. в Па ($\text{Н}/\text{м}^2$), размерность коэффициента массопередачи:

$$K_p = [\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Н}/\text{м}^2] = [\text{кг}/\text{с} \cdot (\text{кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2)] = [\text{с}/\text{м}].$$

Связь между коэффициентами массопередачи K_C и K_p на основании формулы $C_i = \frac{M_i p_i}{RT}$ выражается соотношением:

$$K_p = \frac{M_K}{RT} \cdot K_C, \quad (16.18)$$

где M_K — молярная масса компонента, $\text{кг}/\text{моль}$; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); T — абсолютная температура, К .

Если движущая сила выражена через разность молярных долей, коэффициент массопередачи будет равен:

$$K = \frac{M_K \rho}{M_{cp}} K_C = P K_p [\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} (\text{мол. доля})], \quad (16.19)$$

где ρ — плотность фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$; M_{cp} — средняя молярная масса фазы.

Если же движущая сила выражена в виде разности относительных массовых составов ($\text{кг}/\text{кг}$), то при небольших концентрациях компонента коэффициент массопередачи составит:

$$K \cong \rho K_C \cong \frac{M_H}{M_K} \cdot P \cdot K_p [\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} (\text{кг}/\text{кг})], \quad (16.20)$$

где M_H — молекулярная масса носителя; P — общее давление, Па.

Иногда коэффициент массопередачи относят к единице рабочего объема аппарата (*объемный коэффициент массопередачи*). В этом случае коэффициент массопередачи определяется соотношением

$$K_V = Ks,$$

где s — поверхность соприкосновения фаз, отнесенная к единице рабочего объема аппарата, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Размерность объемного коэффициента массопередачи при движущей силе, выраженной в $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$K_V = [1/\text{с}].$$

При практических расчетах за единицу времени часто принимают час (ч), а за единицу разности парциальных давлений — ат или мм рт. ст. Тогда размерность коэффициента массопередачи K_C будет $\text{м}/\text{ч}$, а K_p — $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат})$ или $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.})$. Для пересчета коэффициентов массопередачи в нужные значения надо соответствующую величину коэффициента умножить на следующие переводные множители:

$$\begin{aligned} \text{м}/\text{с} \times 3600 &= \text{м}/\text{ч}; \\ \text{с}/\text{м} \times 3,53 \cdot 10^8 &= \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат}); \\ \text{с}/\text{м} \times 4,8 \cdot 10^5 &= \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.}); \\ \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.}) \times 735 &= \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат}). \end{aligned}$$

16.4. ПРОЦЕСС ХЕМОСОРБЦИИ

Для ускорения процессов абсорбции часто используют абсорбенты в виде растворов различных веществ, вступающих в химическую реакцию с абсорбируемыми газообразными компонентами, т. е. при абсорбции, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе, абсорбируемый компонент вступает в реакцию с поглотителем.

В этих случаях кинетика абсорбции определяется не только интенсивностью массообмена, но также скоростью протекания химической реакции.

При протекании в жидкой фазе реакции между растворенным газообразным компонентом и поглотителем часть компонента переходит в связанное состояние и концентрация свободного компонента в жидкости понижается. Такое понижение приводит к увеличению концентрационного градиента и ускорению абсорбции в жидкой фазе по сравнению с физической абсорбцией. Это ускорение тем больше, чем выше скорость химической реакции, т. е. чем быстрее растворенные молекулы компонента переходят в связанное состояние.

Протекание химической реакции в процессе абсорбции оказывает влияние как на равновесие между фазами, так и на кинетику абсорбции. В этом случае кинетика абсорбции определяется не только скоростью массообмена, но и кинетическими закономерностями реакции.

Для хемосорбционных процессов, когда растворенный газ реагирует с жидкостью, равновесие определяется с использованием константы химической реакции. Так, в простейшем случае, если в жидкой фазе идет обрати-

мая реакция между абсорбируемым компонентом A и активным веществом поглотителя B с образованием продукта D ($A + B \rightleftharpoons D$) и если система следует закону Генри (при небольших концентрациях раствора), то константа фазового равновесия ψ' определяется по формуле

$$\psi' = \frac{E'}{1 + K_p C_B},$$

где E' — коэффициент Генри, зависящий от p , T и состава растворителя; K_p — константа равновесия; C_B — концентрация активного вещества — поглотителя.

Если при абсорбции газа A раствором хемосорбента B протекает реакция $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, то константа равновесия K_p равна

$$K_p = \frac{(cX_{\text{хим}}/a)^{c/a} (dX_{\text{хим}}/a)^{d/a}}{(N_A - X_{\text{хим}})(N_B - bX_{\text{хим}}/a)^{b/a}},$$

где N_A и N_B — число молей веществ A и B до реакции; $X_{\text{хим}}$ — число молей газа A , прореагировавшего с хемосорбентом B при равновесии.

Величина $N_A - X_{\text{хим}} = X_{\text{физ}}$, где $X_{\text{физ}}$ — количество газа, содержащегося в растворителе вследствие физической абсорбции. В наиболее простом случае (когда общее количество растворенного вещества $X \rightarrow 0$) $X_{\text{физ}} = p_A^* / E'$, где E' — коэффициент Генри. В более сложном случае учитывают коэффициент $E_{\text{физ}}$, зависящий еще и от концентрации растворенного вещества A . Обычно $X_{\text{физ}} < X_{\text{хим}}$, поэтому $X_{\text{хим}} \approx X$. В этом случае равновесное парциальное давление поглощаемого компонента A :

$$p_A^* = \frac{E_{\text{физ}}(c/a)^{c/a} (d/a)^{d/a} X^{(c+d)/a}}{K_p(N_B - dX/a)^{b/a}}.$$

Быстрая (мгновенная) реакция между компонентом A и активной частью поглотителя B является частным случаем необратимой реакции второго порядка. Этот случай интерпретируется с помощью пленочной модели. При этом считают, что в результате реакции у границы раздела фаз образуется слой между сечениями РР и ДД (рис. 16.7а), содержащий продукт реакции C . Данный слой изолирует газовую фазу от активной части поглотителя, и абсорбция происходит путем диффузии компонента A через этот слой.

В слое жидкостной пленки между сечениями ДД и ЖЖ происходит диффузия активной части поглотителя B (в направлении к границе раздела фаз), а также диффузия продукта реакции C . При этом реакция между A и B протекает на поверхности ДД (реакционная поверхность), у которой концентрации A и B равны.

Равновесное парциальное давление компонента при хемосорбции можно представить как

$$p_A^* = \frac{\alpha}{K_p E' (1 - \alpha)},$$

где α — степень насыщения абсорбента поглощаемым компонентом; K_p — константа равновесия химической реакции в жидкой фазе; E' — коэффициент Генри, зависящий от P , T и состава растворителя.

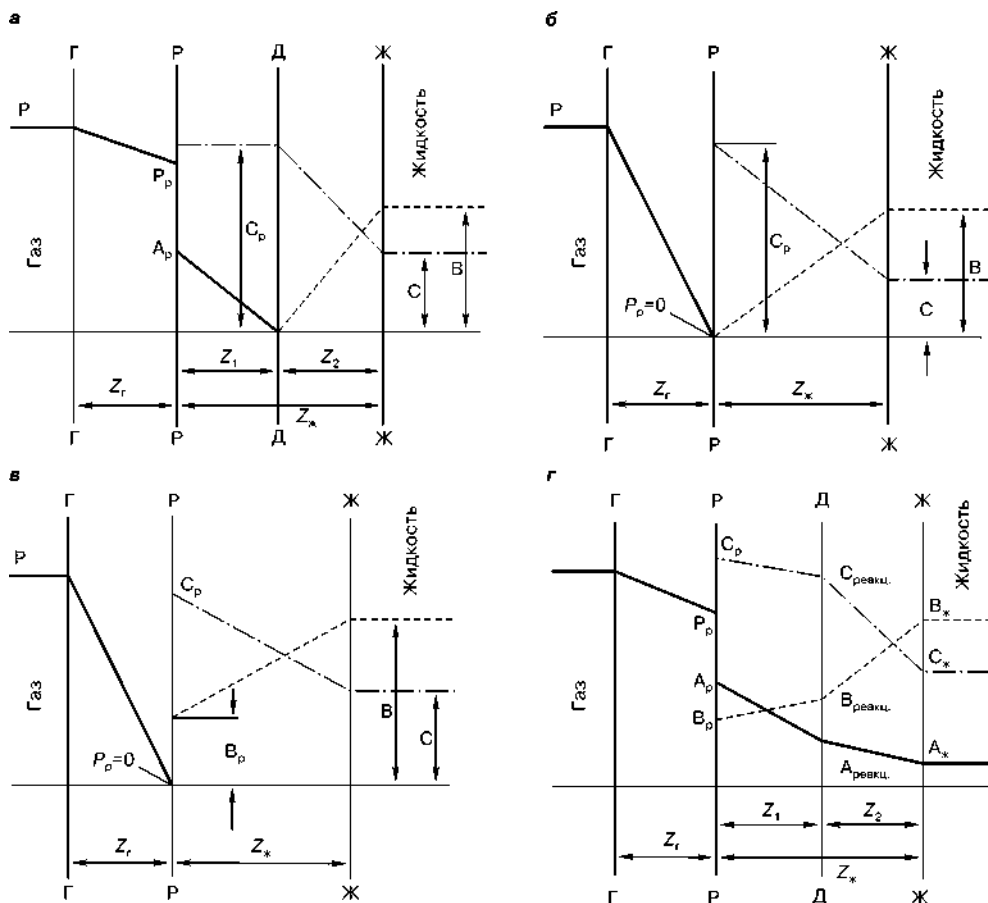


Рис. 16.7

Распределение концентраций в фазах при абсорбции, сопровождаемой быстрой химической реакцией в жидкой фазе:

а — при $B < B_{кр}$; б — $B = B_{кр}$; в — $B > B_{кр}$; г — при обратимой реакции; РР — граница раздела фаз; ГГ — граница основной массы газа и газовой пленки; ЖЖ — граница жидкостной пленки и основной массы жидкости; ДД — реакционная поверхность; условные обозначения кривых: — — компонент; - - - активная часть поглотителя; --- — продукты реакции.

В этом случае кинетическое уравнение хемосорбции можно представить в виде:

$$u = K_{аб} S \cdot \left[p - \frac{\alpha}{K_p E' (1 - \alpha)} \right],$$

где $K_{аб}$ — коэффициент массопередачи физической абсорбции; S — поверхность контакта фаз.

Изменение скорости хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией может быть учтено и другим способом — по увеличению коэффициента массопередачи в жидкой фазе $K_{ж}$ при условии, что движущая сила эквивалентна движущей силе физической абсорбции

$$\Delta C = p - p_i^*,$$

где p_i^* — равновесное давление поглощаемого компонента на границе раздела фаз при данных условиях.

Тогда для скорости хемосорбции

$$u = K_{\text{ж}} \chi \Delta C,$$

где χ — коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе в результате реакции.

Коэффициент χ является функцией многих параметров и выражается различно в зависимости от принятой модели хемосорбционного процесса. Сравнение показывает, что значения χ , рассчитанные на базе различных моделей, отличаются незначительно.

Величины поправок χ для двух типов химических реакций приведены на рисунках 16.8 и 16.9. Если в жидкой фазе протекает обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons B$, то для определения χ в расчетах можно пользоваться данными рисунка 16.7.

На оси абсцисс рисунка 16.8 отложены значения параметра

$$\alpha = \frac{\sqrt{D_A k_1}}{\beta_{\text{ж}}},$$

где D_A — коэффициент диффузии абсорбируемого газа, $\text{м}^2/\text{с}$; k_1 — константа скорости реакции первого порядка, с^{-1} ; $\beta_{\text{ж}}$ — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции, $\text{м}/\text{с}$.

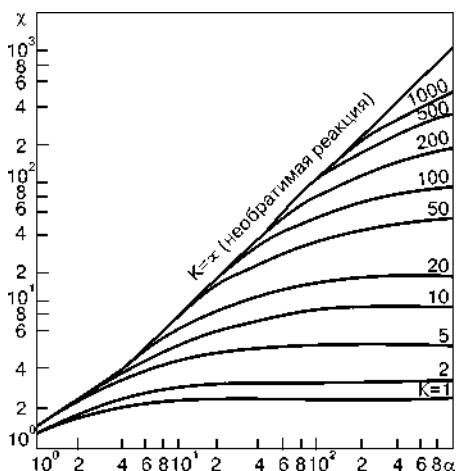


Рис. 16.8

Коэффициенты ускорения абсорбции χ для реакций первого порядка в зависимости от констант равновесия K и параметра α

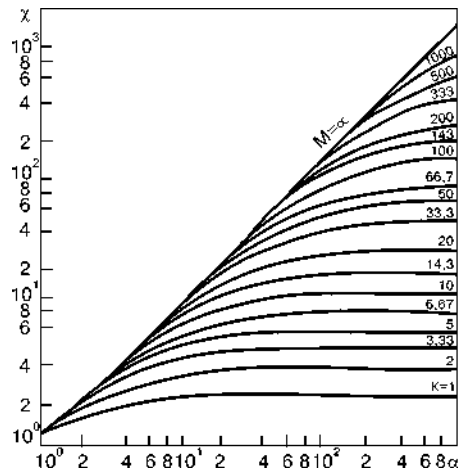


Рис. 16.9

Коэффициенты ускорения абсорбции χ для реакций второго порядка в зависимости от параметров M и α

Как следует из рисунка 16.8, при значении константы равновесия $K = 0$ коэффициент ускорения реакции $\chi = 1$, что соответствует случаю физической абсорбции, т. е. отсутствия химической реакции. Кривая $K = \infty$ соответствует необратимой реакции.

Данные для необратимой реакции второго порядка между компонентами A и B приведены на рисунке 16.9 в зависимости от параметров α и M . Здесь на оси абсцисс отложены значения

$$\alpha = \frac{\sqrt{D_A k_2 C_{B_{ж}}}}{\beta_{ж}},$$

где k_2 — константа скорости реакции второго порядка, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $C_{B_{ж}}$ — концентрация несвязанной активной части поглотителя в основной массе жидкости, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

Значения M определяем по формуле

$$M = \frac{C_{B_{ж}} D_B}{\gamma C_{A_p} D_A},$$

где D_B — коэффициент диффузии хемосорбента B , $\text{м}^2/\text{с}$; C_{A_p} — концентрация компонента A у границы раздела фаз; γ — число киломолей B , расходуемых в реакции на 1 кмоль вещества A .

На рисунке 16.9 можно выделить некоторые области, где определение коэффициента ускорения χ для процесса хемосорбции с реакцией второго порядка упрощается.

При малых значениях параметра α (0,5 и менее) $\chi \approx 1$, т. е. влияние химической реакции незначительно, и процесс может приближенно рассматриваться как физическая абсорбция. При значениях $\alpha > 2$ и $M \rightarrow \infty$ величина χ не зависит от M и равна α .

При значениях параметра α , намного превосходящих M (область, в которой линии M примерно горизонтальны), коэффициент χ не зависит от α , и равен $M + 1$ (быстрая реакция).

Расчет абсорбции, сопровождаемой химической реакцией, производят теми же методами, что и для физической абсорбции с учетом ряда особенностей процесса хемосорбции.

Материальный баланс хемосорбции. Химически активные поглотители применяют в виде растворов, состоящих из инертной жидкости (растворителя) L_0 и активной части. Принимается, что поглощение компонента происходит только путем его взаимодействия с активной частью, т. е. не учитывается растворение компонента в инертной части жидкости L_0 .

Уравнение материального баланса процесса хемосорбции можно написать в виде:

$$W_A = G_0(Y_1 - Y_2) = \pm L_0(X_{A_1} - X_{A_2}) = \pm L_0(c_2 - c_1) = L_0 c_0. \quad (16.21)$$

Здесь L_0 — расход исходного раствора; X_A — концентрация компонента в растворе, отнесенная к 1 кмоль исходного (т. е. не содержащего абсорбируемого компонента) раствора; c — химическая емкость раствора:

$$c = \frac{X_B(1-R)}{n} = \frac{X_B}{n} - X_A,$$

где X_B — концентрация активной части в растворе; R — доля активной части, химически связанная с абсорбируемым компонентом; n — число киломолей активной части, реагирующих с 1 кмоль компонента.

Величина $c_0 = \pm(c_2 - c_1)$ представляет рабочую емкость раствора, т. е. количество компонента, поглощаемого 1 кмоль исходного раствора L_0 при изменении c в пределах между c_2 и c_1 . Индексы 1 и 2 относятся к сторонам входа и выхода газа, знак плюс — к противотоку, а знак минус — к прямотоку.

Из уравнения (16.21) можно определить расход поглотительного раствора, если известна его рабочая емкость. Минимальный расход этого раствора соответствует максимальному значению c_0 . Максимальное значение c_0 , равное X_B/n , достигается, если на входе жидкости $R = 0$, а на выходе $R = 1$.

Минимальный удельный расход поглотительного раствора равен:

$$l_{0\min} = \pm \frac{L_{0\min}}{G_0} = \frac{(Y_1 - Y_2)n}{X_B}.$$

Уравнение рабочей линии процесса хемосорбции

$$Y = Y_1 - l_0(c - c_1)$$

или, выражая состав газа в мольных долях

$$y = \frac{Y_1 - l_0(c - c_1)}{1 + Y_1 - l_0(c - c_1)},$$

где $l_0 = \pm L_0/G_0$.

При построении процесса на диаграмме $y-x$ (рис. 16.10) значения химической емкости отсчитываются по оси абсцисс влево от точки E с абсциссой X_B/n , которому соответствует величина $c = 0$ или $R = 1$, т. е. полное связывание активной части компонентом. Начало координат $O(X_A = 0)$ соответствует $c = X_B/n$ или $R = 0$, т. е. исходному раствору.

При очень значительных скоростях реакции ускорение абсорбции может быть настолько большим, что сопротивление жидкой фазы становится равным нулю. Наоборот, при очень медленных реакциях ускорение настолько мало, что им можно пренебречь и рассматривать процесс как физическую абсорбцию.

Кинетика хемосорбции. При анализе и расчете хемосорбционных процессов обычно вводят поправки к величине движущей силы или коэффициента массопередачи, которые характеризуют равновесие и скорость реакции в жидкой фазе.

Ускорение абсорбции при протекании химической реакции в жидкой фазе может быть учтено: увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе,

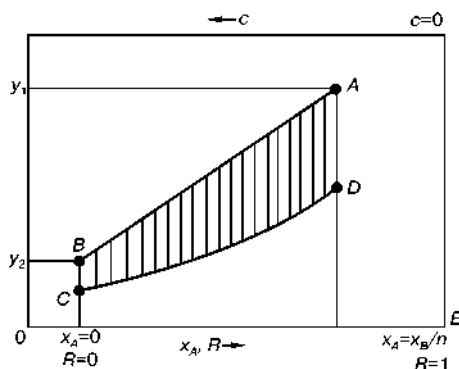


Рис. 16.10

Диаграмма $y-x$ для абсорбции, сопровождающейся химической реакцией в жидкой фазе:

вертикальные отрезки между линиями AB и CD выражают значение движущей силы $y - y_p$: AB — рабочая линия; CD — линия значений y_p .

если принимать движущую силу такой же, как при физической абсорбции; увеличением движущей силы, если принимать коэффициент массоотдачи таким же, как при физической абсорбции.

Между обоими способами существует зависимость

$$W_A = \beta'_x S \Delta_x = \beta_x S (\Delta_x + \delta),$$

откуда

$$\chi = \frac{\beta'_x}{\beta_x} = 1 + \frac{\delta}{\Delta_x}.$$

Здесь β_x — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции; β'_x — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при протекании в ней реакции, отнесенный к движущей силе при физической абсорбции ($\Delta_x = C_p - C$).

Величина δ показывает увеличение движущей силы в жидкой фазе при протекании в ней реакции. Коэффициент χ представляет собой коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании в ней реакции.

По мере протекания хемосорбции коэффициент массоотдачи в жидкой фазе β'_x уменьшается, что затрудняет вычисление движущей силы.

В соответствии с двумя способами анализа абсорбции, сопровождаемой реакцией в жидкой фазе, можно пользоваться коэффициентом массопередачи K_p , определяемым по величине β_x (в этом случае движущая сила в жидкой фазе равна $\Delta_x + \delta$), или же коэффициентом массопередачи K'_p , находимым по величине β'_x из уравнения

$$\frac{1}{K'_p} = \frac{1}{\beta_p} + \frac{m_{pC}}{\beta'_x}.$$

В этом случае уравнение массопередачи можно написать в виде

$$W_A = K'_p S (p - p^*) = K_p S (p - m_{pC} C),$$

или в виде

$$W_A = K_p S [p - m_{pC} (C - \delta)].$$

Из соотношения

$$\beta_y (y - y_p) = \beta_x \chi x_p$$

при $y_p = m x_p$ получим

$$\chi = \frac{\beta_y}{\beta_x} \left(\frac{y}{x_p} - m \right), \quad (16.22)$$

где χ — коэффициент ускорения.

Значение x_p , соответствующее данному y , определяют графически (рис. 16.11). Для этого, задаваясь значениями x_p , строят линию AB (см. рис. 16.10), определяющую зависимость χ от x_p . Далее строят линии CD , $C'D'$, $C''D''$ и $C'''D'''$ по формуле (16.22) при разных значениях y . Точки E , E' , E'' и E''' будут соответствовать значениям x_p для значения y . Затем из $y_p = m x_p$ находят y_p и строят (см. рис. 16.10) линию CD , являющуюся функцией $y_p = f(R)$.

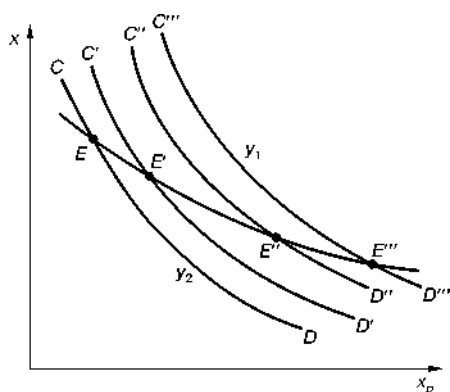


Рис. 16.11
Графическое определение x_p при абсорбции, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе

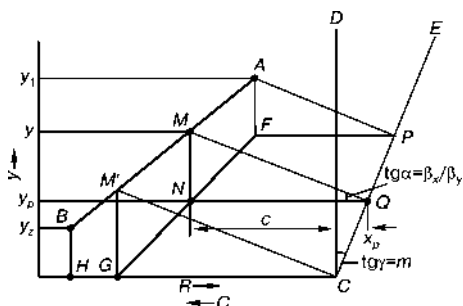


Рис. 16.12

Диаграмма $y-x$ для абсорбции, сопровождаемой быстрой химической реакцией в жидкой фазе:

AB — рабочая линия; CE — вспомогательная линия; FGH — линия значений y_p .

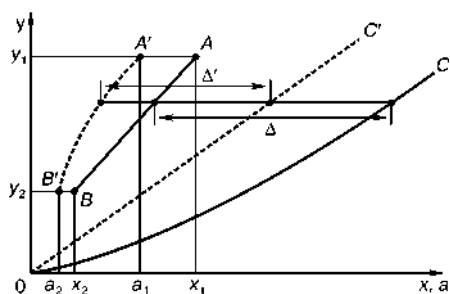


Рис. 16.13

Построение псевдорабочей и псевдоравновесной линии на диаграмме $y-x$:

AB — рабочая линия; $A'B'$ — псевдорабочая линия; OC — линия равновесия; OC' — псевдоравновесная линия.

Если реакция протекает по первому или псевдопервому порядку, то χ , β'_x и K_y в процессе абсорбции постоянны, движущую силу выражают разностью $y - y^*/\chi$. Исходя из этого, строят псевдоравновесную линию в координатах

$$\frac{y^*}{\chi} - x.$$

При быстрых необратимых реакциях второго порядка

$$\frac{\beta_x}{\beta_y} = \frac{y - y_p}{x_p + c}.$$

Значение y_p находят по диаграмме (рис. 16.12).

Для нахождения y_p на диаграмме $y-x$ (рис. 16.12) через точку C (с абсциссой $R = 1$ или $c = 0$) проведена вспомогательная линия CE под углом к вертикали, тангенс которого равен m , так что горизонтальные отрезки между вертикалью CD и линией CE равны $x_p = y_p/m$. Через произвольную точку M проводят линию MQ с тангенсом угла наклона $\text{tg} \alpha = \beta_x/\beta_y$, из треугольника MNQ следует, что $MN = y - y_p$ и $NQ = x_p + c$. Ордината точки N равна y_p .

Задаваясь другими точками на линии AB и делая аналогичные построения, получают линию FG , ординаты любой точки которой равны y_p .

При обратимых химических реакциях расчет можно вести, используя псевдокоэффициент массоотдачи. При расчете строят на диаграмме $y-x$ псевдоравновесную и псевдорабочую линии (рис. 16.13).

Равновесие между фазами определяется уравнением (кривая OC):

$$x = a + b = \frac{y^*}{m} + f(a),$$

где x — общая концентрация компонента в жидкости; a и b — концентрации свободного и связанного компонента; m — константа фазового равновесия.

Уравнение псевдоравновесной линии OC' , выражающей зависимость между y^* и концентрацией свободного компонента a , будет

$$y^* = mx.$$

Уравнение псевдорабочей линии (при замене в уравнении рабочей линии величины x на $[a + f(a)]$) имеет вид

$$Y_1 - Y = l[a_1 + f(a_1)] - [a + f(a)]. \quad (16.23)$$

Задавая значения a , по уравнению (16.23) находят соответствующие значения y и строят псевдорабочую линию $A'B'$.

Из диаграммы $y-x$ (рис. 16.13) определяют псевдодвижущую силу Δ' , отнесенную к концентрации жидкой фазы, которая выражается отрезками горизонталей между линиями $A'B'$ и OC' .

Для подобных случаев рекомендуется определять «скорость абсорбции» u (т. е. количество вещества, переносимое через единицу межфазной поверхности за единицу времени из газовой фазы в жидкую с учетом ускорения процесса химической реакцией) следующим образом. Если концентрация реагента в жидкой фазе C_B меньше некоторого критического значения $C_{Bкр}$, то процесс в целом зависит не только от поступления улавливаемого вещества, но и от скорости его распределения в жидкой фазе (концентрация молекул реагента в жидкой фазе невелика и скорость доставки к ним молекул абсорбата существенно влияет на суммарную скорость процесса). В этом случае предлагается определять «скорость абсорбции», кмоль/(м²·с), как:

$$u = \frac{p_A + [D_B \cdot C_B / (D_A \cdot m)](a/b)}{[1/m\beta_x] + (1/\beta_y)}, \quad (16.24)$$

где индекс A относится к улавливаемому компоненту, а B — к жидкому реагенту.

При $C_B \geq C_{Bкр}$ скорость массообмена в жидкой фазе перестает влиять на общую скорость процесса, а лимитирующей (наиболее медленной) стадией процесса становится массоотдача из газовой фазы. Поэтому при определении u , кмоль/(м²·с), достаточно учитывать только коэффициент массоотдачи по газовой фазе:

$$u = \beta_y p_A. \quad (16.25)$$

Найденную из выражений (16.24) или (16.25) величину «скорости абсорбции» u можно рассматривать как аналог произведения коэффициента массопередачи $K_{аб}$ на движущую силу процесса физической абсорбции с учетом ускорения процесса за счет химической реакции:

$$u = \chi \cdot K_{аб} \cdot \Delta Y.$$

Критическую концентрацию реагента в жидкой фазе можно подсчитать по соотношению:

$$C_{Bкр} = \frac{b}{a} \cdot \frac{D_A m_p \beta_y p_A}{D_B \beta_x}, \quad (16.26)$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты реакции; D_A — коэффициент диффузии абсорбируемого газа, м²/с; m_p — константа фазового равновесия; β_y и β_x — фазовые коэффициенты массоотдачи, кмоль/(м²·с·Па); D_B — коэффициент диффузии хемосорбента B , м²/с.

В уравнениях (16.24) и (16.25) концентрации компонентов выражены парциальными давлениями. Поэтому необходимо выразить в таких же единицах измерения и значения других параметров.

ГЛАВА 17 АДСОРБЦИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ГАЗОВ И ВОДЫ

Процессы адсорбции широко используют для поглощения вредных примесей из газовых смесей и сточных вод, рекуперации полезных веществ и в ряде других случаев.

На поглощении примесей основаны и многие процессы очистки и сушки различных газов в промышленности, способы осветления и обесцвечивания растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов.

При рекуперации явления адсорбции используют для извлечения ценных веществ из отходов. Так, воздух, содержащий пары бензола, ацетона и других летучих растворителей, пропускают через слой активированного угля или силикагеля, адсорбирующих их. Путем последующего нагревания адсорбента или продувки его водяным паром растворители можно выделить в чистом виде.

17.1. АДСОРБЦИЯ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ

Адсорбция газа при $T = \text{const}$ описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{kp}{1 + kp}, \quad (17.1)$$

где Γ — количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента или 1 см² его поверхности; Γ_{\max} — максимальное количество газа, которое может адсорбировать 1 г адсорбента (или 1 см² его поверхности) при данной температуре; k — константа адсорбционного равновесия; p — равновесное давление газа.

Уравнение (17.1), выраженное через степень заполнения θ , имеет вид

$$\theta = \frac{kp}{1 + kp}.$$

Степень заполнения определяют по соотношению

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}.$$

Изотерма адсорбции Лэнгмюра может быть выражена через объем поглощенного газа:

$$V = V_m \cdot \frac{kp}{1 + kp},$$

где V — объем адсорбированного газа; V_m — объем адсорбированного газа, полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента; объемы V , V_m приведены к нормальным условиям.

Константы в уравнении Лэнгмюра вычисляют по соотношениям

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot p \quad (17.2)$$

или

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{k}{V_m p}.$$

Площадь поверхности S 1 г адсорбента

$$S_1 = \frac{V_m N_A}{22,4} \cdot S_{01}, \quad (17.3)$$

где S_{01} — площадь, которую на поверхности адсорбента занимает одна молекула адсорбата.

По аналогии с растворимостью газов в жидкостях, адсорбционная способность a при $p = \text{const}$ снижается с повышением температуры и для каждой данной системы адсорбент — адсорбтив при равновесии выполняется функциональная зависимость: $a = f(T, C, p)$.

a , % (масс.)

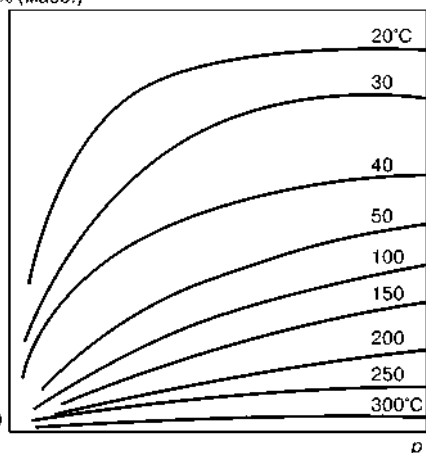


Рис. 17.1
Сетка изотерм адсорбции

При всех условиях адсорбционная способность растет с увеличением давления газа (пара) и с понижением его температуры.

Так как газовая адсорбция экзотермична, то процесс адсорбции протекает не при $T = \text{const}$, а в некотором интервале температур. Для инженерных расчетов пользуются сеткой изотерм в ожидаемом диапазоне рабочих температур (рис. 17.1).

При адсорбции газовых смесей поглощаются все их компоненты в количествах, соответствующих избирательным свойствам адсорбента. В равновесных условиях каждому составу газовой фазы отвечает определенный состав адсорбированной фазы. Зависи-

мость между этими составами при постоянном суммарном давлении поглощаемых компонентов отражается диаграммой адсорбционного равновесия. На рисунке 17.2а приведена такая диаграмма для смеси этан — этилен на цеолите СаА, силикагеле КСМ и активном угле СКТ при 20°C; здесь на оси

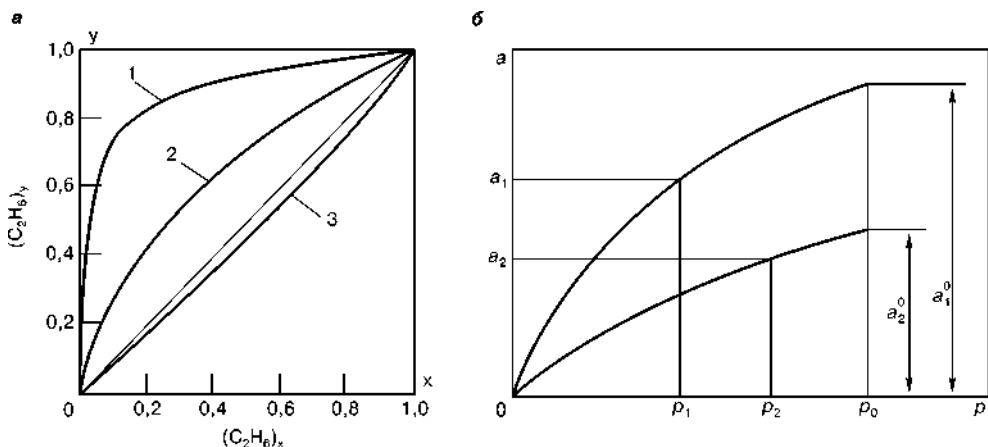


Рис. 17.2
Диаграмма адсорбционного равновесия:

a — кривые равновесия смеси этан — этилен при 20°C и нормальном давлении: 1 — цеолит СаА; 2 — силикагель КСМ; 3 — активированный уголь СКТ; *б* — к построению кривой равновесия смеси по изотермам ее компонентов.

ординат отложена мольная концентрация этана в адсорбированной фазе $(C_2H_6)_y$, а на оси абсцисс — в газовой фазе $(C_2H_6)_x$.

На адсорбционное равновесие большое влияние оказывает природа адсорбента. Как видно из рисунка 17.2, на цеолите и силикагеле адсорбированная фаза по-разному обогащается этиленом, а на активном угле происходит ее обогащение этаном. Мерой избирательности адсорбции является *коэффициент разделения*:

$$K_p = \frac{y_2 x_1}{y_1 x_2},$$

где y_1 и y_2 — мольные концентрации лучше и хуже поглощаемых компонентов бинарной смеси в газовой фазе; x_1 и x_2 — мольные концентрации тех же компонентов в адсорбированной фазе.

Величина $K_p \neq \text{const}$ и зависит от состава газовой смеси и она снижается с ростом давления и температуры.

При $p = \text{const}$ суммарная адсорбция двух компонентов выражается следующим соотношением:

$$\frac{a_1}{a_1^0} + \frac{a_2}{a_2^0} = 1. \quad (17.4)$$

Здесь a_1 и a_2 — адсорбционная способность по обоим компонентам из их смеси; a_1^0 и a_2^0 — адсорбционная способность в случае поглощения индивидуальных компонентов при давлении p_0 , равном сумме их парциальных давлений. Из выражения (17.4) следует, что при $p = \text{const}$ адсорбция одного компонента находится в линейной зависимости от адсорбции другого компонента бинарной смеси. При этом избирательность адсорбции двух компонентов не изменяется в присутствии других неадсорбируемых компонентов.

Приближенная оценка равновесия бинарных смесей возможна при помощи изотерм адсорбции индивидуальных компонентов. Обозначив адсорбционную способность по обоим компонентам через $a_1 + a_2 = a_{12}$, получим:

$$a_1 = x_1 a_{12}; \quad a_2 = x_2 a_{12} = (1 - x_1) a_{12}.$$

После подстановки a_1 и a_2 в выражение (17.4) находим:

$$\frac{x_1}{a_1^0} + \frac{1-x_1}{a_2^0} = \frac{1}{a_{12}}. \quad (17.5)$$

По изотермам адсорбции индивидуальных компонентов определяем значения a_1^0 и a_2^0 , соответствующие сумме парциальных давлений этих компонентов, а по уравнению (17.5) — величины a_{12} при разных значениях x . Зная a_{12} , вычисляем величины a_1 и a_2 для принятых значений x , а по ним — парциальные давления p_1 и p_2 (рис. 17.2б) и молярные концентрации компонентов в равновесной газовой фазе:

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2};$$

$$y_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2} = 1 - y_1.$$

Сорбционная очистка газов. Адсорбенты характеризуются величиной поглотительной способности — величиной адсорбции или активности адсорбента a (г/100 г) по конкретному веществу. Под активностью адсорбента a понимают его способность поглощать вещество, т. е. активность адсорбента характеризует его емкость по количеству поглощенного вещества. Адсорбенты характеризуются статической и динамической активностью.

Величина адсорбции зависит от свойств адсорбента и поглощаемого вредного вещества (адсорбтива). Кроме того, величина адсорбции зависит от внешних условий: давления пара вредного вещества в очищаемом газе и температуры.

Зависимость адсорбции газа от давления описывается уравнениями изотермы адсорбции. В случае мономолекулярной адсорбции на одной поверхности уравнение изотермы (8.8) имеет вид:

$$a^* = a_m \frac{K_L p_{\Pi}}{1 + K_L p_{\Pi}}, \quad (17.6)$$

где a — величина адсорбции при заданных условиях, моль/г; a_m — максимальная величина адсорбции для данного адсорбента, моль/г; K_L — адсорбционный коэффициент, Па^{-1} ; p_{Π} — давление пара токсичного компонента, Па.

Из уравнения (17.6) следует, что с увеличением парциального давления вредного вещества в газе растет величина адсорбции. С увеличением температуры величина адсорбции уменьшается и наступает обратный процесс — десорбция.

Для описания изотерм адсорбции для микропористых адсорбентов с однородной пористой структурой используется уравнение Дубинина — Радushкевича:

$$a^* = W_0 \rho_a \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \lg \left(\frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (17.7)$$

где a^* — величина адсорбции, г/г; W_0 — предельный объем микропор в адсорбенте, см³/г; ρ_a — плотность адсорбата в адсорбированной фазе, г/см³; B — структурная константа адсорбента, К⁻²; β — коэффициент аффинности (подобия); p_s и p — давление насыщенного пара адсорбата при температуре T и давление пара адсорбата соответственно.

Коэффициент аффинности учитывает различия в поверхностном натяжении данного адсорбата и адсорбата — стандартного вещества и определяется из соотношения:

$$\beta = \Pi / \Pi_{\text{ст}}, \quad (17.8)$$

где Π и $\Pi_{\text{ст}}$ — паракоры данного и стандартного вещества.

В таблице 17.1 представлена характеристика наиболее распространенных адсорбентов.

Т а б л и ц а 17.1

Характеристика отечественных адсорбентов по поглощающей способности a , г/100 г

Адсорбент	Поглощение ацетилена при давлении, кПа		Поглощение диоксида углерода при давлении, кПа	
	6,65	93,1	6,65	93,1
Активные угли				
Газовый уголь АГ	1,4	6,3	1,0	5,5
Газовый уголь СКТ	3,2	12,7	2,0	10,0
Рекуперационный уголь АР	2,0	7,8	1,2	7,4
Силикагели				
Крупнопористый	0,4	3,8	0,4	2,0
Мелкопористый	1,6	4,8	—	—
Синтетические цеолиты				
Цеолит NaA	6,0	8,6	9,0	13,2
Цеолит СаА	6,6	9,4	13,8	16,8

17.2. АДСОРБЦИЯ ЖИДКИХ ПРИМЕСЕЙ

Адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкий раствор — это процесс самопроизвольного увеличения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Этот вид адсорбции осложняется не только особенностями твердой поверхности адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из растворов происходит одновременная адсорбция растворителя и растворенного вещества.

В случае идеальных растворов избыток поглощаемого компонента в адсорбированной фазе относительно его содержания в растворе выражается уравнением Гиббса: $\Gamma = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$, т. е. адсорбированная фаза обогащается

растворенным веществом лишь в том случае, когда рост его концентрации c в растворе сопровождается уменьшением поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз.

Адсорбируемость растворенных веществ зависит не только от их химической природы, но также от растворителя, соотношения компонентов раствора и температуры. Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбции.

Адсорбция из раствора на твердом адсорбенте описывается уравнением Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{kc^*}{1 + kc^*}, \quad (17.9)$$

где c^* — равновесная концентрация адсорбированного вещества в растворе.

Количественно адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте оценивают следующим уравнением

$$a = \frac{V(c_0 - c^*)}{m},$$

где a — количество адсорбированного вещества одним граммом адсорбента, моль/г; m — масса адсорбента, г; c_0 — начальная концентрация раствора, моль/дм³; c^* — равновесная концентрация раствора после адсорбции, моль/дм³; V — объем раствора адсорбтива, дм³.

Для средних заполнений поверхности адсорбента адсорбция растворенного вещества на твердом адсорбенте описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n}, \quad (17.10)$$

где x — количество адсорбированного вещества; m — масса адсорбента; k и $1/n$ — эмпирические константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, значения которых находят экспериментально.

Наряду с концентрацией раствора, на адсорбцию на твердом адсорбенте из раствора влияют природа растворителя, растворенного вещества, адсорбента, время адсорбции и температура.

Так как молекулы растворителя и растворенного вещества — конкуренты при адсорбции, значит, чем хуже растворитель адсорбируется, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество.

Адсорбционные способности твердых адсорбентов связаны с их полярностью.

Влияние природы растворенного вещества объясняется правилом *уравнивания полярностей Ребиндера*, которое говорит о том, что процесс адсорбции протекает в сторону уравнивания полярности фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Полярные адсорбенты лучше адсорбируют полярные адсорбтивы, а неполярные адсорбенты — неполярные адсорбтивы.

Таким образом, чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом, тем лучше растворенное вещество будет адсорбироваться.

На активных углях лучше адсорбируются неполярные вещества, поэтому они легче извлекаются из среды полярных растворителей (например, воды), при этом адсорбируемость членов гомологического ряда увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле. Это правило не соблюдается при адсорбции нормальных жирных кислот и спиртов на гидрофильных адсорбентах: в данном случае адсорбционная способность падает с ростом молекулярной массы поглощаемых веществ.

Пористость твердых адсорбентов и размер молекул адсорбтива должны быть соизмеримы, т. е. если поры малы, а молекулы велики, адсорбция может происходить только на поверхности адсорбента.

Адсорбция из сточных вод. Общее уравнение изотермы адсорбции в соответствии с представлениями М. М. Дубинина о предельном адсорбционном объеме и степени его использования в разных условиях равновесия имеет вид

$$c_2 = \frac{\theta f_{c2}}{\left[1 - \theta \left(\frac{v_2^* - v_{H_2O}^*}{v_2^*} \right) \right] v_2^* K_{a2}}, \quad (17.11)$$

где c_2 — относительная концентрация преимущественно извлекаемого при адсорбции компонента (компонента 2) из раствора при межфазном равновесии, моль/кг воды; K_{a2} — константа адсорбционного равновесия между двухкомпонентным раствором и двухкомпонентной адсорбционной фазой в сорбенте; v_2^* , $v_{H_2O}^*$ — мольные объемы компонента 2 и воды соответственно, л/моль; θ — величина «заполнения» компонентом 2 адсорбционной фазы, составленной из компонента 2 и воды (компонент 1), иначе, доля объема v_a адсорбционной фазы, занятого компонентом 2; $\theta = a_2 v_2^* / v_a$ (a_2 — удельная адсорбция компонента 2, моль/(г сорбента); $v_a = a_{H_2O} v_{H_2O}^* + a_2 v_2^*$ — объем адсорбционной фазы, л/г; a_{H_2O} — удельная адсорбция воды, моль/г; при $\theta = 1$ величина v_a определяет предельный объем адсорбционной фазы); f_{c2} — коэффициент активности компонента 2 в адсорбционной фазе:

$$f_{c2} = \{[f_{c2}]_{\theta=1}\}^{\theta}; \quad (17.12)$$

$$[f_{c2}]_{\theta=1} = K_{a2} \frac{c_{s2}}{c_{s2} + 55\,500}; \quad (17.13)$$

c_{s2} — концентрация насыщенного компонентом 2 равновесного раствора, ммоль/кг; 55 500 — число ммоль воды в ее 1 кг.

Задаваясь различными значениями θ ($0 < \theta \leq 1$), можно рассчитать $c_2 = f(\theta)$ и, следовательно, $c_2 = f_1(a_2)$ при известной величине K_{a2} .

Для практических расчетов используется линеаризованная зависимость

$$\lg a_2 v_2^* = \lg v_a - K_{a2} \lg \left(\frac{c_{s2}}{c_2} \right)^2, \quad (17.14)$$

которой, в частности, пользуются для определения v_a и K_{a2} , исходя из опытной зависимости a_2 от c_2 для состояния равновесия системы.

17.3. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

Массопередача при адсорбции как системы с твердой фазой представляет собой сложный процесс. В нем, кроме массоотдачи от поверхности раздела фазы в поток жидкости (газа, пара) или в обратном направлении, имеет место перемещение вещества в твердой фазе массопроводностью, который может быть описан *законом массопроводности*, аналогичным первому закону Фика:

$$dW = -K \cdot \frac{\partial c}{\partial n} \cdot dS \cdot d\tau,$$

где W — количество вещества, переместившееся в твердой фазе за счет массопроводности; $\partial c / \partial n$ — градиент концентрации ∂c по толщине ∂n твердой фазы; dS — площадь, перпендикулярная направлению потока вещества; $d\tau$ — время процесса.

В этом уравнении K — коэффициент массопроводности, имеющий размерность коэффициента молекулярной диффузии.

Закономерность нестационарного изменения концентрации c переходящего вещества в твердом теле во времени τ и в пространстве с координатами x, y, z выражается уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right),$$

где D_m — коэффициент массопроводности (коэффициент внутренней или стесненной диффузии), m^2/s .

Это пространственно-временное распределение поглощаемого компонента между фазами можно представить на графике (рис. 17.3).

При анализе процесса сорбции с неподвижным адсорбентом используется *модель адсорбционной волны*. При прохождении потока газа через слой адсорбента сначала участвует в работе слой малой толщины (*работающий слой* или *зона массопередачи*), который быстро насыщается до состояния, близкого к равновесному. В этом слое начальная концентрация извлекаемого вещества в газе снижается до нуля (рис. 17.3а).

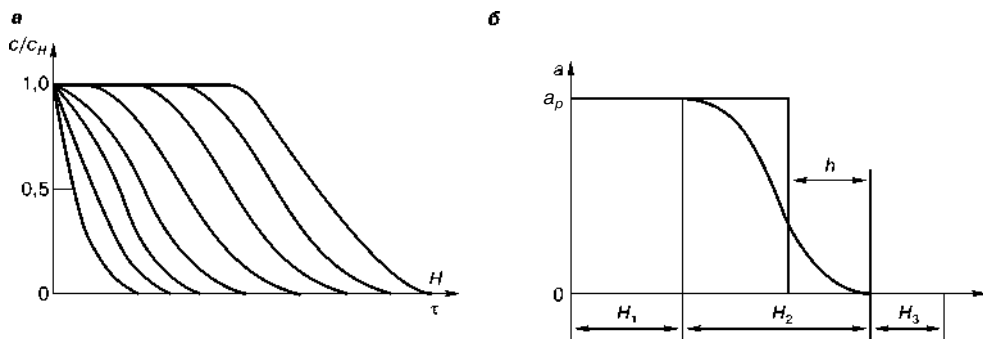


Рис. 17.3

Процесс периодической адсорбции в слое адсорбента:

a — распределение концентрации адсорбтива; b — распределение адсорбата.

При входе потока с постоянной начальной концентрацией адсорбтива c_n в слой свежего адсорбента ($a = 0$) адсорбируемый компонент начинает поглощаться первым рядом частиц адсорбента, затем вторым, третьим и т. д. С течением времени в работе начинает участвовать много других последовательно расположенных рядов частиц адсорбента, но каждый последующий ряд слоя оmyвается потоком с концентрацией адсорбтива $c < c_n$, так как часть его уже поглощена предыдущими рядами. После предельного насыщения частицы первого ряда выключаются из работы, и газ с концентрацией c_n начинает оmyвать частицы второго ряда, затем третьего и т. д.

При прохождении газовой смеси через следующие слои адсорбента концентрация загрязнителя в газе понижается по некоторому закону, выраженному графически кривой (рис. 17.3а), и на определенной высоте слоя становится равной нулю. Далее через слой чистого адсорбента фильтруется чистый газ.

Через определенное время волна насыщения адсорбента доходит до высоты H_1 (рис. 17.3б), а газ полностью освобождается от загрязнителя на высоте H_2 , т. е. на выходе из слоя адсорбента. Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация загрязнителя в газе на выходе из слоя достигает заранее заданной величины проскока, когда адсорбент перестает поглощать загрязняющий компонент. При этом волна насыщения адсорбента достигает высоты H_3 и его направляют на регенерацию.

С течением времени по высоте слоя адсорбента H образуются три зоны (рис. 17.3б): 1) зона отработанного адсорбента (высота H_1), где достигается предельная емкость a_p (т. е. находящаяся в равновесии с газовым потоком концентрации c_n); 2) работающая зона (высота H_2), где предельная емкость еще не достигнута и процесс адсорбции продолжается; 3) зона невключившегося в работу адсорбента (высота H_3).

Процесс адсорбции в течение определенного времени протекает при постоянном значении степени поглощения адсорбируемого вещества. Это время называется *временем защитного действия* слоя адсорбента, определяемое по уравнению Шилова:

$$\tau = kH - \tau_0,$$

где $k = 1/w$ — коэффициент защитного действия слоя; w — скорость перемещения фронта сорбции; H — полная высота слоя адсорбента; τ_0 — время потери защитного действия слоя.

В общем случае процесс адсорбции характеризуется последовательной диффузией адсорбтива из ядра потока к поверхности частиц адсорбента (внешняя диффузия) и от этой поверхности — внутри частиц (внутренняя диффузия). Процесс может лимитироваться либо внешней, либо внутренней диффузией.

Кинетика нестационарного конвективного (внешнего) массообмена, лимитируемого внешней диффузией, описывается уравнением:

$$(1 - \varepsilon_0) \frac{da}{d\tau} = K_{ад}(c - c_p)S_0,$$

где ε_0 — порозность слоя адсорбента; a — количество адсорбированного вещества в единице объема адсорбента за единицу времени τ ; $K_{ад}$ — коэффициент

массоотдачи, отнесенный к единице наружной поверхности гранул адсорбента; c — текущая концентрация адсорбтива в потоке; c_p — его равновесная концентрация над адсорбатом; S_0 — площадь поверхности массообмена.

Величина $K_{ад}$, зависящая от режима потока и его физических свойств, определяется по эмпирическим формулам:

для $Re < 2$

$$Nu = 0,55 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,15}}{\varepsilon_0} Re^{0,85} Pr^{0,33};$$

для $Re = 20 \dots 30$

$$Nu = 0,9 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,53}}{\varepsilon_0} Re^{0,47} Pr^{0,33};$$

для $Re > 30$

$$Nu = 0,46 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,36}}{\varepsilon_0} Re^{0,47} Pr^{0,33},$$

где $Re = wd/\nu$ определяется скоростью w в сечении слоя и диаметром d гранул адсорбента; ν — кинематическая вязкость потока; $Nu = K_{ад}d/D$ — диффузионный критерий Нуссельта; D — коэффициент диффузии поглощаемого компонента; $Pr = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля.

Адсорбция из растворов протекает достаточно медленно. Этот процесс ускоряют перемешиванием.

Массовое количество вещества M (в кг), поглощаемого адсорбентом за время τ (в с), определяют по формуле

$$M = \beta S \Delta \bar{c} \tau,$$

где S — поверхность контакта фаз, m^2 ; $\Delta \bar{c}$ — средняя движущая сила процесса, kg/m^3 ; β — коэффициент массоотдачи при адсорбции, m/c .

При поглощении паров активным углем значение коэффициента массоотдачи β (в m/c) находят по формуле

$$\beta = 1,6 \cdot \frac{D \cdot w_0^{0,54}}{\sqrt{0,54} d_s^{1,46}}, \quad (17.15)$$

где D — коэффициент диффузии пара в среде носителя при температуре процесса, m^2/c ; w_0 — скорость потока носителя в слое адсорбента, m/c ; ν — кинематическая вязкость потока носителя, m^2/c ; d_s — эквивалентный диаметр частиц адсорбента, m .

Объемный коэффициент массоотдачи β_V , $kg/(m^3 \cdot c \cdot kg/m^3) = 1/c$, отнесенный к единице объема слоя, можно рассчитать по формуле

$$\beta_V = V_n (c_n - c_k) V_{сл} \Delta \bar{c},$$

где V_n — объем потока носителя, прошедшего через слой адсорбента, m^3/c ; c_n и c_k — начальная и конечная концентрация компонента в потоке носителя, kg/m^3 ; $V_{сл}$ — объем слоя адсорбента, m^3 .

Для зернистого неподвижного слоя адсорбента значения коэффициента массоотдачи β при ламинарном режиме движения потока носителя ($Re < 30$) можно определять по уравнению:

$$\text{Nu} = 0,883 \cdot \text{Re}^{0,47} \text{Pr}^{0,33}, \quad (17.16)$$

где $\text{Nu} = \frac{\beta d_a}{D}$ — диффузионный критерий Нуссельта; $\text{Re} = \frac{W d_a}{\mu_{\text{см}}}$ — критерий Рейнольдса для потока носителя; $\mu_{\text{см}}$ — динамическая вязкость потока носителя, Па·с; $W = \frac{w_0 \rho_{\text{см}}}{\varepsilon}$ — массовая скорость потока носителя, кг/(м²·с); $\rho_{\text{см}}$ — плотность потока носителя, кг/м³; ε — свободный объем слоя адсорбента; $\text{Pr} = \frac{\mu_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}} D}$ — диффузионный критерий Прандтля.

Кинетика адсорбции из сточных вод. Сорбция в статических условиях осуществляется при перемешивании сточной воды с сорбентом в течение определенного времени τ их контакта.

Основу расчета τ при статической сорбции составляет интегральное кинетическое уравнение для концентрации y примеси в растворе (сточной воде). Эмпирически показано, что функция $y = f(\tau)$ во многих случаях может быть представлена выражением

$$y = y_p \exp \left[\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right) \exp(-\alpha \tau) \right], \quad (17.17)$$

где y_p — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в растворе, к которой при заданной массе сорбента в растворе приближается, изменяясь во времени, рабочая концентрация; y_n — начальная концентрация адсорбируемого вещества ($y = y_n$ при $\tau = 0$); α — кинетический параметр, имеющий размерность время⁻¹; τ — время контакта раствора с адсорбентом.

Из выражения (17.17) следует, что

$$\alpha = \frac{\ln \left[\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right) / \ln \left(\frac{y}{y_p} \right) \right]}{\tau}. \quad (17.18)$$

Значение α определяется по одной известной (из опыта) величине y в какой-нибудь момент времени τ .

Величина адсорбции a за период времени τ равна

$$a = \frac{(y_n - y)V}{1000 \cdot m}, \quad (17.19)$$

где V — объем раствора, мл; y_n и y выражены в мг/л; m — масса сорбента, г.

С учетом (17.17) выражение (17.19) будет иметь вид

$$a = \left\{ y_n - y_p \exp \left[\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right) \exp(-\alpha \tau) \right] \right\} \frac{V}{1000m}.$$

Величину равновесной адсорбции можно определить следующим образом

$$a_p = \frac{y_n V}{1000 \cdot m} - \frac{y_p V}{1000 \cdot m}. \quad (17.20)$$

Степень насыщения сорбента (величина относительной адсорбции) определяется как $\gamma = \frac{a}{a_p}$ и в соответствии с изложенным может быть связана с τ уравнением

$$\gamma = \frac{y_n - y_p \exp \left[\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right) \exp(-\alpha \tau) \right]}{y_n - y_p}.$$

Равенство $\gamma = 1$ (условие равновесной адсорбции) достигается при $\tau = \infty$, однако γ вычисляется для любого значения τ . Поэтому можно найти приближительное значение $\bar{\tau}_p$, например, для $\gamma \approx \gamma_p = 0,995$:

$$\bar{\tau}_p = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left\{ \frac{\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right)}{\ln \left[\frac{y_n - \gamma(y_n - y_p)}{y_p} \right]} \right\}.$$

Найденная по уравнению (17.17) величина τ может служить первым приближением при определении среднего времени пребывания сточной воды в процессе проточной «статической» адсорбции.

В случае внутридиффузионного торможения адсорбции кинетический коэффициент α определяется эффективным коэффициентом $D_{\text{вн}}$ внутренней диффузии, величинами y_n и y_p , а также эквивалентным размером частиц сорбента r_c , например, по полуэмпирической зависимости

$$\alpha = \frac{D_{\text{вн}} \left[1 + \ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right) \right]^2 \ln \left[\frac{\ln \left(\frac{y_n}{y_p} \right)}{\ln \left(\frac{y_n + y_p}{2y_p} \right)} \right]}{0,0218 r_c^2}. \quad (17.21)$$

Из этой формулы рассчитывают величину $D_{\text{вн}}$ по экспериментально найденному значению α . Для определения величины r_c используют средний размер фракции зерен сорбента.

17.4. ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ

На границе твердое тело — раствор различают два вида адсорбции — *молекулярную*, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбтива, и адсорбцию *ионную*, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Ионообмен является одним из видов хемосорбции. Он заключается в обмене ионов между раствором электролита и твердыми веществами — ионитами, нерастворимыми в воде и органических растворителях.

Ионообменный процесс — извлечение вещества из раствора, основанное на способности ионитов обменивать свои подвижные ионы на ионы извлекаемого вещества.

Для ионной адсорбции характерны следующие особенности.

1. В основе ионной адсорбции лежат химические силы взаимодействия между молекулами адсорбента и частицами адсорбтива, что приводит к кинетической необратимости процесса.

2. Адсорбируются ионы адсорбтива, а не молекулы.

3. Адсорбция протекает только на полярных адсорбентах и является избирательной, т. е. на данном адсорбенте адсорбируются либо катионы, либо анионы.

4. Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).

5. Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

На ионную адсорбцию влияет прежде всего полярность адсорбента: чем полярнее адсорбент, тем лучше адсорбируются ионы из раствора, а также на положительных центрах адсорбируются анионы, на отрицательных — катионы.

От химической природы адсорбтива, т. е. от кристаллического радиуса иона и величины его заряда также зависит ионная адсорбция. Чем больше кристаллический радиус иона, тем больше его поляризуемость, тем больше адсорбция.

Чем больше заряд иона адсорбтива, тем сильнее он притягивается к противоположно заряженной поверхности адсорбента, тем сильнее адсорбция.

Особенностью ионной адсорбции считают способность к ионному обмену между ионами адсорбента и ионами адсорбтива. Такой процесс называют *ионообменной адсорбцией*.

Твердые вещества, содержащие ионогенные группы, способные к обмену, называются *ионообменниками* или *ионитами*. Обычно их классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу на неорганические и органические; по типу активных групп (кислые или основные) в составе ионитов, т. е. по знаку заряда обменивающихся ионов, — на *катиониты* и *аниониты*. Первые обмениваются с раствором электролита подвижными катионами, а вторые — подвижными анионами. Иониты, содержащие одновременно кислые и основные группы, называются *амфолитами*.

Способностью к ионному обмену обладают многие природные минеральные вещества; глины, апатиты; природные органические — угли; а также синтетические минеральные вещества, — плавленые цеолиты, молекулярные сита, гидроксиды железа и алюминия; и синтетические органические — смолы.

В таблице 17.2 приведены основные характеристики некоторых катионитов и анионитов, применяемых при обработке сточных вод.

Замещение подвижных противоионов на ионы раствора при его контакте с ионитом происходит по уравнениям обычных химических реакций.

В зависимости от противоиона, содержащегося в ионите, различают Н-форму, Са-форму и т. д. для катионитов, ОН-форму, Cl-форму и т. д. для анионитов.

Характеристики некоторых ионитов

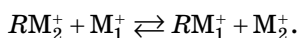
Иониты	Размер зерен, мм	Обменная емкость, г-экв/м³		
		при Н-катионировании	при Na-катионировании	по SO ₄ ²⁻
К а т и о н и т ы				
Сульфоуголь СМ-1	0,3...0,8	250	400	—
Сульфоуголь СК-1	0,5...1,1	200	350	—
Катионит КУ-1	0,8...1,5	300	300	—
Катионит КУ-2	0,3...1,0	800	800	—
А н и о н и т ы				
АН-2ФН	0,3...1,6	—	—	700
АН-18-8	0,3...1,6	—	—	1000
АВ-17-8	0,2...0,8	—	—	800

При пропускании через катионит в Н-форме раствора, содержащего катионы M^+ , происходит поглощение последних ионитом с освобождением эквивалентного количества катионов водорода

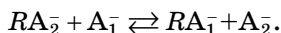


Например, $H^+ + KCl \rightleftharpoons K^+ + HCl$; $2K^+ + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + K_2SO_4$.

При прохождении раствора, содержащего ионы M_2^+ , через катионит в солевой форме RM_2^+ происходит обмен катионов



При пропускании через анионит, содержащий анионы A_2^- , происходит процесс



Например, $OH^- + NaCl \rightleftharpoons Cl^- + NaOH$; $Cl^- + NaOH \rightleftharpoons OH^- + NaCl$.

Процесс применяется в тех производствах, где требуется извлечь вещества из растворов, в которых эти вещества находятся в малых концентрациях.

Ионообменные процессы, позволяют удалять из водных растворов нежелательные ионы для умягчения и обессоливания воды и получать деминерализованную воду — как питьевую, так и в производстве особо чистых веществ, для извлечения из сточных вод и сбросных растворов благородных, цветных и редких металлов, для очистки отработанных растворов от химически вредных органических и радиоактивных веществ. Возможно применение в производстве ряда пищевых продуктов, при водоподготовке на тепловых электростанциях, при очистке вод ядерных реакторов и др.

В процессе умягчения воды обмениваемыми ионами являются катионы Na^+ (или K^+) и анион Cl^- .

Для регенерации катионита, насыщенного извлекаемыми из электролита катионами, используют растворы кислот, к примеру 5% раствор HCl ,

а регенерация анионита осуществляется раствором щелочи, к примеру 5% раствором NaOH.

Условия равновесия. Обменная емкость ионитов складывается из емкостей их активных групп и выражается в миллиэквивалентах поглощенных ионов на 1 г (или единицу объема) ионита. Различают *полную* и *равновесную* обменные емкости. Равновесная обменная емкость a ионита меньше его полной обменной емкости; она зависит от ряда факторов, но главным образом — от pH раствора и температуры. Ионообменное равновесие изображается *изотермой*, выражающей зависимость количества поглощенного вещества единицей массы ионита от равновесной концентрации этого вещества в растворе (при $\text{pH} = \text{const}$ и $T = \text{const}$); общий вид изотермы сходен с изотермой адсорбции (см. рис. 17.1).

Изотерма равновесия является важной характеристикой при ионном обмене. Она дает возможность судить о равновесной емкости ионита и его селективности. Изотермой равновесия пользуются для определения средней движущей силы процесса массообмена при ионообменной сорбции.

Равновесные соотношения при ионном обмене удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра типа (17.9):

$$a = a_m \frac{kc}{1 + kc}$$

или уравнением Фрейндлиха (17.10):

$$a = kc^{1/n},$$

где a — количество ионов, поглощенных ионитом, кг/кг; c — равновесная концентрация поглощаемых ионов в растворе, кг/м³; a_m , k , n — опытные константы.

Типичная изотерма сорбции из растворов, соответствующая уравнению (17.9), приведена на рисунке 17.1. Область равновесных концентраций может быть разделена на три зоны. Первой зоне низких концентраций соответствует практически линейная равновесная зависимость, второй — изотерма Ленгмюра и третьей — область, близкая к насыщению и практически не зависящая от концентрации раствора.

На равновесие влияют природа ионита и поглощаемых ионов, температура и pH раствора электролита. Увеличение содержания примесей приводит к уменьшению емкости ионита.

В случае ионной сорбции двух ионов с разными зарядами ионит преимущественно поглощает ион с наибольшим зарядом в разбавленных растворах электролита.

Состояние равновесия между обмениваемыми ионами ионита и раствора зависит от температуры. Обычно наблюдается уменьшение емкости и избирательности ионитов при повышении температуры. Предельная температура процесса определяется термической устойчивостью ионитов и для обычных ионообменных смол не превышает 80...100°C.

Влияние pH раствора на равновесие различно: с увеличением pH емкость катионов увеличивается, а для анионитов — уменьшается.

Материальный баланс ионного обмена. Материальные балансы ионообменных процессов выражаются уравнениями, общими для всех массообменных процессов:

$$L \cdot da = G \cdot dc; \quad L(a_k - a_n) = G(c_n - c_k),$$

где L — количество ионита, кг/ч; G — количество растворителя, кг/ч; a_k и a_n — конечная и начальная концентрация ионита, г/(кг сух. ионита); c_n и c_k — начальная и конечная концентрации удаляемых ионов в растворе, г/(кг растворителя).

Уравнение линии рабочих концентраций

$$a = A \cdot C + B,$$

где $A = G/L$ — угловой коэффициент; B — отрезок, отсекаемый на оси ординат, который составляет

$$B = \frac{L \cdot a_k - G \cdot c_n}{L}.$$

Кинетические характеристики ионного обмена. Явления процессов ионообмена отличаются от процессов физической сорбции тем, что в одном случае имеет место перенос молекул (физическая адсорбция), а в другом — перенос ионов.

Скорость процесса ионообмена зависит от скоростей отдельных его стадий: диффузии (переноса) иона B^+ в растворе к поверхности ионита и внутри его, химической реакции двойного обмена, диффузии замещенного иона A^+ внутри ионита к его поверхности и от последней в раствор. Определяющими являются обычно скорости диффузии внутри зерна ионита, и теоретическое описание процесса возможно на основе уравнений нестационарной массопроводности типа:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right).$$

Несмотря на сложную совокупность явлений, участвующим в ионообмене, кинетика процесса в технических расчетах принимается в упрощенном виде. Предполагают, что скорость химической реакции несоизмеримо выше, чем скорости переноса ионов в остальных стадиях процесса и что она не оказывает влияния на скорость ионообменного процесса. Основное кинетическое уравнение

$$\frac{dm}{V d\tau} = \beta_V (c - c^*),$$

где dm — масса вещества, кг; V — объем ионита, м³; $d\tau$ — время, с; β_V — объемный коэффициент массоотдачи, с⁻¹; c и c^* — соответственно рабочая и равновесная концентрация обменивающихся ионов в растворе, кг/м³.

Для определения коэффициента массоотдачи β_V используется эмпирическое уравнение

$$\frac{\beta_V d_3^2}{D} = 28,4 \left(\frac{u d_3 \rho_c}{\mu_c} \right)^{0,41},$$

где d_3 — диаметр зерна ионита, м; D — коэффициент диффузии удаляемых из раствора ионов, м²/с; u — скорость раствора, м/с; ρ_c — плотность раствора, кг/м³; μ_c — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Кинетика ионного обмена в процессах водоподготовки. Процесс водоподготовки состоит в удалении из воды ионов металлов путем обмена их на ион натрия, которым заряжена ионообменная смола. Обратная реакция осуществляется при регенерации ионита посредством обработки его раствором поваренной соли.

Скорость ионного обмена при постоянной температуре и постоянной скорости потока, согласно экспериментальным данным, пропорциональна произведению концентрации, например, ионов кальция в воде и квадрату концентрации натрия в смоле.

Таким образом, имеем для скорости прямой реакции

$$r_1 = \frac{\partial p}{\partial \tau} = k_1 u v^2, \quad (17.22)$$

для скорости обратной реакции

$$r_2 = -\frac{\partial p}{\partial \tau} = k_2 (\gamma_a q)^2 p.$$

Суммарная скорость реакции

$$r_n = k_1 u v^2 - k_2 (\gamma_a q)^2 p,$$

где p — содержание кальция в смоле, эквивалент на единицу массы; v — содержание натрия в смоле, эквивалент на единицу массы; q — содержание натрия в воде, эквивалент на миллион весовых частей воды; u — содержание кальция в воде, эквивалент на миллион весовых частей воды; r_1 — эквивалент извлекаемого из воды кальция/(ед. массы·един. времени); r_2 — эквивалент кальция, переходящего из смолы в раствор/(един. массы·един. времени); r_n — суммарная скорость понижения жесткости воды, эквивалент/(един. массы·един. времени); γ_a — коэффициент активности для иона натрия в растворе, при низких концентрациях $\gamma_a = 1$.

Найдено, что константы скорости реакции k_1 не зависят от скорости потока, но возрастают с уменьшением размеров частицы d_3 ионообменной смолы, а именно:

d_3 , мм	k_1	d_3 , мм	k_1
0,5	2,86	1,0	1,91
0,7	2,29	1,4	1,62

Константа равновесия для данной реакции

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = 241\,000.$$

Таким образом, в период понижения жесткости воды скорость обратной реакции пренебрежимо мала.

Переменные u , v , p и q являются функциями расстояния x и времени τ . Будем находить выражения для u и v в зависимости от x и τ . Для элементарного слоя ионообменной смолы толщиной dx на расстоянии x с единичной площадью сечения, расположенного нормально к направлению потока, имеем

$$\frac{G}{10^6} \left(-\frac{\partial u}{\partial x} dx \right) d\tau = \rho_{\text{нас}} dx \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} d\tau \right) + \frac{\rho_v v_f}{10^6} \cdot \frac{\partial u}{\partial \tau} dx d\tau, \quad (17.23)$$

где $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность ионообменной смолы, кг/м³; ρ_v — плотность воды; G — массовая скорость воды, кг/(м²·мин); v_f — объем, занимаемый водой в смоле.

Последний член равенства (17.23) представляет собой изменение содержания кальция в воде для свободного пространства ионообменной смолы, которое достаточно мало по сравнению с количеством протекающей воды. Пренебрегая этой величиной, получим

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{10^6 \rho_{\text{нас}}}{G} \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau}. \quad (17.24)$$

Так как при ионном обмене кальций заменяется натрием в эквивалентном отношении, то будем иметь

$$p - p_0 = v_0 - v,$$

или

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = -\frac{\partial p}{\partial \tau}. \quad (17.25)$$

При сопоставлении (17.22), (17.24) и (17.25) найдем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= avv^2 \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= bv v^2 \end{aligned} \right\}, \quad (17.26)$$

где

$$a = -10^6 \frac{\rho_{\text{нас}} k_1}{G}$$

и $b = -k_1$.

Математически задача свелась к интегрированию системы двух дифференциальных уравнений (17.26) в частных производных с двумя неизвестными функциями u и v .

Требуется найти такое решение этой системы, для которого

$$\begin{aligned} u(\theta, \tau) &= u_0; \\ v(x, 0) &= v_0. \end{aligned} \quad (17.27)$$

Для получения этого решения заметим, что из уравнений (17.26) следует

$$\frac{\partial(bu)}{\partial x} = \frac{\partial(av)}{\partial \tau},$$

а это означает, что

$$avdx + bud\tau$$

есть полный дифференциал некоторой функции $f(x, \tau)$.

Если найти эту функцию, то u и v определяется формулами

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial x}; \\ u &= \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial f}{\partial \tau}. \end{aligned} \quad (17.28)$$

Легко составить дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция $f(x, \tau)$. Если в (17.26) заменить их выражениями через f при помощи формул (17.28), то мы придем к уравнению

$$a \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial \tau} = \frac{\partial f}{\partial \tau} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2,$$

определяющему функцию f .

Это уравнение запишем в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -a \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{\frac{\partial f}{\partial x}} \right). \quad (17.29)$$

Найдем, при каких дополнительных условиях нужно интегрировать это уравнение. Положив в первом равенстве (17.28) $\tau = 0$, на основании второго условия (17.27), найдем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{\tau=0} = av_0. \quad (17.30)$$

Интегрируя это равенство по x , имеем

$$f(x, 0) = av_0 x + c_1, \quad (17.31)$$

где c_1 — произвольная постоянная.

Точно так же из второго уравнения (17.28) находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \tau} \right)_{x=0} = bu_0; \quad f(0, \tau) = bu_0 \tau + c_2. \quad (17.32)$$

Полагая в условии (17.29) $x = 0$, а в условии (17.32) $\tau = 0$, найдем $c_1 = c_2$. Значит, уравнение (17.30) нужно интегрировать при условиях

$$\begin{aligned} f(x, 0) &= av_0 x + c; \\ f(0, \tau) &= bu_0 \tau + c. \end{aligned} \quad (17.33)$$

Интегрирование уравнения (17.29) по τ дает:

$$\begin{aligned} f &= -\frac{a}{\frac{\partial f}{\partial x}} + \Phi(x); \\ \frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{a}{\Phi(x) - f}. \end{aligned} \quad (17.34)$$

Здесь $\Phi(x)$ означает произвольную функцию, зависящую только от x . Для нахождения этой функции положим в последнем уравнении $\tau = 0$. Тогда, используя (17.30) и (17.33), получим

$$av_0 = \frac{a}{\Phi(x) - av_0x - c}.$$

Отсюда определяем функцию $\Phi(x)$:

$$\Phi(x) = av_0x + c + \frac{1}{v_0}.$$

Уравнение (17.34) обращается, таким образом, в следующее обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{df}{dx} = \frac{a}{av_0x + c + \frac{1}{v_0} - f}$$

или

$$\frac{dx}{df} = v_0x + \frac{c}{a} + \frac{1}{av_0} - \frac{f}{a}. \quad (17.35)$$

Интегрируя это линейное уравнение относительно x , найдем его общее решение

$$fv_0 - \ln(f - av_0x - c) = \psi(\tau),$$

где $\psi(\tau)$ — произвольная функция одного τ .

Для нахождения функции $\psi(\tau)$ положим $x = 0$ и воспользуемся вторым условием (17.33). Найдем:

$$\psi(\tau) = bu_0v_0\tau + cv_0 - \ln(bu_0\tau).$$

Следовательно, функция f определяется следующим неявным уравнением

$$fv_0 - \ln(f - av_0x - c) = bu_0v_0\tau + cv_0 - \ln(bu_0\tau). \quad (17.36)$$

Для нахождения зависимости, определяющей функцию v , воспользуемся уравнением (17.35). Принимая во внимание первую зависимость (17.28), найдем

$$f = av_0x + c + \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}.$$

Внесем это выражение для f в формулу (17.36). Мы получим следующее уравнение, определяющее функцию v :

$$\frac{v_0}{v} - 1 = -bu_0v_0e^{av_0^2x - bu_0v_0\tau - \left(\frac{v_0}{v} - 1\right)}. \quad (17.37)$$

Функцию u можно выразить через функцию v следующим образом. Продифференцируем равенство (17.37) по τ и на основании уравнения (17.26)

заменим $\frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial \tau}$ на bu .

После ряда преобразований мы получим

$$\frac{u}{u_0} = \left(1 - \frac{v}{v_0}\right) \left(1 - \frac{1}{bu_0 v_0 \tau}\right). \quad (17.38)$$

Уравнения (17.37) и (17.38) дают окончательные решения системы (17.26). Для упрощения примем

$$\left. \begin{aligned} r &= -av_0^2 x = \frac{10^6 \rho_{\text{нас}} k_1 v_0^2 x}{G}; \\ S &= -bu_0 v_0 \tau = k_1 u_0 v_0 \tau; \\ Z &= \frac{v_0}{v} - 1. \end{aligned} \right\}$$

Тогда из (17.37) и (17.38) получим

$$\left. \begin{aligned} \ln Z + Z &= \ln S + S - r; \\ \frac{v}{v_0} &= \frac{1}{1+Z}; \\ \frac{u}{u_0} &= \frac{1+1/S}{1+1/Z}. \end{aligned} \right\} \quad (17.39)$$

С целью ускорения расчетов для практических задач построена диаграмма (рис. 17.4) в соответствии с уравнениями (17.39), где переменные представлены в виде безразмерных групп r , S , S/r и u/u_0 .

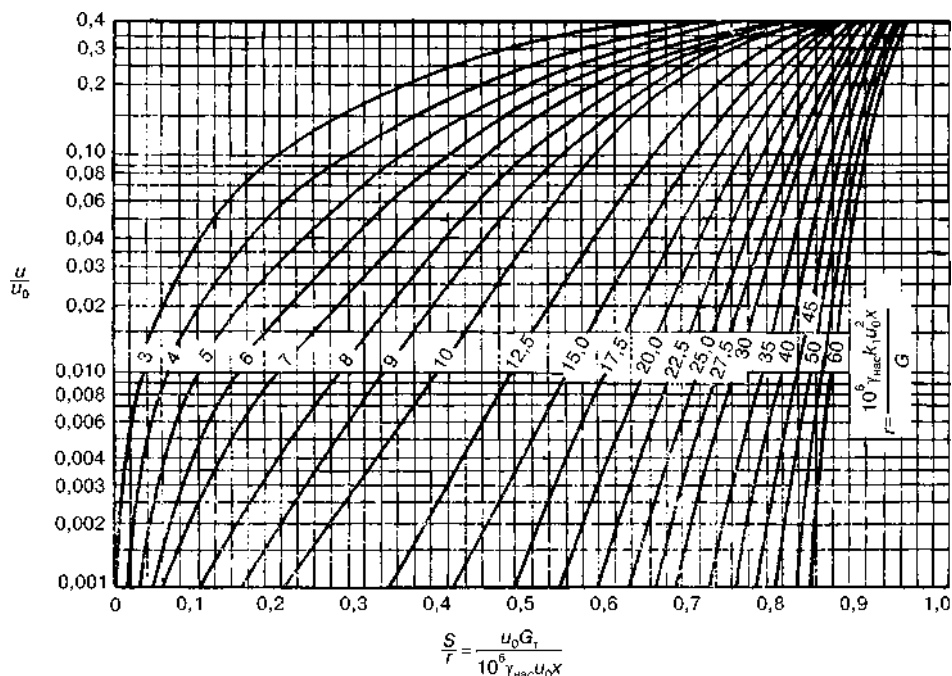


Рис. 17.4
Диаграмма по уравнению (17.39)

ГЛАВА 18 ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Большинство процессов в инженерной экологии протекает в заданном направлении только при определенной температуре, которая достигается путем подвода или отвода тепловой энергии (теплоты). Процессы, скорость протекания которых определяется скоростью подвода или отвода теплоты, называют *тепловыми*. Движущей силой тепловых процессов является разность температур более нагретого и менее нагретого тела.

18.1. КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ

Конденсация может быть применена для предварительной обработки газов, при которой выделяются ценные растворители и уменьшаются количество загрязнителей перед последующей стадией обработки.

Конденсационную обработку отбросных газов включают в технологический цикл, если процесс сопровождается ощутимыми потерями промежуточных или конечных продуктов. Часто посредством конденсации улавливают и возвращают в технологический процесс пары растворителей, удаляемых с поверхности изделий после нанесения функциональных, защитных и окрашивающих слоев. Иногда конденсацию применяют для извлечения из газового потока особо опасных веществ.

Конденсация паров любых веществ происходит при их контакте с поверхностями, температура которых ниже температуры насыщения паров. Особенность такого процесса теплообмена состоит в том, что тепло отводится от газовой смеси при постоянной температуре и распространяется не в одной, а в двух фазах.

Пар может конденсироваться на стенках сосуда, на ионах, содержащихся в паре или нейтральном газе, на полярных молекулах, а при очень большом пересыщении — на молекулах или молекулярных агрегатах самого пара. Для конденсации на каждом типе этих ядер конденсации требуется различная степень пересыщения.

Спонтанная конденсация пересыщенного пара. Рассмотрим каплю радиуса r из жидкости с молярной массой M , плотностью ρ и поверхностным натяжением σ . Капля окружена паром с парциальным давлением p , а равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости равно p_∞ . Отношение p/p_∞ называется пересыщением. Согласно уравнению Томсона — Гиббса, капля находится в равновесии с паром, если

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}, \quad (18.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Это уравнение применимо для капель радиусом 0,08...1,0 мкм. На рисунке 18.1 представлена зависимость $\ln(p/p_\infty)$ от радиуса капель воды и диоктилфталата.

В процессе зародышеобразования в системе возникают частицы различного размера. При этом для каждой степени отклонения системы от равновесия имеется критический размер зародыша r_* , разграничивающий области устойчивых и неустойчивых зародышей.

Для каждой степени пересыщения существует определенный критический радиус $r_{кр}$. Более мелкие капли испаряются, а более крупные — растут. Конденсация может происходить только тогда, когда в паре присутствуют ядра, радиус которых больше определяемого уравнением (18.1). Из опыта известно, что ядрами конденсации являются молекулярные агрегаты, образующиеся при флуктуациях концентрации пара. Вероятность образования агрегатов критического размера пропорциональна $\exp(-W_{кр}/k_B T)$, где $W_{кр} = \frac{4}{3}\pi r_{кр}^2 \sigma$ — работа образования зародыша и k_B — постоянная Больцмана.

Выведено следующее выражение для числа ядер конденсации $Z(r)$ в единице объема (1 см³), достигающих радиуса r в течение 1 с:

$$Z(r) = C\beta \cdot \frac{M}{N_A \rho} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{3k_B T}\right), \quad (18.2)$$

где C — константа; β — среднее число молекул, сталкивающихся с единицей (1 см²) поверхности в единицу времени (1 с); N_A — число Авогадро; k_B — постоянная Больцмана.

Чтобы установить величину пересыщения, при которой образуется заметное число ядер конденсации, продолжающих затем расти, необходимо выбрать определенное значение для $Z(r)$. Принимая $Z(r) = 1$, можно рассчитать критическое пересыщение, если значение r , определенное по уравнению (18.2), подставить в уравнение (18.1). Тогда получим:

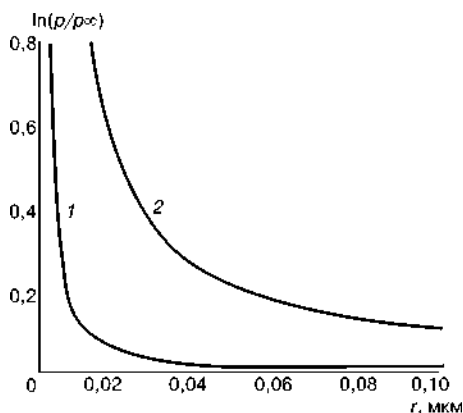


Рис. 18.1
Зависимость критического радиуса капелек от величины пересыщения:
1 — вода; 2 — диоктилфталат.

$$\frac{\rho RT}{M} \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right)_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{r}$$

и

$$\frac{4\pi r^2 \sigma}{3k_B T} = \ln\left[C\beta \cdot \frac{M}{N_A \rho} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}}\right],$$

так что

$$\ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right)_{\text{кр}} = \frac{4\pi M}{RT\rho} \left(\frac{\pi\sigma}{3k_B T}\right)^{1/2} \left\{ \ln\left[C\beta \cdot \frac{M}{N_A \rho} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}}\right] \right\}^{-1/2} \quad (18.3)$$

или

$$\ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right)_{\text{кр}} \approx K \left(\frac{\sigma}{T}\right)^{3/2} \frac{M}{\rho}. \quad (18.4)$$

Соотношения (18.3) и (18.4) применимы к воде и некоторым органическим жидкостям за исключением метилового спирта.

Гиббсом получены следующие уравнения для расчета величин критического зародыша радиусом r_* и энергии E_* , необходимой для его образования:

$$r_* = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu}; \quad (18.5)$$

$$E_* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\Delta\mu^2}, \quad (18.6)$$

где v — объем, приходящийся на 1 молекулу или 1 моль жидкой фазы; $\Delta\mu$ — пересыщение системы, т. е. разность химических потенциалов стабильной и нестабильной фаз, Дж/моль.

Для конденсации пара степень пересыщения составляет:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н.п}}}, \quad (18.7)$$

где $p_{\text{п}}$ — парциальное давление пересыщенного пара; $p_{\text{н.п}}$ — парциальное давление насыщенного пара.

При гомогенном и гетерогенном зародышеобразовании радиусы критических зародышей одинаковы, а энергия гетерогенного образования критического зародыша $E_*^{\text{гет}}$ связана с энергией гомогенного образования $E_*^{\text{гом}}$ соотношением:

$$E_*^{\text{гет}} = f(\theta) \cdot E_*^{\text{гом}}; \\ f(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2 \cdot (2 + \cos\theta)}{4}, \quad (18.8)$$

где θ — краевой угол смачивания.

Скорость образования критических зародышей новой фазы определяется из уравнения:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{E_*}{k_B T}\right), \quad (18.9)$$

где $j_0 = 10^{26} \dots 10^{28}$ — предэкспоненциальный множитель, $1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Для скорости образования капель выведено следующее уравнение

$$j = \frac{\alpha \sqrt{2} N_A^{3/2} \left(\frac{p_\infty}{T}\right)^2 \sqrt{\sigma M} \left(\frac{p}{p_\infty}\right)^2}{\sqrt{\pi} R^2} \exp \left[-\frac{16 \pi M^2 \sigma^3}{3 \rho^2 k_B T (RT \ln p / p_\infty)^2} \right],$$

где j — скорость образования капель в 1 см^3 за 1 с ; N_A — число Авогадро; α — коэффициент аккомодации на поверхности капелек.

Образование капель на посторонних частицах. Нерастворимые ядра. Если в паре присутствуют твердые посторонние частицы, поверхность которых смачивается конденсирующейся жидкостью, это облегчает конденсацию. Проще всего объяснить это явление тем, что на поверхности частиц адсорбируется тонкая пленка пара. Поэтому в дальнейшем частицы ведут себя как капельки той же величины, и критическое пересыщение зависит от размеров частиц, согласно уравнению Томсона — Гиббса (18.1).

Но это объяснение правильно лишь отчасти. Важна также структура поверхности. Крупные ямки и выступы на гладкой поверхности будут снижать критическое пересыщение.

Растворимые ядра. Если ядра состоят из вещества, растворяющегося в конденсирующейся жидкости, то давление пара этой жидкости понижается, следовательно, уменьшается и пересыщение, необходимое для начала конденсации. Если раствор и чистый растворитель имеют одинаковую кривизну поверхности, то давление пара над раствором меньше на величину δp , которая определяется по уравнению:

$$\frac{\delta p}{p} = CN,$$

где N — число молей растворенного вещества на 1000 г раствора; C — величина, зависящая от природы растворяемого вещества и почти не зависящая от его концентрации.

Если в капле радиусом r и плотностью ρ содержится m граммов растворенного вещества с молярной массой M , то

$$N = \frac{1000 \cdot m / M}{\frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \rho} = 750 \cdot \frac{m}{\pi r^3 \rho M}$$

и, следовательно,

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{750 \cdot m C}{\pi r^3 \rho M}.$$

Тогда условие равновесия давления пара над поверхностью капли может быть записано в виде:

$$\frac{p}{p_\infty} = \exp \left(\frac{2 \sigma M}{RT \rho r} \right) - \frac{750 \cdot m C}{\pi r^3 \rho M}. \quad (18.10)$$

Уравнение (18.10) является основным для конденсации паров воды на ядрах конденсации в атмосфере.

Роль ионов при конденсации пара. Известно, что ионы могут выполнять роль ядер конденсации. В присутствии ионов образование капель происходит при более низких пересыщениях. Это объясняется тем, что каждая капля рассматривается как заряженный проводник с электрическим зарядом q , равномерно распределенным по всей поверхности. Заряд стремится разъединить молекулы в капле, увеличить ее поверхность и понизить давление пара, в то время как действие поверхностного натяжения противоположно. Совместное действие поверхностного натяжения и электрического заряда на давление пара может быть представлено в виде уравнения:

$$\frac{\rho RT}{M} \cdot \ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_1 r^4},$$

где ϵ_1 — диэлектрическая постоянная газообразной среды, окружающей каплю.

Однако иногда капли несут лишь по одному элементарному заряду, вызывающему их поляризацию. При этом эффективный заряд будет зависеть теперь и от ϵ_2 — диэлектрической постоянной конденсирующейся жидкости, и в этом случае:

$$\frac{\rho RT}{M} \cdot \ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2\sigma}{r} - \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \frac{q^2}{8\pi r^4}.$$

Величины ϵ_1 и ϵ_2 могут намного отличаться от нормальных значений, свойственных большим объемам жидкостей и газов.

18.2. ПЕРЕГОНКА ЖИДКОСТЕЙ (ДИСТИЛЛЯЦИЯ) ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Перегонкой (дистилляцией) называется процесс разделения жидких смесей, основанный на различии в составах жидкости и пара. Разделение осуществляется тем легче, чем больше различаются по составу жидкий раствор и пар.

Различают *простую* и *фракционную* перегонки. Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкого раствора с отводом образующегося пара. При такой перегонке разделение смесей невозможно, так как пар и жидкость содержат оба компонента. Чем больше испарили жидкости, тем ближе состав конденсата к составу исходной жидкости. Если испарить всю жидкость, затем сконденсировать пар, то состав конденсата будет такой же, как состав исходной жидкости. Простая перегонка, таким образом, применяется только для обогащения смеси одним из компонентов.

Для разделения смесей применяется фракционная перегонка. Метод фракционной перегонки заключается в проведении ряда последовательных операций:

- 1) нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара определенного состава;
- 2) конденсация полученного пара;
- 3) испарение конденсата для получения пара нового состава, обогащенного легколетучим компонентом.

На практике разделение смесей обычно проводят непрерывной фракционной перегонкой, называемой ректификацией.

Сущность процесса ректификации состоит в выделении из смеси двух или нескольких жидкостей с различными температурами кипения одной или нескольких жидкостей в более или менее чистом состоянии. Это достигается многократным тепло- и массообменом между жидкой и паровой фазами; в результате часть легколетучего компонента переходит из жидкой фазы в паровую, а часть менее летучего компонента — из паровой фазы в жидкую.

Если ректификации подвергается смесь с небольшими отклонениями от закона Рауля, то выходящий из колонны пар представляет собой практически чистый легколетучий (низкокипящий) компонент, а оставшаяся жидкость — труднолетучий (высококипящий) компонент.

Растворы с летучим растворенным веществом. Если жидкости взаимно растворимы, то парциальные давления каждой из них всегда ниже давления их пара в чистом состоянии при той же температуре, т. е.

$$p_A < p_A^0 \text{ и } p_B < p_B^0.$$

Для таких растворов согласно закону Рауля парциальное давление пара растворителя p_A над раствором с летучим растворенным веществом пропорционально мольной доле растворителя x_A в растворе:

$$p_A = p_A^0 \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B} = p_A^0 x_A, \quad (18.11)$$

где n_A и n_B — число молей растворителя и растворенного вещества в растворе; p_A^0 — давление пара чистого растворителя при данной температуре.

Для бинарного раствора с летучим растворенным веществом также выполняется закон Рауля:

$$p_B = p_B^0 \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B} = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A), \quad (18.12)$$

где p_B — парциальное давление пара растворенного вещества; p_B^0 — давление пара чистого растворенного вещества при данной температуре.

Графически эти зависимости выражаются прямыми линиями, проходящими через начало координат (рис. 18.2).

Общее давление смеси над раствором равно

$$P = p_A + p_B = (p_A^0 - p_B^0)x_A + p_B^0, \quad (18.13)$$

т. е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

Зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от концентрации (мольной доли) вещества A выражается прямой линией, не проходящей через начало координат (рис. 18.2).

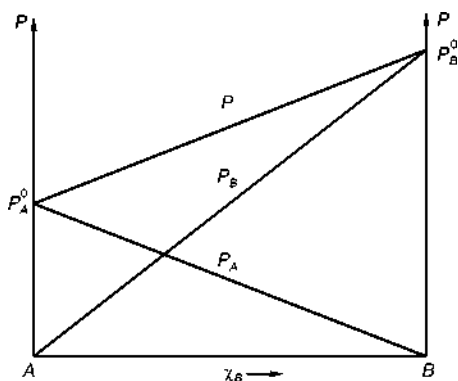


Рис. 18.2
График закона Рауля для смеси двух летучих жидкостей

В идеальных растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов.

Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_A - p_A^0}{p_A^0} = 1 - x_A = x_B,$$

т. е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле x_B растворенного вещества.

Соотношение, связывающее в бинарной смеси состав пара с составом жидкости,

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{p_A^0}{p_B^0},$$

или

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad (18.14)$$

где y_A и y_B — молярные доли компонентов в паре над раствором.

Для идеальных растворов в соответствии с законами Дальтона и Рауля концентрации i -го компонента в паре y_i и в жидкой фазе x_i связаны уравнением

$$y_i = \frac{p_i}{P} = \frac{p_i^0}{P} \cdot x_i, \quad (18.15)$$

где y_i и x_i — молярные доли i -го компонента в паре и в растворе; p_i — парциальное давление i -го компонента в паре; P — общее давление над раствором; p_i^0 — давления насыщенного пара над чистым i -м компонентом.

Для реальных растворов концентрация i -го компонента в паре связана с активностью этого компонента a_i в жидкой фазе:

$$y_i = \frac{p_i^0}{P} \cdot a_i.$$

Для количественной характеристики перегонки используют так называемый *коэффициент относительной летучести* (α)

$$\alpha = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}.$$

Если системы подчиняют закону Рауля, то

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}.$$

Для взаиморастворимых жидкостей, как видно из уравнения (18.13), давление пара смеси является линейной функцией ее состава, т. е. графически может быть представлена в виде прямой линии. Однако эта зависимость более сложна и выражается кривыми, которые имеют максимумы или минимумы. В таких случаях для определения состава парообразной фазы пользуются диаграммами и законами для перегонки жидких смесей, установленными Коноваловым и Гиббсом. Согласно первому закону Коновалова — *при повыше-*

нии концентрации вещества в жидкости увеличивается его содержание в парах. Поэтому во время перегонки температура кипения смеси постепенно повышается и первые погоны содержат больше низкокипящей жидкости, чем последующие. Остаток в перегонном кубе все более обогащается высококипящей жидкостью, имеющей меньшее давление паров.

Для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля диаграмма давление пара — состав для бинарного летучего раствора с положительными отклонениями от закона Рауля имеет вид диаграммы типа «рыбка» (рис. 18.3).

Кривая 1: $P = f(x_A)$ — зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора, она называется *линией жидкости* (она выпуклая, так как в системе наблюдается положительное отклонение от закона Рауля). Линия жидкости дает возможность определить:

1) при каком внешнем давлении начинает закипать жидкость данного состава;

2) при каком внешнем давлении закончится конденсация пара данного состава.

Кривая 2: $P = f(y_A)$ — зависимость давления насыщенного пара от состава пара, она называется *линией пара* и отделяет область ненасыщенного пара от области сосуществования пара и жидкости. Она дает возможность определить:

1) при каком внешнем давлении начинается конденсация пара данного состава;

2) при каком внешнем давлении заканчивается кипение жидкости данного состава.

Область I, область выше линии жидкости, соответствует некипящей жидкости (жидкости без пара).

Область II, область ниже линии пара, соответствует ненасыщенному пару (пару без жидкости).

Область III, область между кривыми, соответствует сосуществованию пара и жидкости (кипящая жидкость, по-другому — насыщенный пар).

Чтобы определить состав сосуществующих фаз в системе, надо через данную *фигуративную точку* (A) провести горизонталь до пересечения с граничными линиями. Из точки пересечения с линией жидкости (точка B) опустить перпендикуляр на ось состава — это укажет молярную долю вещества A в жидком растворе. Из точки пересечения с линией пара (точка K) опустить перпендикуляр на ось состава — это укажет молярную долю вещества A в паре (рис. 18.3).

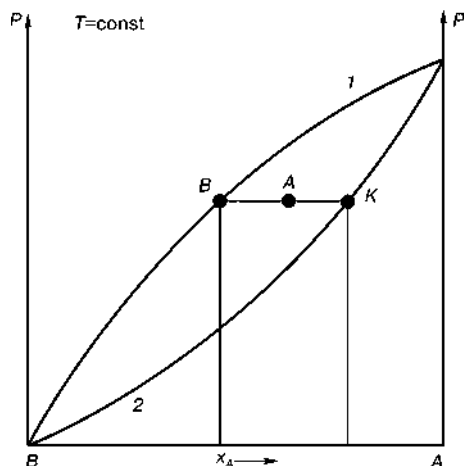


Рис. 18.3

Диаграмма давление пара — состав для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля

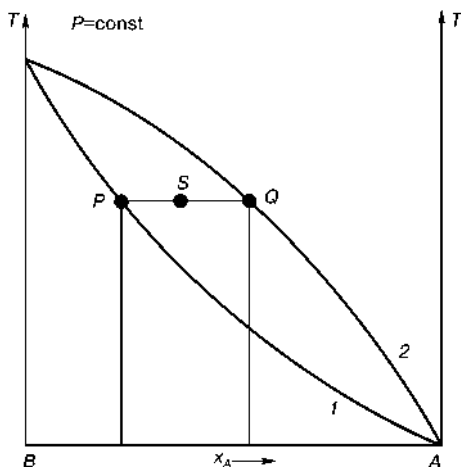


Рис. 18.4
 Диаграмма температура кипения — состав для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля

Фигуративные точки, которые лежат на обеих осях ординат, описывают однокомпонентные системы.левой оси ординат соответствует $x_A = 0$, т. е. система состоит из чистой жидкости B, правой оси ординат — $x_A = 1$, т. е. система состоит из чистой жидкости A.

Уменьшение внешнего давления при постоянной температуре является одним из путей проведения дистилляции.

Однако больший практический интерес представляет диаграмма температура кипения — состав (рис. 18.4).

Диаграмма температура кипения — состав при постоянном внешнем давлении характеризует влияние температуры на состояние бинарной системы.

Как видим, эта диаграмма «перевернута» по отношению к диаграмме давление пара — состав, так как чем выше давление насыщенного пара, тем ниже температура кипения жидкости.

Кривая 1 (линия жидкости) — зависимость температуры кипения жидкости от состава жидкого раствора $T_{\text{кип}} = f(x_A)$. Она дает возможность определить при данном внешнем давлении:

- 1) температуру, при которой начнет кипеть жидкость данного состава (температуру начала кипения);
- 2) температуру, при которой закончится конденсация пара данного состава.

Для этого надо провести вертикаль от точки, определяющей состав жидкости, до пересечения с линией жидкости и из точки пересечения провести горизонталь до оси ординат.

Кривая 2 (линия пара) — зависимость температуры кипения жидкости от состава пара $T_{\text{кип}} = f(y_A)$. Она дает возможность определить при данном внешнем давлении:

- 1) температуру, при которой начнется конденсация пара данного состава;
- 2) температуру, при которой закончится кипение жидкости данного состава (температуру конца кипения).

Для этого надо поднять вертикаль от точки, соответствующей составу жидкости до пересечения с линией пара, из точки пересечения провести горизонталь на ось ординат.

Описание областей I, II, III и анализ диаграммы соответствуют диаграмме давление пара — состав.

В том случае, когда реальная система очень сильно отличается от идеальной, на диаграммах давление пара — состав и температура кипения — состав могут появиться точки экстремума (точки минимума или максимума).

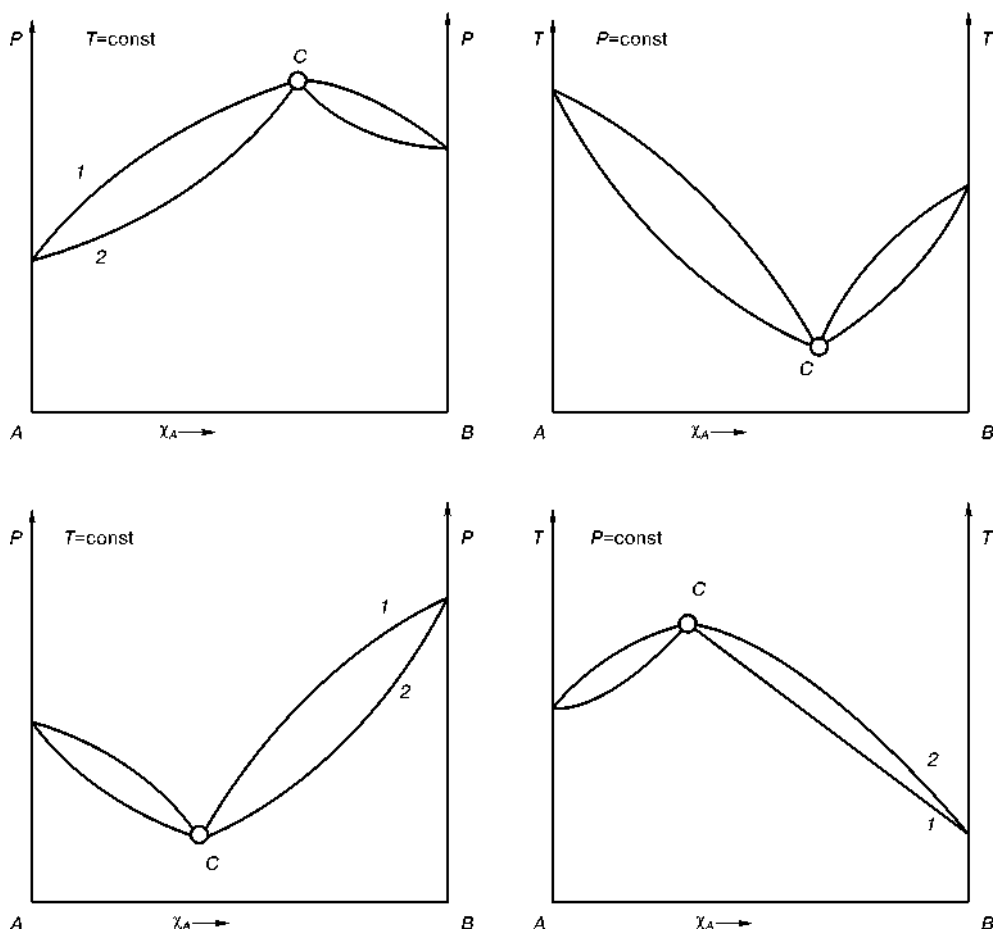


Рис. 18.5
 Диаграмма состояния систем с большими отклонениями от закона Рауля

В экстремумах давлений пара или точек кипения смесей состав жидкой и парообразной фаз совпадает (рис. 18.5).

Растворы, отвечающие точкам максимума или минимума, называются азеотропными (от *греч.* кипящие без изменения). В азеотропных смесях, имеющих на кривых давления пара или температуры экстремумы (максимумы или минимумы), растворы, соответствующие этим точкам, при перегонке ведут себя как самостоятельные компоненты.

Состав азеотропных растворов не меняется при кипении и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ, но если внешнее давление изменить, то изменится как температура кипения азеотропной смеси, так и ее состав.

Построение диаграммы фазового равновесия. Для смесей, подчиняющихся закону Рауля (идеальные смеси), диаграмму равновесия $x-y$ можно построить, если известен характер зависимости упругости (давления) паров

чистых компонентов от температуры. Для чего можно воспользоваться уравнением (18.13):

$$P = (p_A^0 - p_B^0)x_A + p_B^0.$$

Решив его относительно x_A , получим:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}, \quad (18.16)$$

где P — общее давление пара смеси; p_A^0 и p_B^0 — соответственно давления паров чистых компонентов A и B .

Таким образом, выбрав ряд температур (в пределах между температурами кипения чистых компонентов), можно вычислить состав жидкости, кипящей при данной температуре. Далее, определив парциальное давление компонента A по формуле

$$p_A = p_A^0 x_A,$$

находим состав паров:

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^0}{P} \cdot x_A. \quad (18.17)$$

Построение кривой равновесия пара и жидкости на диаграмме x – y показано на рисунке 18.6. На осях откладывается максимальная концентрация низкокипящего компонента в паровой y_A и жидкой x_B фазах (100%), строится квадрат. Через полученную точку A и начало координат O проводим вспомогательную линию — диагональ OA . Кривая равновесия строится в заданном масштабе по x и y при различных температурах. На пересечении перпендикуляров, восстановленных из точек $x_1, y_1; x_2, y_2; x_3, y_3; \dots$ получаем точки A_1, A_2, A_3, \dots . Соединяя эти точки плавной линией, получаем кривую равновесия. Если линия равновесия лежит выше диагонали, то пары обогащены низкокипящим компонентом. Чем ближе линия равновесия к диагонали, тем меньше разница составов пара и жидкости и тем труднее разделяется смесь при ректификации.

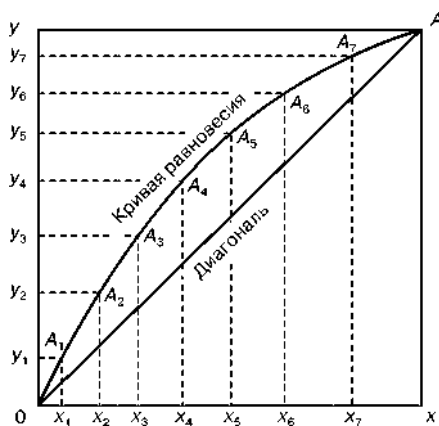


Рис. 18.6

График построения кривой равновесия

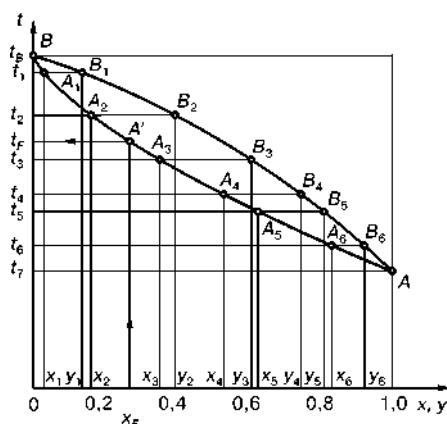


Рис. 18.7

Диаграмма t – x – y

График изменения составов жидкости и пара от температуры t - x - y строится следующим образом (рис. 18.7). В соответствии с равновесными составами жидкости и пара откладываются на оси ординат температуры кипения чистых компонентов t_A и t_B и температуры кипения t_1, t_2, t_3, \dots , соответствующие составам жидкой фазы x_1, x_2, x_3, \dots . Восстановив из этих точек перпендикуляры и соединив точки A_1, A_2, A_3, \dots плавной линией, получим кривую $BA_1A_2A_3\dots A$ — линию кипения жидкости. Затем на оси абсцисс откладываются составы паровой фазы y_1, y_2, y_3, \dots , равновесной с данной кипящей жидкостью, и проводятся перпендикуляры до пересечения с линиями, проведенными через t_1, t_2, t_3, \dots . Соединив точки пересечения B_1, B_2, B_3, \dots плавной линией, получают кривую $BB_1B_2B_3\dots A$ — линию конденсации. С помощью этого графика можно определить температуру жидкости и пара любого состава и наоборот, найти составы жидкости и пара при заданной температуре. Например, для определения температуры кипения исходной смеси проводится вертикаль из точки x_F , соответствующей концентрации исходной смеси по низкокипящему компоненту, до пересечения с линией кипения жидкости в точке A' . Из точки A' опускается перпендикуляр на ось t и находится значение температуры кипения t_F .

Если жидкости не растворяются друг в друге, то при любом составе смеси парциальные давления каждого из компонентов равны их давлениям пара в чистом состоянии при той же температуре, т. е. $p_A = p_A^0$ и $p_B = p_B^0$.

Давление насыщенного пара над гетерогенной системой, компоненты которой взаимно нерастворимы, будет равно

$$P = p_A^0 + p_B^0,$$

где p_A^0 и p_B^0 — давления насыщенного пара над чистыми компонентами A и B .

Составы пара и конденсата для случая абсолютной взаимной нерастворимости одинаковы:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad (18.18)$$

где n_A и n_B — числа молей компонентов A и B .

Из уравнения (18.18) видно, что соотношение чисел молей компонентов A и B в паре и в конденсате независимо от их соотношения в исходной смеси.

Заменив в уравнении (18.18) числа молей отношениями масс компонентов m_A и m_B к их молекулярным массам M_A и M_B

$$\frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{M_B}{M_A},$$

получим массовые соотношения компонентов в конденсате

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B} = \frac{p_A^0 M_A}{p_B^0 M_B}.$$

Теплота испарения смеси описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}A} x_A + \Delta H_{\text{исп}B} x_B,$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота испарения 1 моль раствора; $\Delta H_{\text{исп}A}$ — теплота испарения 1 моль вещества A ; $\Delta H_{\text{исп}B}$ — теплота испарения 1 моль вещества B .

18.3. ОЧИСТКА ВОДЫ ПУТЕМ ВЫПАРИВАНИЯ

Выпаривание — процесс сгущения (концентрирования) растворов твердых нелетучих веществ путем испарения растворителя при кипении раствора.

Растворитель удаляется при кипении из всего объема раствора, а не только с поверхности, что характерно для испарения при температуре ниже кипения.

Применяется для концентрирования растворов щелочей, солей и выделения растворителя в чистом виде, например, при опреснении морской воды и очистке сточных вод.

Основные способы выпаривания:

- простое выпаривание (непрерывное и периодическое);
- многократное выпаривание (только непрерывно);
- выпаривание с применением теплового насоса.

Выпаривание проводят как под давлением, так и под вакуумом.

При выпаривании под избыточным давлением вторичный пар, образующийся над кипящим раствором, имеет высокую температуру, его можно использовать для обогрева (экстра-пар).

При выпаривании под вакуумом температура кипения раствора снижается и для обогрева можно использовать пар низкого давления (греющий пар).

Свойства растворов нелетучих веществ. Растворенное вещество будет нелетучим, если до образования раствора оно находилось в твердом агрегатном состоянии.

Давление насыщенного пара над таким раствором (p_1) создается только молекулами растворителя, так как растворенное вещество практически не испаряется из раствора:

$$p_1 = p_1^0 x_1,$$

где p_1^0 — давление пара над чистым растворителем; x_1 — молярная доля растворителя в растворе.

Так как в растворе x_1 всегда меньше 1, то p_1 всегда меньше, чем p_1^0 . Чтобы выяснить, как зависит p_1 от концентрации растворенного вещества, молярную долю растворителя x_1 выразим через молярную долю растворенного вещества x_2 :

$$x_1 = 1 - x_2;$$

$$p_1 = p_1^0 (1 - x_2);$$

$$p_1 = p_1^0 - p_1^0 \cdot x_2;$$

$$p_1^0 \cdot x_2 = p_1^0 - p_1;$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0}.$$

Следовательно, закон Рауля только для бинарных растворов с нелетучим растворенным веществом можно сформулировать так: *относительное понижение давления пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.*

Из закона следует, что чем больше концентрация растворенного вещества, тем меньше давление насыщенного пара над таким раствором.

Уравнение Рауля, учитывающее диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества, имеет вид

$$\frac{\Delta p}{p_i^0} = \frac{in_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{in_2}{n_1},$$

где i — коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = \frac{n_d}{n_{б,д}} = 1 + \alpha(v - 1),$$

где n_d — общее число молей при диссоциации; $n_{б,д}$ — общее число молей без диссоциации; α — степень диссоциации, равная отношению числа распавшихся молекул к исходному числу молекул; v — число частиц, на которые диссоциирует молекула.

Температура кипения растворов. При одном и том же давлении температура кипения чистого растворителя T_0 ниже температуры кипения раствора T_p , так как при одной и той же температуре давление паров над чистым растворителем больше давления паров над раствором. Это повышение температуры кипения раствора в технологии выпаривания называется *температурной депрессией*:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_p - T_0. \quad (18.19)$$

Температурную депрессию $\Delta T_{\text{кип}}$ находят по таблицам, составленным по опытным данным (см. табл. П.51 приложения).

На основе закона Рауля можно установить изменение температуры кипения раствора по сравнению с температурой чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

Зависимость повышения температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}} = T_p - T_0$ разбавленного раствора от моляльной концентрации n_m недиссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 n_m. \quad (18.20)$$

где T_p и T_0 — температура кипения растворителя и раствора; K_3 — эбулиоскопическая постоянная, град/моль; n_m — моляльная концентрация раствора, моль в 1000 г растворителя.

Как видно из уравнения (18.20), эбулиоскопическая постоянная — это молярное повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя:

$$K_3 = \frac{RT_{н.т.к}^2}{1000 \cdot r_{исп}} = \frac{RT_{н.т.к}^2 M}{1000 \cdot \Delta H_{исп}}, \quad (18.21)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) универсальная газовая постоянная; $T_{н.т.к}$ — нормальная абсолютная температура кипения чистого растворителя, К; $r_{исп}$ — удельная теплота испарения растворителя, Дж/г; M — молярная масса растворителя, г/моль; $\Delta H_{исп}$ — теплота испарения растворителя, кДж/моль.

Так как концентрацию можно выразить уравнением

$$n_m = \frac{m \cdot 1000}{MG},$$

где m — масса растворенного вещества; M — молярная масса растворенного вещества; G — масса растворителя, то

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{K_3 m \cdot 1000}{MG}. \quad (18.22)$$

Для растворов электролитов в уравнение (18.20) следует вводить коэффициент Вант-Гоффа:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_3 n_m.$$

Теплофизические свойства растворов. Физические параметры растворов зависят от его концентрации, которую можно выразить так:

x кг (г) твердого вещества на 1 кг (г) раствора;
 x' кг (г) твердого вещества на 1 кг (г) растворителя;
 x'' кг (г) твердого вещества на 1 л раствора.

Величины x , x' , x'' связаны друг с другом соотношением

$$x = \frac{x'}{1 + x'} = \frac{x''}{\rho},$$

где ρ — плотность раствора, кг/м³ (г/л).

С помощью этого уравнения переходят от одного выражения концентрации раствора к другому.

Если концентрация раствора x_m выражена в кг/моль растворенного вещества в 1000 кг/моль воды (или другого растворителя) и требуется выразить концентрацию x' , то используют зависимость

$$x_m = x' \cdot \frac{180,2}{M},$$

где M — молекулярная масса растворенного твердого вещества.

Теплоемкость растворов зависит от температуры и концентрации растворенного вещества. Она снижается с увеличением концентрации, находится по графикам и таблицам опытных данных.

Повышение концентрации раствора сопровождается увеличением плотности ρ , уменьшением теплоемкости c , повышением вязкости μ , уменьшением теплопроводности λ . Величины ρ , μ , c , λ изменяются до момента достижения насыщенного состояния и для насыщенного раствора остаются постоянными.

Теплоемкость растворов приближенно может быть вычислена по формуле

$$c_1 = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + \dots + c_m x_m, \quad (18.23)$$

где c_1, \dots, c_m — удельные теплоемкости компонентов, Дж/(кг·К); x_1, \dots, x_m — массовые доли компонентов.

Для двухкомпонентных водных растворов с концентрацией $x < 20\%$ формула (18.23) имеет вид

$$c = 4190(1 - x),$$

где 4190 Дж/(кг·К) — удельная теплоемкость воды; x — концентрация растворенного вещества, масс. доли.

Для концентрированных двухкомпонентных водных растворов ($x > 20\%$) удельную теплоемкость рассчитывают по формуле:

$$c = 4190(1 - x) + c_1x, \quad (18.24)$$

где c_1 — удельная теплоемкость безводного растворенного вещества, Дж/(кг·К).

Удельную теплоемкость, Дж/(кмоль·К), химического соединения можно ориентировочно рассчитать по уравнению

$$M \cdot c = n_1C_1 + n_2C_2 + n_3C_3 + \dots, \quad (18.25)$$

где M — молярная масса химического соединения, кг/кмоль; c — его массовая удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); n_1, n_2, n_3, \dots — число атомов элементов, входящих в соединение; C_1, C_2, C_3, \dots — атомные теплоемкости, Дж/(кг·атом·К).

При расчетах по формуле (18.25) применяются значения атомных теплоемкостей, приведенных в таблице 18.1.

Таблица 18.1

Атомная теплоемкость элементов

Элемент	Атомная теплоемкость элементов для химических соединений, кДж/(кг·атом·К)		Элемент	Атомная теплоемкость элементов для химических соединений, кДж/(кг·атом·К)	
	в твердом состоянии	в жидком состоянии		в твердом состоянии	в жидком состоянии
C	7,5	11,7	F	20,95	29,3
H	9,6	18,0	P	22,6	31,0
B	11,3	19,7	S	22,6	31,0
Si	15,9	24,3	Остальные	26,0	33,5
O	16,8	25,1			

Определение температурной депрессии и температуры кипения раствора. Температура кипения раствора является важной величиной при проектировании и расчете процесса выпаривания и зависит от химической природы твердого вещества и растворителя; она растет с увеличением концентрации и внешнего давления на жидкость.

Температурная депрессия Δt_d характеризует величину повышения температуры кипения раствора $t_{\text{кип}}$ по сравнению с температурой кипения чистого растворителя t_0 при одном и том же внешнем давлении:

$$\Delta t_d = t_{\text{кип}} - t_0. \quad (18.26)$$

Таблица 18.2
Значения коэффициента K

Абсолютное давление P , МПа	K
0,006	0,64
0,008	0,665
0,01	0,69
0,01	0,73
0,02	0,76
0,03	0,81
0,04	0,85
0,05	0,88
0,06	0,91
0,08	0,95
0,1	1,0
0,15	1,07
0,2	1,14
0,25	1,19
0,3	1,23

Если известна температурная депрессия раствора при атмосферном давлении $\Delta_{\text{атм}}$, то можно найти температурную депрессию Δ' при любом давлении по приближенной формуле:

$$\Delta' = \frac{16,2 \cdot T_{\text{кип}}^2}{r} \cdot \Delta_{\text{атм}}, \quad (18.27)$$

где $T_{\text{кип}}$ — абсолютная температура кипения растворителя — воды, К; r — теплота испарения воды при данном давлении, Дж/кг.

Если величину $\frac{16,2 \cdot T_{\text{кип}}^2}{r}$ обозначить через K , то

$$\Delta' = K \cdot \Delta_{\text{атм}}. \quad (18.28)$$

Значения K в зависимости от давления даны в таблице 18.2.

Если установлена температурная депрессия, то температура кипения раствора

$$t_{\text{кип}} = t_0 + \Delta t_d.$$

Величину Δt_d в основном определяют с помощью формул (18.27) и (18.28).

Если известна температура кипения раствора данной концентрации только при одном давлении, то определяют температуру кипения этого раствора при любом заданном давлении в аппарате по формуле

$$\left(\frac{p_{p1}}{p_1} \right)_t = \left(\frac{p_{p2}}{p_2} \right)_t = \text{const}, \quad (18.29)$$

где p_{p1} , p_{p2} — давление насыщенного пара раствора при разных температурах; p_1 , p_2 — давление насыщенного пара чистого растворителя при тех же температурах.

Уравнение (18.29) применимо для разбавленных растворов, а для концентрированных растворов установлены поправки (табл. 18.3).

После определения физических параметров раствора составляется материальный баланс процесса выпаривания.

Таблица 18.3

Поправки для концентрированных растворов

Отношение p_p/p							Поправка Δt , °С
0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	
Давление над кипящим раствором p , мм рт. ст.							
100	200	400	450	509	550	650	0,9
—	50	200	350	450	500	550	1,8
—	—	100	275	300	350	400	2,6
—	—	—	150	200	250	300	3,6

Материальный баланс процесса выпаривания может быть составлен по всему количеству вещества, участвующему в процессе

$$G_1 = G_2 + W$$

и по растворенному веществу

$$G_1 x_1 = G_2 x_2,$$

где G_1 — массовый расход поступающего раствора, кг/с; G_2 — массовый расход полученного упаренного раствора, кг/с; x_1 и x_2 — начальная и конечная концентрация раствора; W — количество выпаренного растворителя, кг/с.

Если заданы G_1 , x_1 , x_2 , то решая совместно оба уравнения материального баланса, находим:

$$\begin{aligned} G_2 &= \frac{G_1 x_1}{x_2}; \\ W &= G_1 - G_2 = G_1 \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right), \end{aligned} \quad (18.30)$$

т. е. при помощи уравнений материального баланса определяется масса выпаренного растворителя.

Если количество выпаренного растворителя задано, то можно определить конечную концентрацию раствора. При заданных значениях G_1 , W , x_1 конечная концентрация раствора

$$x_2 = \frac{G_1 x_1}{G_1 - W}.$$

18.4. СУШКА ВЛАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Промежуточные продукты, конечные твердые промышленные материалы и твердые бытовые отходы часто содержат то или иное количество влаги, которую необходимо частично или полностью удалить для условий дальнейшей переработки, сохранения свойств материалов и отходов при длительном хранении и транспортировании. Существующими механическими методами невозможно достичь достаточно полного удаления влаги; оно возможно лишь путем термического испарения этой жидкости.

Сушка — это процесс удаления влаги из твердых или пастообразных, влажных материалов путем ее испарения и отвода образующихся паров.

По своей физической сущности термическая сушка является сложным процессом тепло- и массообмена.

Методы сушки влажных материалов различаются способом подвода тепла и обусловлены физико-химическими свойствами этих материалов, а также формой связи влаги с материалом.

Классификация процессов сушки по способу подвода тепла к материалу.

1. Основные виды сушки:

а) конвективная (газовая) сушка — путем непосредственного контакта высушиваемого материала с потоком нагретого газа (воздуха, топочных газов);

б) контактная сушка — путем подвода тепла к материалу через разделяющую перегородку — стенку.

2. Специальные виды сушки:

в) радиационная сушка — путем передачи тепла инфракрасными лучами;
г) диэлектрическая сушка — путем нагрева материала токами высокой частоты;

д) сублимационная сушка — сушка в замороженном состоянии при глубоком вакууме.

Наиболее распространенным является метод конвективной сушки, где поток газа сообщает тепло для испарения влаги, одновременно поглощая и унося с собой образовавшиеся пары.

Равновесие в процессах сушки. Высушиваемый материал в зависимости от своей влажности и свойств окружающей среды способен отдавать влагу или поглощать ее из окружающей среды.

Влаге, содержащейся в материале, соответствует определенное давление водяного пара p_m .

В окружающей среде содержится смесь водяного пара с газами; парциальное давление водяного пара p_n .

Условием сушки является соотношение: $p_m > p_n$.

Давление p_m зависит от влажности материала, температуры и характера связи влаги с материалом. С увеличением температуры и влажности материала p_m возрастает. Чем сильнее связь влаги с материалом, тем меньше давление p_m .

Влажность материала, отвечающая условиям $p_m = p_n$, соответствует достижению равновесия.

Формы связи влаги с материалом:

- свободная поверхностная влага ($p_m \rightarrow \max$);
- свободная капиллярная влага (p_m — большое);
- адсорбционно-связанная влага (прочно удерживается в порах и на поверхности);
- осмотическая или влага набухания (внутри закрытых пор);
- химически связанная влага (наиболее прочно связана с материалом).

У свободной влаги $p_m = p_{n,п}$, где $p_{n,п}$ — давление насыщенного пара воды над свободной поверхностью.

Для связанной влаги: $p_m < p_{n,п}$.

Основные параметры теплоносителей. В качестве теплоносителя (сушильного агента) в процессе конвективной (газовой) сушки могут применяться воздух, топочные газы, физические параметры которых влияют на интенсивность сушки. Для расчета процесса сушки необходимо знать основные физические параметры теплоносителя.

Топочные газы образуются при сжигании твердого, жидкого или газообразного топлива в топках. Сушка с применением топочных газов по сравнению с сушкой с использованием паровых калориферов более экономична по расходу топлива, менее инерционна при регулировании температуры сушильного агента и т. д. К недостаткам газовой сушки относятся огнеопасность, возможность засорения продукта сажой, золой.

При расчете газовой сушки необходимо знать состав топлива, так как он определяет количество и качество топочных газов, количество воздуха, не-

обходимого для сжигания топлива. Данные по составу топлива имеются в справочниках.

Рассмотрим расчет параметров топочных газов на 1 кг топлива.

Теоретическое количество воздуха, необходимое для сжигания 1 кг твердого или жидкого топлива определяется по уравнению

$$L_0 = 0,115C^p + 0,343H^p + 0,043(S^p - O^p).$$

Для газообразного топлива это уравнение имеет вид:

$$L_0 = 1,38 \left(0,0179CO + 0,248H_2 + 0,44H_2S + \sum \frac{m+n/4}{12m+n} C_m H_n - O_2 \right).$$

Количество сухих газов, получаемых при сжигании 1 кг твердого или жидкого топлива,

$$G_{c.r} = 1 + \alpha L_0 - \frac{A^p + 9H^p + W^p}{100},$$

газообразного топлива

$$G_{c.r} = 1 + \alpha L_0 - \sum \frac{0,09n}{12m+n} C_m H_n.$$

Количество водяных паров, поступающих в сушилку, состоит из количества водяного пара, образующегося при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива, из количества водяного пара, поступающего с воздухом, и из количества водяного пара, применяемого для распыливания жидкого топлива (в случае газа — из количества водяных паров в газе), а также из влаги топлива:

$$G_{в.п} = 0,01(9H^p + W^p) + \alpha L_0 x_0 + W_T.$$

При сжигании газообразного топлива

$$G_{в.п} = \alpha L_0 x_0 + \sum \frac{0,09n}{12m+n} C_m H_n + W_T.$$

Влагосодержание топочных газов:

$$x = G_{п} / G_{c.r}.$$

Высшая теплота сгорания топлива:

1) жидкого или твердого

$$Q_B^p = 339C^p + 1256H^p - 108,9(O^p + S^p);$$

2) газообразного — обычно принимают по справочным таблицам, при отсутствии таких данных можно вычислить по формуле

$$\begin{aligned} Q_B^p = & 94(5,32CH_4 + 5,05C_2H_6 + 4,94C_3H_8 + 4,87C_4H_{10} + 4,83C_2H_2 + \\ & + 5,07C_2H_4 + 4,91C_3H_6 + 4,84C_4H_8 + 1,64H_2S + 12,75H_2 + 1,08CO) + \\ & + 2514 \sum \frac{0,09n}{12m+n} C_m H_n. \end{aligned}$$

Теплосодержание (энтальпия) топочных газов:

$$I_{\Gamma} = \frac{Q_{\text{в}}^{\text{т}} \eta_{\text{т}} + c_{\text{т}} t_{\text{т}} + \alpha L_0 I_0 + W_{\text{т}} i_{\text{п}}}{G_{\text{с.г}}}.$$

Коэффициент избытка воздуха:

1) для твердого и жидкого топлива

$$\alpha = \frac{Q_{\text{в}}^{\text{п}} \eta_{\text{т}} + c_{\text{т}} t_{\text{т}} - [1 - 0,01(9\text{H}^{\text{п}} + \text{W}^{\text{п}} + \text{A}^{\text{п}})] c_{\text{с.г}} t_{\text{г}} - 0,01(9\text{H}^{\text{п}} + \text{W}^{\text{п}}) i_{\text{п}} + W_{\text{т}} (i'_{\text{п}} - i_{\text{п}})}{L_0 (c_{\text{с.г}} t_{\text{г}} + i_{\text{п}} x_0 - I_0)};$$

2) для газообразного топлива

$$\alpha = \frac{Q_{\text{в}}^{\text{п}} \eta_{\text{т}} + c_{\text{т}} t_{\text{т}} - \left(1 - \sum \frac{0,09n}{12m+n} C_m \text{H}_n\right) c_{\text{с.г}} t_{\text{г}} - \sum \frac{0,09n}{12m+n} C_m \text{H}_n i_{\text{п}}}{L_0 (c_{\text{с.г}} t_{\text{г}} + i_{\text{п}} x_0 - I_0)}.$$

Действительный расход воздуха:

$$L = \alpha L_0.$$

Теплоемкость смеси газов определяется по формуле

$$c_{\text{с.г}} = \frac{G_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} + G_{\text{SO}_2} c_{\text{SO}_2} + G_{\text{N}_2} c_{\text{N}_2} + G_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}}{G_{\text{с.г}}}. \quad (18.31)$$

Количество компонентов (кг/кг топлива) определяют по формулам:

1) для твердого и жидкого топлива

$$G_{\text{CO}_2} = 0,0367 C^{\text{п}};$$

$$G_{\text{SO}_2} = 0,02 S_{\text{л}}^{\text{п}};$$

$$G_{\text{N}_2} = 0,768 \alpha L_0 + 0,01 N^{\text{п}};$$

$$G_{\text{O}_2} = 0,232(\alpha - 1) L_0;$$

2) для газообразного топлива

$$G_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{CO}_2 + 0,0157 \text{CO} + \frac{44}{12m+n} \cdot \frac{C_m \text{H}_n}{100};$$

$$G_{\text{N}_2} = 0,768 \alpha L_0 + 0,01 N_2;$$

$$G_{\text{O}_2} = 0,232(\alpha - 1) L_0.$$

В приведенных выше формулах приняты следующие обозначения: $C^{\text{п}}$, $\text{H}^{\text{п}}$, $\text{W}^{\text{п}}$, $\text{O}^{\text{п}}$, $\text{A}^{\text{п}}$, CO , H_2S , H_2 , $C_m \text{H}_n$ — элементарные составляющие топлива в расчете на рабочую массу, %; x_0 , I_0 — влагосодержание и энтальпия наружного воздуха; $i'_{\text{п}}$, $W_{\text{т}}$ — энтальпия и масса водяного пара, применяемого для распыления топлива; $c_{\text{т}}$, $t_{\text{т}}$ и $c_{\text{с.г}}$, $t_{\text{г}}$ — удельная теплоемкость и температура сжигаемого топлива и сухих газов; $\eta_{\text{т}}$ — КПД топки; $i_{\text{п}}$ — энтальпия пара при температуре сухих газов; c_{CO_2} , c_{SO_2} , c_{N_2} , c_{O_2} — удельные теплоемкости составляющих газов.

Теплоемкости $c_{\text{г}}$ и $c_{\text{в}}$ принимаются по таблице 18.4.

Теплоемкости продуктов горения и воздуха

Температура продуктов горения, °C	Теплоемкость продуктов горения c_p , Дж/(м ³ ·К)		Теплоемкость воздуха c_a , Дж/(м ³ ·К)
	природных газов, жидкого топлива, ка- менного угля	дров, торфа, бурого угля, генераторного и доменного газов	
0...200	1380	1425	1280
200...400	1425	1470	1300
400...700	1470	1510	1341
700...1000	1510	1550	1383
1000...1200	1550	1590	1425
1200...1500	1590	1630	1467
1500...1800	1630	1676	1470
1800...2100	1680	1720	1508

Воздух. Влажный воздух представляет собой механическую смесь его абсолютно сухой части и содержащихся в ней водяных паров, подчиняющуюся закону Дальтона: $P = p_c + p_n$, где P — полное давление влажного воздуха; p_c и p_n — парциальные давления абсолютно сухого воздуха и смешанных с ним водяных паров.

Абсолютной влажностью воздуха ρ_n называют массу паров воды в 1 м³ его объема, т. е. плотность паров воды (в кг/м³) при их парциальном давлении p_n во влажном воздухе с температурой t_v . Предельная абсолютная влажность равна плотности сухого насыщенного пара $\rho_{n,п}$ при данной температуре t_v влажного воздуха; такой воздух называется *насыщенным*. Абсолютная влажность ненасыщенного воздуха $\rho_n < \rho_{n,п}$.

К компонентам влажного воздуха можно с достаточной степенью точности применить уравнение состояния идеальных газов. Для паров насыщенного и ненасыщенного воздуха при температуре T_v можно написать:

$$\frac{p_{n,п}}{\rho_{n,п}} = RT_v \quad \text{и} \quad \frac{p_n}{\rho_n} = RT_v,$$

где $p_{n,п}$ — парциальное давление насыщенного пара при температуре T_v .

Из последних уравнений находим:

$$\frac{p_n}{\rho_n} = \frac{p_{n,п}}{\rho_{n,п}}.$$

Относительной влажностью или *степенью насыщения воздуха* φ называется отношение:

$$\varphi = \frac{p_n}{p_{n,п}} = \frac{\rho_n}{\rho_{n,п}}, \quad (18.32)$$

где p_n — парциальное давление водяного пара в воздухе (при температуре сухого термометра); $p_{n,п}$ — давление насыщенного водяного пара при той же температуре (табл. П.52 приложения).

Паросодержание парогазовой смеси x (в кг пара/кг сухого газа):

$$x = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{г}}} \cdot \frac{p_{\text{п}}}{P - p_{\text{п}}},$$

где $M_{\text{п}}$ и $M_{\text{г}}$ — молярные массы пара и газа; P — общее давление парогазовой смеси; $p_{\text{п}}$ — парциальное давление пара.

Влагосодержанием воздуха называют массу влаги, приходящуюся на 1 кг его абсолютно сухой части. Так, если в объеме влажного воздуха V при температуре $T_{\text{в}}$ содержится $G_{\text{п}}$ кг пара и $G_{\text{в}}$ кг абсолютно сухого воздуха, то для компонентов этой смеси можно написать уравнение:

$$p_{\text{п}}V = G_{\text{п}}R_{\text{п}}T_{\text{в}} \quad \text{и} \quad p_{\text{в}}V = G_{\text{в}}R_{\text{в}}T_{\text{в}},$$

где $R_{\text{п}}$ и $R_{\text{в}}$ — газовые постоянные пара и воздуха.

Из этих уравнений находим выражение для влагосодержания воздуха (в кг влаги на кг абсолютно сухого воздуха):

$$x = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{в}}} = \frac{R_{\text{в}}}{R_{\text{п}}} \cdot \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{в}}}.$$

Так как $\frac{R_{\text{в}}}{R_{\text{п}}} = 0,622$, то с учетом $p_{\text{в}} = P - p_{\text{п}}$ и $p_{\text{п}} = \varphi p_{\text{н.п}}$, получаем:

$$x = 0,622 \cdot \frac{\varphi p_{\text{н.п}}}{P - \varphi p_{\text{н.п}}}. \quad (18.33)$$

Если температура влажного воздуха выше температуры насыщения водяного пара при давлении P , то $p_{\text{н.п}} = P$, и $x = 0,622 \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi}$.

Из найденных выражений следует, что влагосодержание возрастает с увеличением относительной влажности и температуры (соответственно повышению $p_{\text{н.п}}$) влажного воздуха, но снижается с увеличением его полного давления P .

Теплосодержание влажного воздуха отнесено к 1 кг абсолютно сухого воздуха, т. е. она складывается из энтальпии 1 кг абсолютно сухого воздуха плюс энтальпия водяных паров, находящихся в газовой смеси:

$$I = c_{\text{в}} \cdot t + x \cdot i_{\text{п}},$$

где $c_{\text{в}}$ — средняя удельная теплоемкость абсолютно сухого воздуха; t — температура воздуха; $i_{\text{п}}$ — энтальпия водяного пара во влажном воздухе.

Энтальпия влажного воздуха I (в кДж/кг сухого воздуха):

$$I = (c_{\text{в}} + c_{\text{п}}x)t + r_0x = (1,01 + 1,97x)t + 2493x, \quad (18.34)$$

где $c_{\text{в}} = 1,01$ кДж/(кг·К) — средняя удельная теплоемкость сухого воздуха (при постоянном давлении); $c_{\text{п}} = 1,97$ кДж/(кг·К) — средняя удельная теплоемкость водяного пара; x — влагосодержание воздуха, кг пара/(кг сухого воздуха); t — температура воздуха (по сухому термометру), °С; $r_0 = 2493$ кДж/кг — удельная теплота парообразования воды при 0°С.

Энтальпия пара (Дж/кг) определяется по формуле

$$i_{\text{п}} = r_0 + c_{\text{п}}t = (2493 + 1,97t)10^3. \quad (18.35)$$

Выражения для φ , x и I справедливы не только для воздуха и водяного пара, но также для любых других газов и паров.

Плотность влажного воздуха $\rho_{\text{вл.в}}$ (в кг/м^3) при давлении P и температуре $T_{\text{в}}$, выраженной в К , определяется по уравнению:

$$\rho_{\text{вл.в}} = \rho_{\text{п}} + \rho_{\text{в}} = \rho_{\text{в}}(1 + x), \quad (18.36)$$

в котором плотность водяного пара $\rho_{\text{п}}$ и плотность сухого воздуха $\rho_{\text{в}}$ взяты каждая при своем парциальном давлении:

$$\rho_{\text{в}} = \frac{M_{\text{в}} T_0 (P - \varphi p_{\text{н.п}})}{22,4 T P_0}; \quad (18.37)$$

$$\rho_{\text{п}} = \frac{M_{\text{п}} T_0 \varphi p_{\text{н.п}}}{22,4 T P_0}, \quad (18.38)$$

где P — общее давление паровоздушной смеси; P_0 — нормальное давление (0,1013 МПа, или 1 атм).

Из выражений (18.36)–(18.38) получаем:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{вл.в}} &= \frac{M_{\text{в}} T_0 P}{22,4 T P_0} \left[1 - \left(1 - \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \right) \frac{\varphi p_{\text{н.п}}}{P} \right] = 1,293 \cdot \frac{273 P}{T \cdot 101300} \left(1 - 0,378 \cdot \frac{\varphi p_{\text{н.п}}}{P} \right) = \\ &= \frac{3,48 \cdot 10^{-3}}{T} (P - 0,378 \varphi p_{\text{н.п}}). \end{aligned} \quad (18.39)$$

Удельный объем влажного воздуха (приходящийся на 1 кг сухого воздуха) $v_{\text{уд}}$ (в $\text{м}^3/\text{кг}$) рассчитывается по формуле

$$v_{\text{уд}} = \frac{R_{\text{в}} T_{\text{в}}}{P - \varphi p_{\text{н.п}}}, \quad (18.40)$$

где $R_{\text{в}}$ — газовая постоянная для воздуха, равная 287 Дж/(кг·К); $T_{\text{в}}$ — температура воздуха, К; P — общее давление паровоздушной смеси, Па; $\varphi \cdot p_{\text{н.п}} = p_{\text{п}}$ — парциальное давление водяного пара, Па.

В процессе сушки влажных материалов потоком нагретого воздуха величины I и x непрерывно изменяются, так как воздух обогащается влагой, отдавая при этом тепло не только на ее испарение, но также на нагревание высушиваемого материала и на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду. Определение величин I и x по приведенным формулам для ряда состояний воздуха при сушке является весьма трудоемким. Поэтому в расчетах используется I – x — диаграмма Рамзина (см. рис. 18.8), в которой установлена связь между параметрами влажного воздуха x , t , φ , I .

Диаграмма I – x влажного воздуха. Диаграмма I – x влажного воздуха (рис. 18.8) отражает основные свойства влажного воздуха при постоянном давлении $P = 101,28$ кПа. В ней по оси ординат отложены значения I , а по оси абсцисс — значения x . На I – x -диаграмме нанесены изотермы ($t = \text{const}$) и линии постоянной относительной влажности ($\varphi = \text{const}$), соединяющие соответственно точки постоянной температуры и одинаковых значений φ при соответствующих I и x . При $t_{\text{в}} = 99,4^\circ\text{C}$ кривые $\varphi = \text{const}$ имеют резкий

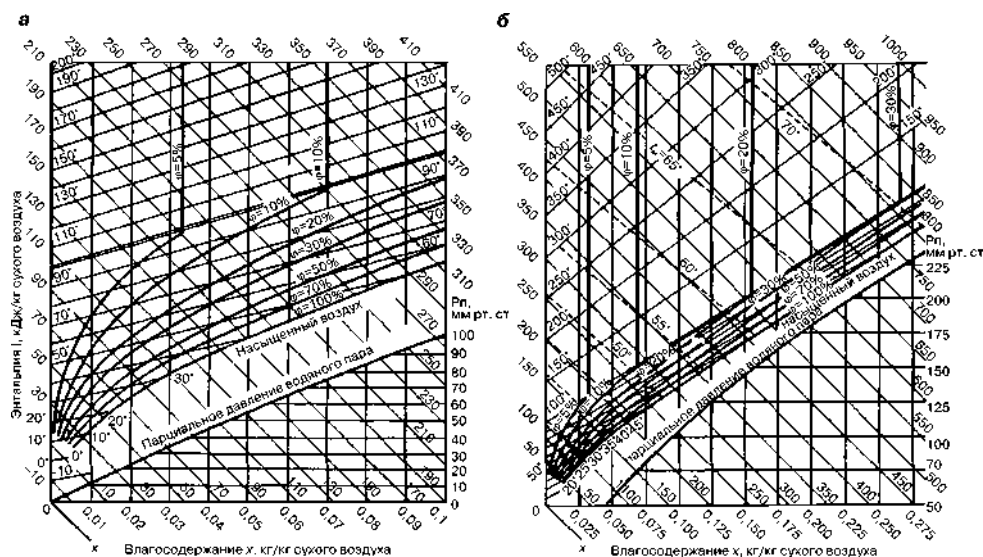


Рис. 18.8
Диаграмма Рамзина для влажного воздуха

перелом, поскольку за пределами температуры насыщения величина ϕ не зависит от температуры.

Между осями координат угол равен 135° , на оси ординат отложены энтальпии I , на наклонной оси абсцисс — влагосодержание x , которые для удобства пользования диаграммой спроектированы на вспомогательную ось, перпендикулярную оси ординат.

Влагосодержание влажного воздуха x выражено в кг влаги на 1 кг абсолютно влажного воздуха.

На диаграмму наносят также линии постоянных температур (изотермы), линии постоянных относительных влажностей, а также линию парциального давления водяного пара.

Линии постоянных температур представляют собой наклонные прямые, которые можно построить из уравнения связи энтальпии с температурой и влагосодержанием воздуха: $I = A + B \cdot x$, где $A = c_v t$; $B = i_{\text{п}}$ — постоянные при данной температуре. $I_1 = f(x_1)$, $I_2 = f(x_2)$ — точки соединяют прямой и получают изотерму.

Относительная влажность или *степень насыщения* воздуха представляет отношение массы водяного пара в воздухе к максимально возможной массе водяного пара в воздухе при тех же условиях (температуре и общем давлении): $\phi = \rho_{\text{п}}/\rho_{\text{н.п.}}$.

Линия $\phi = 100\%$ соответствует насыщению воздуха водяными парами при данной температуре. Ниже этой линии находится область тумана.

На I - x -диаграмме приведена также линия изменения парциального давления водяного пара $p_{\text{п}}$ в зависимости от влагосодержания влажного воздуха.

Таким образом, любая точка на диаграмме I - x определяет состояние влажного воздуха, выражаемое величинами I , x , $t_{\text{в}}$, ϕ и $p_{\text{п}}$.

На диаграмме $I-x$ по любым двум известным параметрам влажного воздуха можно найти точку, характеризующую состояние воздуха, и определить все его остальные параметры.

$I-x$ -диаграмма влажного воздуха с незначительной погрешностью применима также к влажным топочным газам.

Материальный баланс сушки. Количество влаги, удаляемой из высушиваемого материала, и количество высушенного материала определяются из уравнений материального баланса.

Влажность материала может быть выражена в процентах либо от общей массы влажного вещества (\bar{x}), либо от массы сухого вещества (\bar{X}). Величины \bar{x} и \bar{X} связаны соотношениями:

$$\bar{X} = \frac{100\bar{x}}{100 - \bar{x}};$$

$$\bar{x} = \frac{100\bar{X}}{100 + \bar{X}}.$$

Материальный баланс по всему количеству вещества выражается равенством

$$G_1 = G_2 + W, \quad (18.41)$$

где G_1 и G_2 — количество влажного и высушенного материалов; W — количество удаленной влаги.

Материальный баланс по абсолютно сухому веществу, количество которого не изменяется в процессе сушки:

$$G_1(1 - \bar{x}_1) = G_2(1 - \bar{x}_2), \quad (18.42)$$

где \bar{x}_1 и \bar{x}_2 — содержание влаги во влажном и высушенном материалах, доли (по массе).

Из этих уравнений определяют количество высушенного материала G_2 и удаленной влаги W :

$$G_2 = G_1 \cdot \frac{1 - \bar{x}_1}{1 - \bar{x}_2};$$

$$W = G_1 - G_2. \quad (18.43)$$

Количество влаги W , удаляемое из материала в процессе сушки, при изменении влажности материала от \bar{x}_1 до \bar{x}_2 , равняется:

$$W = G_1 \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{100 - \bar{x}_2};$$

или

$$W = G_2 \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{100 - x_1},$$

где G_1 и \bar{x}_1 — начальная масса и влажность материала, поступающего на сушку; G_2 и \bar{x}_2 — конечная масса и влажность высушенного материала.

Если влагосодержание материала дано в процентах от массы сухого вещества \bar{X} , то

$$W = G_{\text{сух}} \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{100},$$

где $G_{\text{сух}}$ — производительность сушилки по абсолютно сухому материалу.

В процессе сушки влага из поступившего в сушилку материала испаряется и уносится сушильным агентом (воздухом). При этом влагосодержание воздуха увеличивается от начального $x_0 = x_1$ до x_2 . В соответствии с этим баланс влаги в сушилке выражается равенством

$$Lx_2 = Lx_0 + W,$$

где L — расход воздуха, подаваемого на сушку.

Отсюда расход воздуха составляет

$$L = \frac{W}{x_2 - x_0}.$$

Удельный расход воздуха, т. е. количество воздуха, затраченное на испарение 1 кг влаги, рассчитывают по формуле

$$l = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_0}.$$

Тепловой баланс сушки. При сушке процесс передачи вещества из одной фазы в другую (испарение жидкости) сопровождается процессом теплопередачи, при этом температуры фаз не одинаковы. Количество тепла, передаваемое от газообразного сушильного агента к жидкости путем конвекции при температуре газа t , превышающей температуру ϑ материала (жидкости), составит:

$$Q_1 = \alpha S(t - \vartheta),$$

где α — коэффициент теплоотдачи.

Количество испаряющейся жидкости определяется основным уравнением массопередачи

$$W = K_m S \Delta, \quad (18.44)$$

где W — количество вещества (жидкости), перешедшего из одной фазы в другую, кг/с; K_m — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом массопередачи; S — поверхность соприкосновения фаз, м²; Δ — движущая сила процесса массопередачи.

Это количество жидкости переходит в виде пара в газовую фазу и передается от жидкости к газу тепло, соответствующее теплоте испарения этой жидкости:

$$Q_2 = Wr = rKS(p^* - p_n),$$

где r — теплота испарения; p^* — давление пара над жидкостью (при температуре ϑ); p_n — парциальное давление пара в газовой фазе.

Всего передается тепла от газа к жидкости:

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

причем это тепло расходуется на нагревание жидкости.

По мере нагревания жидкости ее температура ϑ и давление пара p^* возрастают. В соответствии с этим Q_1 будет уменьшаться, а Q_2 — увеличиваться. Очевидно, наступит момент, когда Q_1 будет равно Q_2 и $Q = 0$, т. е. все тепло, получаемое жидкостью от газа путем конвекции, будет возвращаться газу в виде теплоты испарения жидкости. После этого дальнейшее нагревание жидкости станет невозможным, и будет происходить испарение ее при постоянной температуре (а следовательно, при постоянном p^*) до тех пор, пока не испарится вся жидкость.

Температура, принимаемая жидкостью при испарении ее после достижения теплового равновесия ($Q = 0$), называется *температурой мокрого термометра* и обозначается t_m .

Уравнение теплового баланса процесса сушки выражается равенством:

$$Lct_0 + G_2c_2\vartheta_1 + Wc_b\vartheta_1 + Q = Lct_2 + G_2c_2\vartheta_2 + Wi''_{\text{п}} + Q_{\text{п}}, \quad (18.45)$$

где c , c_b и c_2 — средние удельные теплоемкости сушильного агента (на 1 кг сухого), влаги, удаляемой из материала, и высушенного материала, Дж/(кг·град); t_0 и t_2 — температуры сушильного агента (газа) перед подогревом и выходящих газов, °C; ϑ_1 и ϑ_2 — температуры материала в начале и в конце сушки, °C; $i''_{\text{п}}$ — энтальпия водяного пара в отработанном сушильном агенте, Дж/кг.

Решая уравнение (18.45) относительно количества подводимого тепла Q , получим:

$$Q = Lc(t_2 - t_0) + W(i''_{\text{п}} - c_b\vartheta_1) + G_2c_2(\vartheta_2 - \vartheta_1) + Q_{\text{п}}. \quad (18.46)$$

Кинетика процесса сушки. Интенсивность сушки характеризуется *скоростью сушки*, которая определяется количеством влаги W , испаряемой с единицы поверхности S высушиваемого материала за единицу времени τ : $\frac{dW}{Sd\tau}$. Скорость сушки, как массообменного процесса, следует основному уравнению массопередачи (18.44), согласно которому

$$\frac{W}{S\tau} = K_m \Delta_{\text{ср}},$$

где K_m — коэффициент массопередачи; $\Delta_{\text{ср}}$ — средняя движущая сила процесса.

Движущая сила процесса сушки определяется разностью давлений $p_m - p_{\text{п}}$, т. е. разностью давления паров влаги у поверхности материала p_m и парциального давления паров в воздухе (или чистого пара) $p_{\text{п}}$.

Различают два периода сушки: период постоянной скорости и период падающей скорости процесса. Влага из толщи материала перемещается к поверхности раздела фаз за счет массопроводности. От поверхности раздела фаз влага передается в ядро газового потока за счет конвективной диффузии.

В течение первого периода влага испаряется со всей поверхности влажного материала. В этом периоде скорость сушки постоянна и определяется лишь скоростью *внешней диффузии*, т. е. диффузии паров влаги с поверхности материала в окружающую среду.

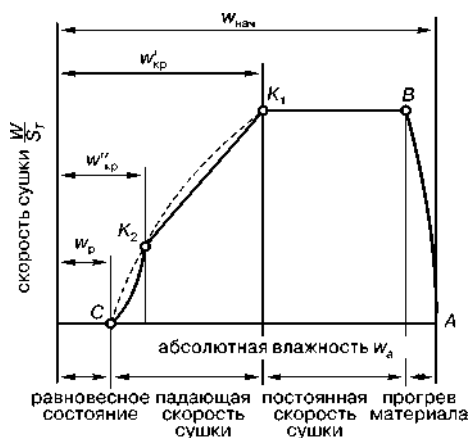


Рис. 18.9
Кривая скорости сушки

Период прогрева материала (отрезок AB на рисунке 18.9) является кратковременным и характеризуется неустановившимся состоянием процесса. За этот период температура материала повышается до температуры мокрого термометра t_m , но его влажность $w_{нач}$ снижается незначительно. Скорость сушки возрастает и к концу периода прогрева достигает максимальной величины.

Существует период постоянной скорости сушки, когда испарение влаги из материала происходит как со свободной поверхности жидкости.

В *период постоянной скорости* (прямолинейный отрезок BK_1) скорость процесса является наибольшей, температура материала $t_m = \text{const}$.

В период постоянной скорости сушки влажность материала изменяется от начальной (w_1) до критической ($w'_{кр}$). Скорость сушки в этом периоде лимитируется и определяется внешней диффузией влаги от поверхности материала в ядро газового потока.

Начальная точка K_1 *периода падающей скорости* (отрезок K_1K_2C) является первой критической точкой, а влажность материала $w'_{кр}$ в этой точке — первой критической влажностью.

Период падающей скорости состоит, в свою очередь, из двух стадий: равномерно падающей скорости (прямолинейный отрезок K_1K_2) и неравномерно падающей скорости (кривая K_2C). Точка K_2 называется второй критической точкой, а соответствующая ей влажность материала — второй критической влажностью $w''_{кр}$ концу второго периода температура материала повышается и достигает температуры воздуха t_b или среды, окружающей материал. Одновременно влажность материала снижается до равновесной по всей его толщине. В период падающей скорости сушки скорость процесса определяется массопроводностью влажного материала. В этот период влажность материала уменьшается от критической ($w'_{кр}$) до равновесной (w_p).

С момента достижения равновесной влажности скорость сушки становится равной нулю. При дальнейшем пребывании материала в зоне сушки его влажность остается постоянной (отрезок CD).

Во втором периоде скорость сушки определяется *внутренней диффузией* — перемещением влаги изнутри материала к его поверхности, при этом поверхность испарения влаги постепенно уменьшается, что приводит к увеличению сопротивления внутренней диффузии и к непрерывному уменьшению скорости сушки.

Графическое изображение процесса в виде кривых скорости сушки (рис. 18.9) дает возможность установить различные периоды его протекания.

Скорость сушки существенно меняется с изменением влажности материала.

Уравнение влагоотдачи с поверхности материала в период постоянной скорости сушки:

$$W = \beta_p S (p_{\text{нас}} - p_{\text{п}}) \tau$$

или

$$W = \beta_x S (x_{\text{нас}} - x) \tau,$$

где W — количество испаренной жидкости, кг; $p_{\text{нас}}$ и $p_{\text{п}}$ — давление водяного пара на поверхности материала и действительное парциальное давление водяного пара в воздухе, мм рт. ст.; $x_{\text{нас}}$ и x — влагосодержание насыщенного воздуха и действительное влагосодержание воздуха при температуре поверхности материала, кг/(кг сухого воздуха); β_p , β_x — коэффициенты массоотдачи.

Для периода падающей скорости сушки кинетический закон имеет вид:

$$-\frac{dW}{S d\tau} = K(w - w_p),$$

где K — коэффициент скорости сушки; w и w_p — влажность материала в данный момент и равновесная влажность материала.

Для того чтобы определить время сушки твердых тел, протекающей по кривой скорости сушки, изображенной на рисунке 18.9, воспользуемся следующими соображениями.

Напишем уравнение скорости сушки

$$v = -\frac{G_{\text{сух}} dw}{S d\tau}, \quad (18.47)$$

где v — скорость сушки, кг испаряющейся влаги/(м² поверхности твердого материала·ч); $G_{\text{сух}}$ — масса твердого материала, считая на сухой остаток, кг; w — содержание влаги в твердом материале, кг влаги/(кг сухого остатка); S — площадь сушки, м²; τ — время, ч.

Интегрируя (18.47) в пределах от w_1 до w_2 , получим

$$\tau = \int_0^\tau d\tau = \frac{G_{\text{сух}}}{S} \int_{w_2}^{w_1} \frac{dw}{v}. \quad (18.48)$$

1. Для периода сушки с постоянной скоростью, когда w_1 и $w_2 > w_{\text{кр}}$ и $v = v_{\text{пост}}$ уравнение (18.48) принимает следующий вид

$$\tau = \frac{G_{\text{сух}} (w_1 - w_2)}{S v_{\text{пост}}}. \quad (18.49)$$

2. Для периода сушки с убывающей скоростью, когда w_1 и $w_2 < w_{\text{кр}}$, имеем два случая:

а) *общий случай*. Для любого вида кривой сушки уравнение (18.48) может быть проинтегрировано графически с получением соответствующего значения τ ;

б) *специальный случай*. Величина v линейна относительно w , как, например, в области CD на рисунке 18.10.

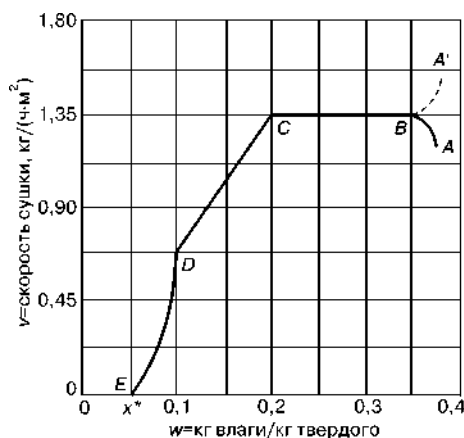


Рис. 18.10
Кривая сушки (к примеру 18.25)

В этом случае

$$v = mw + b,$$

где m — значение тангенса угла наклона прямолинейной части кривой; b — постоянная.

Подстановка v в (18.48) дает

$$\tau = \frac{G_{\text{сух}}}{S} \int_{w_2}^{w_1} \frac{dw}{mw + b} = \frac{G_{\text{сух}}}{mS} \cdot \ln \frac{mw_1 + b}{mw_2 + b}. \quad (18.50)$$

Так как $v_1 = mw_1 + b$, $v_2 = mw_2 + b$ и $m = \frac{v_1 - v_2}{w_1 - w_2}$, то формула (18.50) приводится к следующему виду:

$$\tau = \frac{G_{\text{сух}}(w_1 - w_2)}{S(v_1 - v_2)} \cdot \ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{G_{\text{сух}}(w_1 - w_2)}{Sv_{\text{ср}}}, \quad (18.51)$$

где $v_{\text{ср}}$ — средняя логарифмическая разность между v_1 при w_1 и v_2 при w_2 .

За неимением соответствующих данных, часто кривая скорости сушки может быть принята прямолинейной между точками C и E (рис. 18.10). Тогда

$$v = m(w - w_p) = \frac{v_{\text{пост}}(w - w_p)}{w_{\text{кр}} - w_p},$$

где w_p — равновесное содержание влаги, кг влаги/(кг сухого остатка); $w_{\text{кр}}$ — критическое содержание влаги, кг влаги/(кг сухого остатка); $v_{\text{пост}}$ — постоянная скорость сушки, кг/(м²·ч).

Таким образом, для (18.51) имеем

$$\tau = \frac{G_{\text{сух}}(w_{\text{кр}} - w_p)}{v_{\text{пост}}S} \cdot \ln \frac{w_{\text{кр}} - w_p}{w_2 - w_p}. \quad (18.52)$$

Моделирование процесса сушки. Рассмотрим слой твердой массы, через который проходит газ с влажностью Y_1 при скорости L_c кг сухого газа/(м²·ч). Максимальная скорость сушки v_{\max} будет в том случае, если газ при выходе из аппарата насыщен парами жидкости при температуре адиабатного насыщения и имеет, следовательно, влажность Y_H :

$$v_{\max} = L_c(Y_H - Y_1), \quad (18.53)$$

где v_{\max} — количество испаряющейся влаги, кг влаги/(м²·ч).

Обычно газ уходит с влажностью Y_2 и скорость сушки в любой момент времени будет

$$v = L_c(Y_2 - Y_1). \quad (18.54)$$

Для бесконечно малого сечения слоя материала, где влажность газа изменяется на dY и конечная его влажность составляет Y , скорость сушки равна

$$dv = L_c dY = \alpha_Y dS(Y_H - Y), \quad (18.55)$$

где α_Y — коэффициент массопередачи в газовой фазе, кг испаряющейся влаги/(м²·ч·ΔY); S — поверхность контакта фаз, м²/(м² поперечного сечения слоя материала).

Обозначим через a поверхность фазового контакта на единицу объема слоя материала, толщина которого z_c ; тогда получим:

$$dS = a dz_c.$$

Уравнение (18.55) примет следующий вид

$$\int_{Y_1}^{Y_2} \frac{dY}{Y_H - Y} = \int_0^z \frac{\alpha_Y a dz_c}{L_c},$$

откуда имеем

$$\ln \frac{Y_H - Y_1}{Y_H - Y_2} = N = \frac{\alpha_Y a z_c}{L_c}, \quad (18.56)$$

где N — число ступеней массопередачи в газовой фазе рассматриваемого слоя материала.

Средней движущей силой для процесса испарения влаги будет средняя логарифмическая разность величин $Y_H - Y_1$ и $Y_H - Y_2$. Сопоставляя уравнения (18.53), (18.54) и (18.56), получим

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{Y_2 - Y_1}{Y_H - Y_1} = 1 - \frac{Y_H - Y_2}{Y_H - Y_1} = 1 - e^{-N} = 1 - e^{-\alpha_Y a z_c / L_c}. \quad (18.57)$$

Последнее равенство даст скорость сушки v при условии, если $\alpha_Y a$ и N известны.

Сушка материала без пор. В этом случае при размере частиц от 2,0 до 0,075 мм и высоте слоя материала $z_c > 11,5$ мм постоянная скорость сушки определяется с помощью уравнения (18.53). Выражение (18.57) может быть использовано как для постоянной, так и для переменной скорости сушки.

Величина a изменяется с содержанием влаги, и поэтому более удобно определять число ступеней сушки посредством эмпирической формулы

$$N = \frac{0,332}{d_{\text{ч}}^{0,35}} \left(\frac{d_{\text{ч}} G}{\mu} \right)^{0,215} \cdot (X \rho_{\text{нас}} z_c)^{0,64}, \quad (18.58)$$

где $d_{\text{ч}}$ — диаметр частиц, м; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность, кг сухого материала/м³; G — массовая скорость газа, кг/(м²·ч); μ — вязкость газа, кг/(м·ч); X — содержание влаги в твердой массе; $d_{\text{ч}} G / \mu$ — критерий Рейнольдса.

Сушка пористых тел. Размер частиц от 3 до 20 мм применительно к высоте слоя материала от 10 до 65 мм.

Во время сушки при постоянной скорости газ уходит ненасыщенным, и эта скорость процесса определяется посредством (18.57). Величина поверхности контакта фаз может быть приравнена величине поверхности частиц.

18.5. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, ЖИДКИХ СБРОСОВ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Процессы горения и свойства высокотемпературной газовой фазы. Свойства газовой фазы при термическом обезвреживании различных отходов определяются ее составом и развитием реакций взаимодействия компонентов газовой фазы с кислородом, углеродом и другими элементами, которые могут переходить в состав газовых молекул.

При высоких температурах развиваются также реакции диссоциации сложных газовых молекул с образованием более простых молекул, атомов и ионов.

Определение равновесного состава газовых смесей при высоких температурах производится на основе термодинамического анализа отдельных реакций между компонентами газовой смеси и учета общего равновесия в сложной системе.

Термодинамические характеристики реакций горения. Термодинамические характеристики реакций включают значения тепловых эффектов и величины стандартного изменения свободной энергии (энергии Гиббса) ΔG^0 для данной реакции. Зависимость ΔG^0 для различных реакций от температуры выражается формулой

$$\Delta G^0 = M + N \cdot T,$$

где коэффициенты M и N близки к средним значениям тепловых эффектов (ΔH) и изменения энтропии (ΔS) для соответствующих реакций:

$$M \approx \Delta H; \quad -N \approx \Delta S.$$

Значения ΔG^0 используются для оценки химического сродства реагирующих веществ и прочности продуктов реакции при высоких температурах, а также для расчета значений констант равновесия реакций. Для этого используется зависимость вида

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p,$$

где K_p — константа равновесия реакции.

Поскольку $R = 8,3192 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$,

$$\Delta G^0 = -8,3192 \cdot T \cdot \ln K_p = -19,155 \cdot T \cdot \lg K_p.$$

Диссоциация газов при высоких температурах. При высоких температурах в газовой фазе развиваются процессы термической диссоциации сложных молекул на более простые, а также на атомы и ионы.

Диссоциация сложных молекул в газовой фазе при высоких температурах оценивается степенью диссоциации (α), которая равна отношению числа распавшихся молекул $n_{\text{дис}}$ к исходному числу молекул $n_{\text{исх}}$ до диссоциации

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{исх}}}.$$

Для определения степени диссоциации газообразного вещества при высоких температурах необходимо знать величину константы равновесия K_p реакции диссоциации как функцию температуры, а также принять ту или иную модель процесса, происходящего в газовой смеси при нагреве.

Огневое обезвреживание газовых выбросов. Огневой обработкой, как и термокаталитическим окислением, принципиально возможно обезвредить лишь вещества, молекулы которых не содержат каких-либо других элементов, кроме водорода H_2 , углерода C и кислорода O_2 . Это следующие химические соединения: водород H_2 , оксид углерода CO , углеводороды C_mH_n и кислородные производные углеводородов (КПУ) $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p$.

Возможности термоокислительного метода обезвреживания ограничиваются также количеством отходящих газов и содержанием в них горючих компонентов. Если концентрация горючих компонентов выбросов не достигает нижнего предела воспламенения («бедные» горючим выбросы), то их огневая обработка требует дополнительного расхода топлива на прогрев выбросов до температуры самовоспламенения, которая для паров углеводородов и КПУ составляет около $500 \dots 750^\circ\text{C}$.

Полнота термоокисления органических загрязнителей зависит от температуры процесса, времени пребывания частиц загрязнителя и кислорода в зоне высоких температур, теплонапряжения топочного объема, физико-химических свойств загрязнителей, параметров состояния и состава отходящих газов, а также многих других факторов.

Выбросы ряда технологических процессов имеют высокое содержание кислорода, что позволяет рассматривать их как загрязненный воздух и использовать в качестве окислителя при сжигании топлива в технологических печах, теплогенераторах или в самих установках термообезвреживания. В таких случаях горючие компоненты отходящих газов могут повлиять на характеристики горения. Поэтому в балансовые расчеты должны быть введены поправки на физический объем, потребность в окислителе, и другие характеристики горючих загрязнителей.

Исходные данные для расчета — расход отходящих газов Q_r , $\text{м}^3/\text{с}$, и их состав, выраженный объемными долями компонентов y_i .

Расход топливного газа W_T , м³/с, определяется из соотношения:

$$W_T = Q_T \frac{1 - \sum_{i=1}^N y_i}{\alpha V_{B/T}},$$

где N — количество загрязнителей; α — коэффициент избытка воздуха по отношению к топливу; $V_{B/T}$ — теоретически необходимое количество воздуха, рассчитанное по составу топлива, м³/м³.

При обработке газов с низким содержанием кислорода величину коэффициента избытка воздуха по топливу принимают в пределах $\alpha = 1,05 \dots 1,2$. Если отходящие газы используются в качестве воздуха для горения, то для уменьшения потребления топлива следует принимать по возможности больший коэффициент избытка воздуха (ориентировочно $\alpha \approx 3$).

Необходимое время пребывания органических токсичных соединений в зоне реакции τ , с, при температуре горения $t_{гор} = 700 \dots 1000^\circ\text{C}$ ориентировочно определяется по эмпирической формуле

$$\tau = 25 \left(1 - \frac{t_{гор}}{1060} \right). \quad (18.59)$$

При отсутствии опытных данных о температуре горения ее можно оценить, $^\circ\text{C}$, по соотношению

$$t_{гор} = \eta_{\Pi} t_c, \quad (18.60)$$

где η_{Π} — пирометрический коэффициент, значение которого принимают для неэкранированных неизолированных топок в пределах $0,75 \dots 0,85$, для экранированных — в пределах $0,8 \dots 0,9$; t_c — калометрическая температура горения, $^\circ\text{C}$.

При содержании загрязнителей менее 200 мг/м³ величину расхода дымовых газов $W_{д.г}$ подсчитывают по выражению:

$$W_{д.г} = W_T (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}),$$

где V_{CO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} , V_{O_2} — объемы соответствующих компонентов продуктов сгорания, отнесенные к 1 м³ топливного газа и определяемые по его составу.

При значительных концентрациях горючих загрязнителей расход дымовых газов, м³/с, рассчитывают по выражению

$$W_{д.г} = \frac{W_T}{R_T} (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}),$$

где V_{CO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} , V_{O_2} — объемы соответствующих компонентов продуктов сгорания, отнесенные к 1 м³ горючей смеси топлива и загрязнителей; R_T — доля топлива в горючей смеси.

Теоретически необходимое количество воздуха для горючих компонентов топливного (отходящего) газа $V_{T(г.в)}$, объемы продуктов сгорания, низшую теплоту сгорания горючих компонентов топливного (отходящего) газа $q_{T(г.в)}$ и калориметрическую температуру горения топливного (отходящего) газа $t_{c(T)(г.в)}$ найдем из следующих соотношений:

$$V_{\text{т(г.в)}} = 4,76 \cdot 0,01(2\text{CH}_4 + 3,5\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{C}_3\text{H}_8 + 6,5\text{C}_4\text{H}_{10} + 8\text{C}_5\text{H}_{12} + 0,5\text{CO} + 1,5\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2), \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad (18.61)$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,01(\text{CO}_2 + \text{CO} + \Sigma \text{C}_m \text{H}_n), \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad (18.62)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01\left(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \frac{n}{2} \text{C}_m \text{H}_n\right) + 1,2444(d_{\text{т(г.в)}} + d_{\text{в}} \alpha V_{\text{т(г.в)}}), \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad (18.63)$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,79 \alpha V_{\text{т(г.в)}} + 0,01 \text{N}_2, \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad (18.64)$$

$$V_{\text{O}_2} = 0,21(\alpha - 1)V_{\text{т(г.в)}} + 0,01 \text{O}_2, \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad (18.65)$$

$$q_{\text{т(г.в)}} = 0,01(10\,790\text{H}_2 + 12\,640\text{CO} + 35\,880\text{CH}_4 + 64\,300\text{C}_2\text{H}_6 + 93\,180\text{C}_3\text{H}_8 + 123\,500\text{C}_4\text{H}_{10} + 156\,600\text{C}_5\text{H}_{12} + 23\,700\text{H}_2\text{S}), \text{ кДж}/\text{м}^3; \quad (18.66)$$

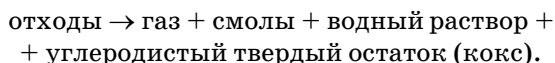
$$t_{\text{с(т)(г.в)}} = \frac{c_{\text{т(г.в)}} t_{\text{т(г.в)}} + \alpha V_{\text{т(г.в)}} c_{\text{в}} t_{\text{в}} + q_{\text{т(г.в)}}}{V_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} c_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (18.67)$$

где m, n — соответственно количество атомов углерода и водорода в молекулах горючих компонентов; $c_{\text{т(г.в)}}$ кДж/(м³·°C), $t_{\text{т(г.в)}}$ °C, $d_{\text{т(г.в)}}$ кг/м³ — соответственно средняя изобарная теплоемкость, температура и влажность топливного (отходящего) газа; $c_{\text{в}}$ кДж/(м³·°C), $t_{\text{в}}$ °C, $d_{\text{в}}$ кг/м³ — соответственно средняя изобарная теплоемкость, температура и влажность дутьевого воздуха; c_{CO_2} , $c_{\text{H}_2\text{O}}$, c_{N_2} , c_{O_2} кДж/(м³·°C) — средние изобарные теплоемкости соответствующих продуктов сгорания.

Все результаты расчетов по формулам (18.61)–(18.66) отнесены к 1 м³ топливного (отходящего) газа. Символами химических соединений в формулах обозначены концентрации, % (об.), этих веществ в топливном (отходящем) газе. Для расчетов по формуле (18.67) необходимо использовать значения теплоемкостей продуктов сгорания, усредненные по температурному интервалу 0... $t_{\text{с}}$ °C, а теплоемкостей топливных (отходящих) газов и воздуха — по интервалам 0... $t_{\text{т(г.в)}}$ °C и 0... $t_{\text{в}}$ °C. Температуры $t_{\text{т(г.в)}}$, $t_{\text{в}}$ должны быть заданы или принимаются в пределах 0...20°C, а $t_{\text{с}}$ может быть найдена методом проб и ошибок. Имея в виду ориентировочный характер расчета, можно уточнять принятое значение $t_{\text{с}}$ последовательными приближениями только при больших расхождениях, превышающих 50°C.

Утилизация твердых отходов путем пиролиза. Пиролиз представляет собой процесс термической переработки твердых углеродосодержащих отходов путем высокотемпературного нагрева без доступа воздуха.

Для процессов пирогенетического разложения отходов характерно стехиометрическое уравнение, подобное уравнениям химических реакций:



При пиролизе возникают высшие углеводороды, молекулярная масса и концентрация которых увеличиваются до тех пор, пока в каком-нибудь месте не возникнет пересыщение паров и не начнется конденсация. Образующиеся

при этом мельчайшие капельки содержат кристаллические графитовые ядра, непрерывно растущие до тех пор, пока капельки не превратятся целиком в углерод; водород при этом почти полностью улетучивается.

Существуют следующие разновидности этого метода: окислительный пиролиз с последующим сжиганием пиролизных газов и сухой пиролиз.

Окислительный пиролиз — это процесс термического разложения отходов при их частичном сжигании или непосредственном контакте с продуктами сгорания топлива. Окислительный пиролиз является одной из стадий процесса газификации. Газообразные продукты разложения отходов смешиваются с продуктами сгорания топлива или части отходов, поэтому на выходе из реактора они имеют низкую теплоту сгорания, но повышенную температуру. В процессе окислительного пиролиза образуется твердый углеродистый остаток (кокс), в то время как твердый остаток процесса газификации является минеральным продуктом (зола и шлак). В дальнейшем кокс можно использовать в качестве твердого топлива или в других целях.

Указанный метод считается перспективным направлением ликвидации промышленных твердых отходов и осадков сточных вод.

Метод окислительного пиролиза с последующим сжиганием пиролизных газов универсален в отношении фракционного состава и фазового состояния отходов, их влажности и зольности. Окислительному пиролизу могут быть подвержены многие производственные отходы. Этим методом можно ликвидировать вязкие, пастообразные отходы; влажные осадки; пластмассы; шламы с большим содержанием золы; загрязненную мазутом, маслами и другими соединениями землю; отходы, содержащие соли и металлы, которые плавятся и возгораются при нормальных температурах сжигания; отработанные шины, кабели в измельченном состоянии; автомобильный скрап и т. п.

При сжигании газов пиролиза дымовые газы меньше загрязнены летучей золой и сажей, чем при прямом сжигании отходов.

Сухая перегонка (сухой пиролиз) — это метод термической переработки отходов, обеспечивающий их высокоэффективное обезвреживание и использование в качестве топлива и химического сырья, что способствует созданию безотходных и малоотходных технологий и рациональному использованию природных ресурсов. Под сухим пиролизом понимается процесс термического разложения отходов, твердого и жидкого топлива без доступа кислорода. В результате сухого пиролиза образуются пиролизный газ с высокой теплотой сгорания, жидкие продукты и твердый углеродистый остаток. В зависимости от температуры различают три вида сухого пиролиза:

- низкотемпературный пиролиз, или полукоксование (450...550°C), при котором максимален выход жидких продуктов и твердого остатка (полукокса) и минимален выход пиролизного газа с максимальной теплотой сгорания;
- среднетемпературный пиролиз, или среднетемпературное коксование (до 800°C), при котором выход газа увеличивается при уменьшении его теплоты сгорания, а выход жидких продуктов и коксового остатка уменьшается;
- высокотемпературный пиролиз, или коксование (до 900...1050°C), при котором минимален выход жидких продуктов и твердого остатка и максимален выход пиролизных газов с минимальной теплотой сгорания.

Низкотемпературный пиролиз отходов осуществляют с целью получения первичной смолы — наиболее ценного источника жидкого топлива и различных химических продуктов.

Основной целью высокотемпературного сухого пиролиза отходов является получение высококачественного горючего газа. Обычно теплота сгорания пиролизного газа $Q_c^H = 12...15 \text{ МДж/м}^3$.

Обжиг и ликвидация твердых отходов. Термическое обезвреживание твердых отходов производят прямым сжиганием или пиролизом. Сжиганию подвергают полимерные материалы (пластмассы, смолы, резину), органические вещества с температурой плавления более $30...40^\circ\text{C}$, текстильные отходы и др.

Горючие промышленные отходы, содержащие примеси мазута, масел, нефтепродуктов, сжигают в специальных установках без добавления топлива.

Процесс сжигания твердых отходов в печах можно условно разделить на следующие стадии: нагревание; сушка; отгонка летучих веществ; сжигание горючей органической части и выгорание остатков углерода.

Теоретическое удельное количество воздуха, кг, необходимое для сжигания 1 кг осадка (сухого):

$$G_B^0 = 0,115C^c + 0,342H^c - 0,043(O^c - S^c), \quad (18.68)$$

где C^c , H^c , O^c , S^c — состав осадка (на сухое вещество), %.

Удельное количество воздуха, кг, для сжигания 1 кг осадка (сухого):

$$G_{B,уд} = \alpha G_B^0, \quad (18.69)$$

где α — избыток воздуха; принимается в диапазоне 1,3...1,5.

Удельная масса сухого газа, кг, получаемого при сжигании 1 кг осадка,

$$G_{г,уд} = 1 + G_{B,уд} - \frac{9H^c + A^c}{100}, \quad (18.70)$$

где A^c — содержание минеральных веществ в сухой массе осадка, образующих после горения золы, %.

Количество тепла, кДж, от сжигания осадка:

$$Q_{сж} = G_{сух} q_{сух}, \quad (18.71)$$

где $G_{сух}$ — количество сухой части осадка, кг/с; $q_{сух}$ — теплотворная способность сухого осадка, кДж/кг.

V_Γ — объем дымовых газов при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$:

$$V_\Gamma = \left(\frac{G_{г,уд}}{\rho_\Gamma} + \frac{G_{ос} W_{ос}}{G_{сух} 100 \cdot 0,805} \right) G_{сух}. \quad (18.72)$$

Общий расход отходящих газов, $\text{м}^3/\text{с}$, можно рассчитать по формуле

$$V_\Gamma = G(V_{г,т} G_{т,м} + V_{г,м}) \cdot \frac{T_\Gamma}{273}, \quad (18.73)$$

где $V_{г,т}$ — выход топочных газов из 1 кг топлива, $\text{м}^3/\text{кг}$; $G_{т,м}$ — расход топлива на 1 кг обжигаемого материала, кг/кг; $V_{г,м}$ — выход газов из 1 кг материала, $\text{м}^3/\text{кг}$; G — выход обжигаемого материала, кг/с; T_Γ — температура газа на выходе из печи, К.

Удельный выход топочных газов определяется объемами продуктов, выделяющихся при сгорании 1 кг топлива, т. е.

$$V_{г.т} = V_{CO_2} + V_{N_2} + V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{H_2O}. \quad (18.74)$$

Выход продуктов сгорания, м³/кг, зависит от вида топлива.

При сгорании твердого или жидкого топлива слагаемые уравнения (18.74) определяются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= 0,019y_C + 0,005y_A; \\ V_{SO_2} &= 0,007y_S; \\ V_{N_2} &= 0,79V_B + 0,08y_{N_2}; \\ V_{O_2} &= 0,21(\alpha - 1)V_B; \\ V_{H_2O} &= 0,112y_{H_2} + 0,012W + 0,016V_B, \end{aligned}$$

где y — объемная доля данного вещества в топливе; V_B — расход воздуха, вводимого в топку печи, м³/с; α — коэффициент избытка воздуха, равный 1,2 для твердого топлива (пылевидного) и 1,1 — для жидкого.

При сгорании газообразного топлива слагаемые уравнения (18.74) определяются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= 0,01(my_{C_mH_n} + y_{CO} + y_{CO_2}); \\ V_{SO_2} &= 0,01y_{H_2S}; \\ V_{N_2} &= 0,79V_B + 0,01y_{N_2}; \\ V_{O_2} &= 0,21(\alpha - 1)V_B; \\ V_{H_2O} &= 0,01(y_{H_2S} + y_{H_2} + \sum (n/2)y_{C_mH_n} + 0,0124x_r) + 0,016V_B. \end{aligned}$$

В последней формуле, характеризующей V_{H_2O} , параметр x_r (влажностное содержание газообразного топлива в зависимости от начальной температуры газа) имеет следующие значения:

$t, ^\circ C$	0	10	20	40	60	80
$x_r \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	5	10	19	65	200	740

Удельный расход воздуха, необходимого для сжигания 1 кг топлива, зависит от вида последнего.

При сжигании твердого или жидкого топлива

$$V_B = \frac{\alpha}{\rho_{O_2} y_{O_2}^B} \left[\frac{32}{12} y_{C_2} + \frac{16}{2} y_{H_2} + \frac{32}{32} (y_S - y_{O_2}) \right].$$

При сжигании газообразного топлива

$$V_B = \frac{\alpha}{y_{O_2}^B} \left[\frac{y_{H_2}}{2} + \frac{y_{CO}}{2} + y_{H_2S} + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) y_{C_mH_n} - y_{O_2} \right]. \quad (18.75)$$

Здесь ρ_{O_2} — плотность кислорода при нормальных условиях, $\rho_{O_2} = 1,43 \text{ кг/м}^3$; $y_{O_2}^B$ — объемная концентрация кислорода в воздухе, $y_{O_2}^B = 21\%$.

Удельный выход влаги из сырья, кг/кг:

$$w_{\text{п}} = \frac{G_{\text{н}} W_{\text{н}}}{G}, \quad (18.76)$$

где $G_{\text{н}}$ — расход исходного сырья, кг/с; G — выход готового продукта, кг/с; $W_{\text{н}}$ — начальное влагосодержание сырья, кг/кг.

Расход исходного сырья, кг/с, можно определить по формуле

$$G_{\text{н}} = G \cdot \frac{1 + x_{\text{у н}} + x_{\text{л}}}{1 - W_{\text{н}}}. \quad (18.77)$$

Удельный выход газов из сырья, нм³/кг, определяется как

$$V_{\text{г.м}} = \frac{w_{\text{п}}}{\rho_{\text{в.п}}} + \frac{x_{\text{л}}}{\rho_{\text{л}}}, \quad (18.78)$$

где $\rho_{\text{в.п}}$ — плотность водяных паров, кг/м³; $\rho_{\text{л}}$ — плотность летучих продуктов, кг/м³.

Удельный расход топлива $G_{\text{т.м}}$, затрачиваемого на получение 1 кг готового продукта, можно получить из уравнения теплового баланса:

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 \pm q_{\text{р}} = q_5 + q_6 + q_7 + q_8 + q_9, \quad (18.79)$$

где q_i — составляющие удельных теплот (Дж/кг), определяемые следующим образом: выделяющаяся при сгорании топлива $q_1 = G_{\text{т.м}} Q_{\text{н}}$; вносимая в печь с топливом, имеющим начальную температуру $t_{\text{т}}$, $q_2 = G_{\text{т.м}} c_{\text{т}} t_{\text{т}}$; вносимая в печь с исходным влажным сырьем $q_3 = (G_{\text{с.уд}} c_{\text{п}} + w_{\text{п}} c_{\text{в}}) t_{\text{с}}$; вносимая в печь с воздухом, имеющим температуру $t_{\text{в}}$, $q_4 = V_{\text{в}} c_{\text{в}} G_{\text{т.м}} t_{\text{в}}$; затрачиваемая на испарение влаги и нагревание водяных паров от температуры испарения $t_{\text{и}}$ до температуры отходящих газов $t_{\text{г}}$, $q_5 = w_{\text{п}} [r_{\text{и}} + (t_{\text{г}} - t_{\text{и}}) c_{\text{в.п}}]$; выносимая из печи с отходящим газом $q_6 = V_{\text{г.т}} c_{\text{г}} G_{\text{т.м}} t_{\text{г}}$; выносимая из печи с готовым продуктом $q_7 = c_{\text{п}} t_{\text{п}}$; выносимая из печи с мелкими частицами продукта, увлекаемыми газом, и с летучими веществами $q_8 = (x_{\text{у н}} c_{\text{п}} + x_{\text{л}} c_{\text{л}}) t_{\text{г}}$; теряемая в окружающую среду $q_9 = 0,2 Q_{\text{н}} G_{\text{т.м}}$.

Удельная теплота реакции $q_{\text{р}}$ определяется кинетикой процесса термообработки материала.

В выше приведенных выражениях q_i принято: $Q_{\text{н}}$ — низшая теплотворная способность топлива, Дж/кг; $c_{\text{в.п}}$, $c_{\text{п}}$, $c_{\text{л}}$, $c_{\text{в}}$, $c_{\text{т}}$, $c_{\text{г}}$ — удельные теплоемкости водяных паров, продукта, летучих продуктов, воды, топлива, воздуха и отходящих газов соответственно, Дж/(кг·К), $w_{\text{п}}$ — удельный выход влаги из сырья, кг/кг; $r_{\text{и}}$ — теплота парообразования, Дж/кг; $G_{\text{с.уд}} = G_{\text{н}}(1 - W_{\text{н}})/G$ — удельное количество сухого сырья, кг/кг, где $W_{\text{н}}$ — начальное влагосодержание, кг/кг; $x_{\text{у н}}$ и $x_{\text{л}}$ — удельное количество готового продукта и летучих веществ, уносимых отходящим газом, кг/кг.

Удельный расход топлива можно определить из уравнения (18.79):

$$G_{\text{т.м}} = \frac{w_{\text{п}} [r_{\text{и}} + (t_{\text{г}} - t_{\text{и}}) c_{\text{в.п}}] + c_{\text{п}} t_{\text{п}} + (x_{\text{у н}} c_{\text{п}} + x_{\text{л}} c_{\text{л}}) t_{\text{г}} - (G_{\text{с.уд}} c_{\text{п}} + w_{\text{п}} c_{\text{в}}) t_{\text{с}} \pm q_{\text{р}}}{Q_{\text{н}}(1 - \eta) + c_{\text{т}} t_{\text{т}} + V_{\text{в}} c_{\text{в}} t_{\text{в}} - V_{\text{г.т}} c_{\text{г}} t_{\text{г}}}, \quad (18.80)$$

где $\eta = 0,2$ — коэффициент потерь тепла в окружающую среду.

Одним из распространенных и всеобъемлющих факторов, пронизывающих биосферу и постоянно воздействующих на человека и другие живые организмы, являются физические поля околоземного пространства (электромагнитные излучения, статические электрические и магнитные поля, радиация, шумы, вибрация и т. п.).

Энергетические загрязнения окружающей среды, возникающие в результате антропогенной деятельности и превышающие естественный фон, вызывают необходимость принятия мер защиты от их негативного воздействия.

19.1. КОНТРОЛЬ АКУСТИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Шумовые или вибрационные воздействия производственных объектов и транспорта могут рассматриваться как энергетическое загрязнение окружающей среды, в частности, атмосферы. Основным отличием шумовых воздействий от выбросов загрязняющих веществ является влияние на окружающую среду звуковых колебаний, передаваемых через воздух или твердые тела (поверхность земли).

Шум — сочетание различных по частоте и силе звуков. Источниками шума на промышленных объектах являются здания с установленным в них шумным технологическим оборудованием, всасывающие и выхлопные отверстия энергетических установок, шумное оборудование, установленное на открытых площадках, вентиляционные установки, транспортные магистрали и т. п.

Под вибрацией обычно понимаются сложные колебания в механических системах, а именно движение точки или механической системы, при котором происходит поочередное возрастание и убывание во времени значений, по крайней мере, одной координаты.

Источниками вибрации являются транспортные магистрали и транспортные средства, некоторые виды технологического оборудования (кузнечно-

прессовое и литейное оборудование, мощные штампы, насосные и компрессорные станции).

Основные характеристики шума и вибрации. По природе возникновения шумы делятся на механические, аэродинамические, гидродинамические, электромагнитные.

Производственный шум — совокупность аperiодических звуков различной интенсивности и частоты, вызывающих у работающих неприятные субъективные ощущения. Орган слуха человека воспринимает диапазон колебаний с частотой от 16 до 20 000 Гц. Колебания с частотой ниже 16 Гц называются инфразвуком, а выше 20 000 Гц — ультразвуком.

По частотным характеристикам различают низкочастотные шумы (до 350 Гц), среднечастотные (от 350 до 800 Гц) и высокочастотные (выше 800 Гц).

По спектру шумы классифицируются на широкополосные с непрерывным частотным спектром более октавы и тональные (импульсные), в спектре которых превышение уровня в одной полосе над соседними октавами не менее 10 дБ.

По временным характеристикам шумы делятся на постоянные, уровень звука которых за рабочий день изменяется не более чем на 5 дБ по шкале А, и на непостоянные с изменением уровня звука за 8 часов более чем на 5 дБ.

Основными параметрами шума являются:

- частота f , Гц;
- звуковое давление p_a , Па;
- интенсивность звука J , Вт/м².

Звуковое давление — дополнительное давление воздуха, которое возникает при прохождении через него звуковой волны.

Интенсивность звука — количество энергии, переносимое звуковой волной за 1 с через площадь в 1 м², перпендикулярно распространению звуковой волны.

На практике пользуются логарифмическими уровнями звукового давления так называемыми белами (Б) и децибелами (дБ).

Белом называется логарифмическая единица, отражающая десятикратное увеличение интенсивности звука. Увеличение интенсивности звука в 10 раз соответствует одному белу (Б): 1 Б = 10 дБ. Весь диапазон энергии, воспринимаемый ухом как звук, укладывается в 13...14 Б.

Учитывая протяженный частотный диапазон (20...20 000 Гц) для оценки и сравнения звукового давления p_a , Па, интенсивности J , Вт/м², и звуковой мощности Φ , Вт, различных источников приняты характеристики их уровней L_i , выраженные в безразмерных единицах (дБ) — децибелах:

$$\begin{aligned}L_p &= 10 \cdot \lg(p_a/p_{a0})^2 = 20 \cdot \lg(p_a/p_{a0}); \\L_J &= 10 \cdot \lg(J/J_0); \\L_\Phi &= 10 \cdot \lg(\Phi/\Phi_0),\end{aligned}$$

где $p_{a0} = 2 \cdot 10^{-5}$ Па — стандартное звуковое давление, соответствующее порогу слышимости; $J_0 = 10^{-12}$ Вт/м² — интенсивность звука при пороге слышимости; $\Phi_0 = 10^{-12}$ Вт — опорная звуковая мощность.

Для оценки и сравнения шумов, изменяющихся во времени, применяют уровни звука.

Уровень звука — суммарный уровень звукового давления, определенного по всем частотам диапазона. Измеряют уровень звука шумомером в дБ по шкале, имеющей корректирующий контур «А» по низкочастотной составляющей.

Различают общую и локальную вибрацию. Общая вибрация действует на весь организм человека через опорные поверхности; локальная вибрация оказывает действие на отдельные части тела.

Вибрация может измеряться с помощью как абсолютных, так и относительных параметров. Абсолютными параметрами для измерения вибрации являются вибросмещение, виброскорость и виброускорение. Основным относительным параметром вибрации — уровень виброскорости, который определяется по формуле

$$L_v = 10 \lg \frac{v^2}{v_0^2} = 20 \lg \frac{v}{v_0},$$

где v — амплитуда виброскорости, м/с; $v_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ м/с — пороговое значение виброскорости.

Нормируемыми параметрами вибрации являются средние квадратические значения виброскоростей, их логарифмические уровни или виброускорения в октавных полосах частот.

Акустический расчет. При оценке шумового воздействия на промышленной площадке или прилегающей территории должны быть определены все источники шума: магистрали автомобильного и железнодорожного транспорта, площадки погрузочно-разгрузочных работ, отдельные установки и агрегаты, установленные открыто, цеха и производства с шумным оборудованием и т. п.

Для источников постоянного шума должны рассчитываться уровни звукового давления L_p (дБ) в октавных полосах частот со среднегеометрическими частотами 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000 и 8000 Гц (октавные уровни звукового давления). При ориентировочных расчетах допускается ограничиваться расчетом уровней звука L_A , дБА.

Для источников непостоянного шума должны рассчитываться эквивалентные уровни звука $L_{A_{\text{экв}}}$, дБА, и максимальные уровни звука $L_{A_{\text{max}}}$, дБА.

Для приближенных расчетов допустимые уровни звукового давления (эквивалентные уровни звукового давления) в дБ в октавных полосах частот, уровни звука и эквивалентные уровни звука в дБА на территориях жилой застройки, прилегающей к предприятию, можно принимать по данным таблицы П.53 приложения.

Октавные уровни звукового давления L (дБ) в расчетных точках определяют по формуле

$$L = L_p + 10 \cdot \lg \Phi - 10 \cdot \lg \Omega - 20 \cdot \lg r - \beta_a r / 1000 + \Delta L_{\text{отр}} - \Delta L_c,$$

где L_p — октавный или октавный эквивалентный уровень звуковой мощности источника шума, дБ; Φ — фактор направленности источника шума для направления на расчетную точку, безразмерный; для ненаправленного ис-

точника шума $\Phi = 1$; при оценке шума, создаваемого источником с неизвестным Φ , его следует считать ненаправленным; Ω — пространственный угол (в стерadianах), в который излучается шум; для источника шума в пространстве $\Omega = 4\pi$; на поверхности территории или ограждающих конструкций зданий и сооружений $\Omega = 2\pi$; в двухгранном углу, образованном ограждающими конструкциями зданий и сооружений, $\Omega = \pi$; в трехгранном углу $\Omega = \pi/2$; r — расстояние (м) от акустического центра источника шума до расчетной точки; за акустический центр источника шума, расположенного на поверхности, принимается проекция его геометрического центра на поверхность; у источника в пространстве акустический и геометрический центры совпадают; β_α — коэффициент поглощения звука в воздухе (дБ/км), принимаемый по таблице 19.1; при $r \leq 50$ м поглощение звука в воздухе не учитывается; $\Delta L_{\text{отр}} = 3N$, дБ — повышение уровня звукового давления вследствие отражений звука от больших поверхностей (земля, стена, угол двух стен), расположенных на расстоянии от расчетной точки, не превышающем $0,1r$; N — число отражающих поверхностей ($N \leq 3$); поверхность земли не включается в число N , если отражение от нее уже учтено в значении пространственного угла Ω ; ΔL_c — дополнительное снижение уровня звукового давления элементами окружающей среды:

$$\Delta L_c = \Delta L_{\text{экp}} + \Delta L_{\text{пов}} + \beta_{\text{зел}} l,$$

где $\Delta L_{\text{экp}}$ — снижение уровня звукового давления экранами, расположенными между источником шума и расчетной точкой; $\Delta L_{\text{пов}}$ — снижение уровня звукового давления поверхностью земли; $\beta_{\text{зел}}$ — коэффициент ослабления звука полосой лесонасаждений, дБ/м; l — ширина лесополосы, м.

Т а б л и ц а 19.1

Поглощение звука в воздухе

Октавные полосы со среднегеометрическими частотами, Гц	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Коэффициент поглощения звука в воздухе, β_α , дБ/км	0	0,3	1,1	2,8	5,2	9,6	25	83

Коэффициент $\beta_{\text{зел}}$ равен снижению уровня звукового давления на 1 м лесополосы и определяется по формуле

$$\beta_{\text{зел}} = 0,01\sqrt[3]{f}, \quad (19.1)$$

где f — среднегеометрическая частота октавной полосы, Гц.

При расчете в дБА принимается $\beta_{\text{зел}} = 0,08$ дБА/м.

Снижение шума полосами лесонасаждений оценивается при помощи формулы (19.1) для ширины полосы l не более 100 м. При ширине полосы, превышающей 100 м, снижение шума принимается постоянным, соответствующим $l = 100$ м.

Расчет ожидаемого уровня звука. Уровень звука в расчетной точке на территории микрорайона:

$$L_{\text{Атер}} = L_{\text{Аэкв}} - \Delta L_{\text{Арас}} - \Delta L_{\text{Авид}} - \Delta L_{\text{Апок}} - \Delta L_{\text{Авоз}} - \Delta L_{\text{Азел}} - \Delta L_{\text{Аэкp}}, \quad (19.2)$$

где $\Delta L_{\text{АЭКВ}}$ — шумовая характеристика источника шума, дБА; $\Delta L_{\text{Арас}}, \Delta L_{\text{Авид}}, \Delta L_{\text{Апок}}, \Delta L_{\text{Авоз}}, \Delta L_{\text{Азел}}, \Delta L_{\text{Аэкр}}$ — снижение уровня звука, дБА, соответственно, в зависимости от расстояния между источником шума и расчетной точкой; вследствие ограничения угла видимости улицы из расчетной точки; акустически мягким покрытием территории; вследствие затухания звука в воздухе; полосами насаждений; экраном.

Уровень звука в расчетной точке помещения:

$$L_{\text{Апом}} = L_{\text{Атер2}} - L_{\text{Аок}},$$

где $L_{\text{Атер2}} = L_{\text{Атер}} + 3$ — уровень звука, дБА, на расстоянии 2 м от ограждающих конструкций защищаемого помещения, причем значение $L_{\text{Атер}}$ определяется по (19.2); $L_{\text{Аок}}$ — снижение уровня звука окном, дБ.

Снижение шума с увеличением расстояния от источника. Снижение уровня шума в зависимости от расстояния между источником шума и расчетной точкой определяют:

- для потоков средств автомобильного, рельсового и водного транспорта

$$\Delta L_{\text{Арас}} = 10 \cdot \lg r / r_0; \quad (19.3)$$

- для источников шума на территории микрорайонов

$$\Delta L_{\text{Арас}} = 20 \cdot \lg r / r_0,$$

где r — кратчайшее расстояние, м, между расчетной точкой и условным акустическим центром потока автомобильного и железнодорожного транспорта, плоскостью борта судна в потоке средств водного транспорта или границей источника шума на территории микрорайона.

Условный акустический центр транспортных потоков располагается по оси, ближайшей к расчетной точке полосы (колеи) движения транспортных средств на высоте 1 м от уровня поверхности проезжей части улицы (головки рельсов).

Расстояние определяют по формуле

$$r = \sqrt{l^2 + (h_p - h_n)^2},$$

где l — длина проекции расстояния r на ограждающую плоскость, м; h_p, h_n — отметки, м, соответственно расчетной точки и условного акустического центра источника шума, принимаемые по проекту вертикальной планировки территории.

Для потоков автомобильного транспорта, трамваев и источников шума на территории микрорайона $r_0 = 7,5$ м. Для потоков средств железнодорожного и водного транспорта $r_0 = 25$ м.

Снижение уровня звука вследствие ограничения угла видимости улицы или дороги из расчетной точки:

$$\Delta L_{\text{Авид}} = 10 \cdot \lg(\alpha / 180), \quad (19.4)$$

где α — угол видимости экранированного или неэкранированного участка улицы или дороги из расчетной точки, град.

Снижение шума за счет поглощения в воздухе и поверхностью земли.
Снижение уровня звука акустически мягким покрытием территории (трава, рыхлый грунт, мелкий кустарник)

$$\Delta L_{\text{Апок}} = 6 \cdot \lg \left(\frac{\sigma^2}{1 + 0,01\sigma^2} \right),$$

где

$$\sigma = \frac{0,14l \cdot 10^{-0,3h_n}}{h_p} \succ 1$$

при

$$\sigma \leq 1 \quad \Delta L_{\text{Апок}} = 0.$$

Снижение уровня звука, дБА, вследствие поглощения шума воздухом на расстоянии r , м, от источника шума

$$\Delta L_{\text{Авоз}} = 5r/1000.$$

Средний уровень звука, дБА, по результатам нескольких измерений определяется как среднее арифметическое по формуле (19.5), если измеренные уровни отличаются не более чем на 7 дБА, и по формуле (19.6), если они отличаются более чем на 7 дБА:

$$L_{\text{ср}} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_n}{n}, \quad (19.5)$$

$$L_{\text{ср}} = 10 \cdot \lg(10^{0,1 \cdot L_1} + 10^{0,1 \cdot L_2} + \dots + 10^{0,1 \cdot L_n}) - 10 \cdot \lg n, \quad (19.6)$$

где L_1, L_2, \dots, L_n — измеренные уровни, дБА; n — число измерений.

Для вычисления среднего значения уровней звука по формуле (19.6) измеренные уровни необходимо просуммировать с использованием таблицы 19.2 и вычесть из этой суммы $10 \cdot \lg n$, значение которых определяется по таблице 19.3; при этом формула (19.6) принимает вид:

$$L_{\text{ср}} = L_{\Sigma} - 10 \cdot \lg n. \quad (19.7)$$

Суммирование измеренных значений уровней L_1, L_2, \dots, L_n производят попарно последовательно следующим образом. По разности двух уровней L_1

Таблица 19.2

Добавка ΔL в зависимости от разности уровней $L_1 - L_2$

Разность слагаемых уровней $L_1 - L_2$, дБ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Добавка ΔL прибавляемая к большему уровню L_1 , дБ	3	2,5	2,2	1,8	1,5	1,2	1	0,8	0,6	0,4

Таблица 19.3

Значения $10 \cdot \lg n$ в зависимости от числа источников n

Число уровней или источников n	1	2	3	4	5	6	8	10	20	30	50	100
$10 \cdot \lg n$, дБ	0	3	5	6	7	8	9	10	13	15	17	20

и L_2 определяют добавку ΔL , которую прибавляют к большему уровню L_1 , в результате чего получают уровень $L_{1,2} = L_1 + \Delta L$. Уровень $L_{1,2}$ суммируется таким же образом с уровнем L_3 и получают уровень $L_{1,2,3}$ и т. д. Окончательный результат L_Σ округляют до целого числа децибел.

При равных слагаемых уровнях, т. е. при $L_1 = L_2 = \dots = L_n$, L_Σ можно определять по формуле

$$L_\Sigma = L_i + 10 \cdot \lg n.$$

В таблице 19.3 приведены значения $10 \cdot \lg n$ в зависимости от n .

Расчет суммарного уровня звукового давления от нескольких источников шума. Если имеется два равных по уровню звукового давления источника шума, то суммарный уровень звукового давления, дБ, определяется зависимостью:

$$L_\Sigma = L_{2(1)} + 3 \text{ дБ.} \quad (19.8)$$

Суммарный уровень звукового давления, дБ, от нескольких источников звукового давления определяется по формуле

$$L_\Sigma = 10 \cdot \lg(10^{0,1 \cdot L_1} + 10^{0,1 \cdot L_2} + \dots + 10^{0,1 \cdot L_n}). \quad (19.9)$$

Оценка эквивалентного уровня звука транспортного потока. Для разработки мероприятий по снижению уровня шума в жилых массивах городов, необходимо провести оценку фактического шумового режима и составить карты шума улично-дорожной сети населенных пунктов. В этом случае характеристикой шума транспортных потоков является эквивалентный уровень звука $L_{\text{АЭКВ}}$, дБА.

Эквивалентный уровень звука $L_{\text{АЭКВ}}$, дБА, вычисляют по формуле

$$L_{\text{АЭКВ}} = \Delta L_A + 10. \quad (19.10)$$

Период изменения шумовой характеристики транспортного потока, в состав которого могут входить автомобили, мотоциклы, а также троллейбусы и трамваи, должен охватывать проезд не менее 200 транспортных единиц в обоих направлениях. Период измерения шумовой характеристики транспортного потока, в состав которого входят только трамваи, должны охватывать проезд не менее 20 трамваев в обоих направлениях.

Продолжительность периода изменения шумовой характеристики потока железнодорожных поездов должна составлять не менее 1 ч.

Расчет эквивалентного уровня звука потока трамваев. Расчет эквивалентного уровня звука производят в следующей последовательности.

1. Определяют среднее значение измеренных уровней звука \bar{L}_A , дБА, по формуле

$$\bar{L}_A = \frac{L_{A_1} + L_{A_2} + \dots + L_{A_n}}{n}, \quad (19.11)$$

где $L_{A_1}, L_{A_2}, \dots, L_{A_n}$ — измеренные уровни звука, дБА, (графа 2 таблицы П.19.6); n — число измерений уровней звука.

2. Скорость движения трамвая v_i , м/с, следует определить по формуле

$$v_i = l_i / \tau_i,$$

где l_i — длина трамвая, м; τ_i — время проезда трамвая перед измерительным микрофоном, с.

3. Определяют среднее значение времени действия $\bar{\tau}$, с, уровней звука ($L_{A_i} - 10$) по формуле

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n}{n}, \quad (19.12)$$

где t_1, t_2, \dots, t_n — время действия, с, уровней звука ($L_{A_i} - 10$) (графа 6 таблицы П.19.6).

4. Определяют величину поправки $\Delta L_{A\tau}$, дБА, по таблице П.19.7 в зависимости от среднего значения времени действия уровней звука $L_{A_i} - 10$.

5. Определяют величину поправки $10 \cdot \lg n$, дБА, где n — число измеренных уровней звука.

6. Эквивалентный уровень звука $L_{A\text{ЭКВ}}$, дБА, вычисляют по формуле

$$L_{A\text{ЭКВ}} = \bar{L}_A + \Delta L_{A\tau} + 10 \cdot \lg n + 3. \quad (19.13)$$

Расчет эквивалентного уровня звука потока железнодорожных поездов и открытых линий метрополитена. Расчет эквивалентного уровня звука производят в следующей последовательности.

1. Вычисляют эквивалентные уровни звука $L_{A\text{ЭКВ}i}$, дБА, отдельных поездов по формуле

$$L_{A\text{ЭКВ}i} = 10 \cdot \lg \left[\frac{10^{0,1 \cdot L_{A_i}}}{T v_i} (v_i \tau_i + 0,6 r_0) \right], \quad (19.14)$$

где L_{A_i} — i -й уровень звука, дБА; T — продолжительность периода изменения шумовой характеристик потока железнодорожных поездов, с; τ_i — время проезда i -го поезда перед измерительным микрофоном, с; v_i — скорость движения i -го поезда, м/с; r_0 — расстояние от оси ближней к точке измерения колеи железной дороги до измерительного микрофона, м; обычно $r_0 = 25$ м.

2. Скорость движения поезда v_i , м/с, следует определить по формуле

$$v_i = \frac{1}{2} \left(\frac{50}{\tau_{\text{Г}i}} + \frac{50}{\tau_{\text{Х}i}} \right).$$

3. Эквивалентный уровень звука $L_{A\text{ЭКВ}}$, дБА, потока поездов определяют путем энергетического суммирования полученных эквивалентных уровней звука отдельных поездов $L_{A\text{ЭКВ}i}$, дБА, по формуле

$$L_{A\text{ЭКВ}} = 10 \cdot \lg \sum_{i=1}^n 10^{0,1 \cdot L_{A\text{ЭКВ}i}}$$

или при помощи таблицы 19.4.

Т а б л и ц а 19.4

Добавка к энергетическому суммированию

Разность двух складываемых эквивалентных уровней звука $L_{A\text{ЭКВ}i}$, дБА	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
Добавка к более высокому эквивалентному уровню звука, дБА	3,0	2,5	2,0	1,8	1,5	1,2	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,2	0,1

Сложение эквивалентных уровней звука при помощи таблицы производят последовательно, начиная с максимального, в следующем порядке:

- вычисляют разность двух складываемых эквивалентных уровней звука;
- определяют добавку к более высокому из двух складываемых эквивалентных уровней звука по таблице в зависимости от полученной разности этих уровней;
- производят сложение полученной добавки и более высокого из двух складываемых эквивалентных уровней звука.

Аналогичные действия производят с полученной суммой двух эквивалентных уровней звука и третьим уровнем и т. д.

Расчет шума вентилятора в жилой застройке. Расчетные точки на территориях, непосредственно прилегающих к жилым домам, зданиям больниц и санаториев, намечают на расстоянии 2 м от ограждающих конструкций защищаемого от шума здания, ориентированных на источник шума, на уровне середины окон первого и верхнего этажей.

Уровни звукового давления в расчетной точке определяем по формуле

$$L = L_p - \Delta L_p - 15 \lg r + 10 \lg \Phi - 10 \lg \Omega, \quad (19.15)$$

где L_p — октавный уровень звуковой мощности, излучаемой вентилятором в напорный воздуховод:

$$L_p = L_{p_{\text{общ}}} - \Delta L_1 + \Delta L_2. \quad (19.16)$$

Здесь $L_{p_{\text{общ}}}$ — общий уровень звуковой мощности вентилятора, определяемой по формуле:

$$L_{p_{\text{общ}}} = \tilde{L} + 25 \lg H + 10 \lg Q, \quad (19.17)$$

где \tilde{L} — критерий шумности, величина которой для вентилятора ВВД № 9 для стороны нагнетания равна 48 дБ, тогда

$$L_{p_{\text{общ}}} = 48 + 25 \lg 400 + 10 \lg r = 116 \text{ дБ}.$$

ΔL_1 — поправка, учитывающая распределение звуковой мощности по октавным полосам, принимаемая по таблице 19.5.

ΔL_2 — поправка, учитывающая влияние присоединения вентилятора к сети воздуховодов, принимаемая по таблице 19.6.

Таблица 19.5

Поправка по октавным полосам

Среднегеометрические частоты октавных полос, Гц	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Поправка ΔL_1 , дБ	6	6	6	6	9	13	17	21

Таблица 19.6

Поправка монтажа вентилятора

Корень квадратный из площади патрубка вентилятора, мм	Среднегеометрические частоты октавных полос, Гц							
	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
190	18	13	8	3	1	0	0	0

Поправка по длине воздуховода

Гидравлический диаметр прямоугольного воздуховода, мм	Снижение уровня звуковой мощности в дБ на 1 м длины воздуховода на среднегеометрической частоте октавной полосы							
	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
210...400	0,6	0,6	0,45	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2

Таблица 19.8

Поправка на отражение звука

Корень квадратный из площади поперечного сечения конца воздуховода, мм	Снижение уровня звуковой мощности в дБ на среднегеометрической частоте октавной полосы							
	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
400	13	8	3	1	0	0	0	0

Таблица 19.9

Допустимые уровни звукового давления

Среднегеометрические частоты октавных полос, Гц	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Допустимые уровни звукового давления $L_{\text{доп}}$, дБ	67	57	49	44	40	37	35	33

ΔL_p в выражении (19.15) — это суммарное снижение уровней звуковой мощности в напорном воздуховоде от патрубка вентилятора до места выброса воздуха в атмосферу. Величина ΔL_p состоит из снижения уровней на прямом участке напорного воздуховода на длине 10 м, определяемого по данным таблицы 19.7 и снижения в результате отражения звука от открытого конца воздуховода (табл. 19.8)

Φ — фактор направленности излучения шума, величина которого при равномерном излучении равна 1; Ω — пространственный угол излучения шума, который в данном случае при излучении в пространство (в сферу) равен 4π .

Требуемое снижение шума $\Delta L_{\text{тр}}$ определяем по формуле

$$\Delta L_{\text{тр}} = L - L_{\text{доп}}, \quad (19.18)$$

где L — рассчитанные уровни звукового давления в расчетной точке; $L_{\text{доп}}$ — допустимые по нормам (табл. 19.9).

19.2. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ШУМОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ВИБРАЦИИ

Меры защиты от шумового загрязнения. Мероприятия по снижению шума на площадках расположения промышленных зданий, а также на территории жилой застройки, прилегающей к предприятию, предусматривают при разработке планировочных, технологических и архитектурно-строительных решений.

При разработке проектных решений по снижению шума применяют архитектурно-планировочные и строительно-акустические методы.

Архитектурно-планировочные методы заключаются в:

- удалении источников шума от объектов, защищаемых от шума;
- ориентации источников шума в сторону, противоположную защищаемым от шума объектам;
- сосредоточении источников шума в отдельных комплексах на территории промышленного объекта или в зданиях;
- расположении между источниками шума и защищаемыми от шума объектами зданий и сооружений, не являющихся источниками шума.

Строительно-акустические методы предусматривают:

- звукоизоляцию шумного оборудования;
- применение звукопоглощающих конструкций;
- экранирование агрегатов и установок — источников шума;
- виброзвукоизоляцию;
- вибродемпфирование.

Выбор средств снижения шума, определение необходимости и целесообразности их применения при размещении различных видов оборудования на территории объекта проводят на основе акустического расчета.

Акустические расчеты для снижения уровня шума на промышленном объекте выполняют в следующей последовательности:

- выявляют источники шума и определяют их шумовые характеристики;
- выбирают расчетные точки на территории защищаемого объекта;
- определяют пути распространения шума от источников до расчетных точек и проводят расчет акустических элементов окружающей среды, влияющих на распространение шума (экранов, лесонасаждений и т. п.);
- определяют ожидаемый уровень шума в расчетных точках и сравнивают его с допустимым уровнем шума;
- определяют необходимое снижение уровня шума.

Требуемое снижение октавных уровней звукового давления $\Delta L_{\text{тp}i}$, дБ (или уровней звука $\Delta L_{\text{Атp}i}$, дБА), в расчетных точках на территории защищаемого от шума объекта определяется раздельно от каждого источника шума по формуле

$$\Delta L_{\text{тp}i} = L_i - L_{\text{доп}} + 10 \cdot \lg n,$$

где L_i — октавный уровень звукового давления, дБ (уровень звука, дБА) в расчетной точке от i -го источника шума; $L_{\text{доп}}$ — допустимый уровень звукового давления, дБ (уровень звука, дБА); n — общее число источников шума, учитываемых при определении уровней шума в расчетной точке.

Для снижения шума на пути распространения используются два принципа: защита расстоянием, которое обеспечивает затухание звука в пространстве, и установка на пути распространения сооружений, которые обеспечивают отражение звука.

Средства и методы защиты от вибрации. По отношению к источнику возбуждения вибрации используются методы, снижающие параметры вибрации воздействием на источник возбуждения, а также снижающие параметры вибрации в направлении ее распространения.

Воздействие на источник возбуждения вибрации сводится к изменению конструктивных элементов источника возбуждения и характера возбуждаю-

щих сил и моментов, обусловленных рабочим процессом в машине, а также к уравниванию отдельных элементов машин и к применению методов отстройки от резонансных явлений.

Отстройка от режимов резонанса производится либо посредством рационального выбора массы и упругости колеблющейся системы, либо изменением частоты вынуждающей силы.

Опасные уровни вибрации могут быть значительно снижены путем применения вибропоглощающих и виброизолирующих устройств и материалов.

Виброизоляция является средством уменьшения динамических сил, передаваемых с виброактивной системы на другую, защищаемую от вибрации. Виброизоляция машин и оборудования в зданиях и сооружениях проектируется с целью снижения колебаний последних до допустимых уровней. Для виброизоляции машины необходимо установить ее на виброизоляторы и виброизолировать подходящие к ней коммуникации.

Эффективность виброизоляции характеризуется коэффициентом передачи силы от источника колебаний на поддерживающее его основание K , который зависит от отношения частоты возмущающей силы f к частоте собственных вертикальных колебаний системы f_{0z} , состоящей из машины, опорной плиты и виброизоляторов:

$$K = \frac{1}{\left(\frac{f}{f_{0z}}\right)^2 - 1}.$$

Условием надежной работы виброизоляторов является обеспечение соотношения $f_{0z} = \frac{f}{\sqrt{2}}$, поскольку при этом система оказывает инерционное сопротивление и эффективность виброизоляторов возрастает с увеличением частоты колебаний.

Вибропоглощением называют целенаправленное увеличение потерь колебательной энергии механических систем. Оно заключается в уменьшении амплитуды колебаний машины или ее отдельных частей. Вибропоглощение обеспечивается облицовкой вибрирующих поверхностей специальными жесткими или мягкими демпфирующими покрытиями, потери в которых во много раз превосходят потери в обычных конструкционных материалах.

В качестве *жестких покрытий* используют пластмассы с динамическим модулем упругости 100...1000 МПа. Жесткие покрытия более эффективны для снижения вибрации на низких и средних частотах.

Для уменьшения высокочастотных вибраций используют *мягкие покрытия*, имеющие динамический модуль упругости порядка 10 МПа (мягкие резины и пластмассы, различные мастики).

Активные методы компенсации звукового поля и вибрации. Компенсацией вибрации и звукового поля называют уменьшение амплитуды вибрации и звукового давления, достигаемое при сложении двух или большего числа колебательных или волновых процессов, при котором результирующая амплитуда колебаний в точке или амплитуда распространяющейся волны уменьшена благодаря соответствующему подбору фаз суммируемых колебаний.

Под активными методами компенсации вибрации и звукового поля понимается компенсация, при которой вторичное компенсирующее поле создается путем наложения вторичного поля, специально создаваемого излучателем, а это связано с дополнительным расходом энергии.

Компенсация акустических полей достигается: путем применения динамических наушников, снабженных усилителями и микрофонами; путем установки системы микрофонов, соединенных усилительными устройствами с излучателем с регулируемой амплитудой и фазой; путем установки вблизи шумящего объекта микрофона, связанного с громкоговорителями через усилители и фазовращатели; размещением в изолируемом помещении излучателей звука, формирующих звуковое поле в противофазе с первичным.

Компенсация вибраций достигается путем установки между машиной и фундаментом вибратора, развивающего динамическую силу в противофазе по сравнению с силой, развиваемой машиной.

Эффективность метода компенсации определяется снижением уровня звукового давления и соответственно вибрации в отдельных точках, либо в пространстве на отдельных частотах, либо в полосах частот и составляет 5...30 дБ. Метод активной компенсации позволяет подавить шумы и вибрацию в области низких частот, где пассивные методы (вибро- и звукоизоляция, вибро- и звукопоглощение) малоэффективны.

Акустическое экранирование. Основной конструкцией, снижающей шум на пути от источника до защищаемого объекта (жилого района), являются акустические экраны (АЭ) или иные сооружения, которые могут дать экранирующий эффект, например, дома, стенки, выемки, зеленые насаждения. Акустические экраны используются для установки вдоль автодорог, железнодорожных магистралей, вблизи аэропортов.

Принцип работы акустического экрана основан на создании зоны звуковой тени за ним в результате частичного отражения звука от его поверхности (рис. 19.1).

Эффективность АЭ или экранирующего сооружения ухудшается из-за огибания (дифракции звуковых волн) препятствия между источником звука и защищаемым от шума объектом. Дифракция возрастает с увеличением длины звуковой волны и снижается при увеличении размеров АЭ.

Акустическая эффективность экрана $\Delta L_{\text{экp}}$ — это снижение уровней звукового давления в рабочей точке (РТ), расположенной за экраном, которое зависит прежде всего от размеров и формы экрана, расстояния от источника шума и РТ до экрана, частоты звука и др.

Эффективность акустического экрана рассчитывается с учетом размеров и формы конструкции экрана, свойств применяемых материалов, особенностей звукового поля в зоне акустической тени из-за дифракционных явлений и т. п.

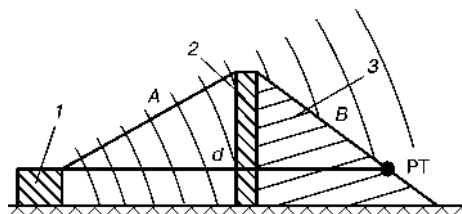


Рис. 19.1

Схема образования звуковой тени за АЭ:

1 — источник шума; 2 — акустический экран; 3 — зона звуковой тени; РТ — рабочая точка.

Ширина и высота экрана должны в три и более раз превышать соответствующие размеры источника для того, чтобы зона акустической тени, а следовательно, и $\Delta L_{\text{экp}}$ были как можно больше. Поскольку эффективность экранирования тем выше, чем больше высота и ширина экрана по отношению к длине звуковой волны, экраны целесообразно применять для снижения средне- и высокочастотного шума.

Формула для примерного определения ослабления уровня шума за экраном имеет следующий вид:

$$\Delta L = 20 \lg \frac{1}{\lambda} \left[X \sqrt{1 + \left(\frac{H}{X} \right)^2} + Y \sqrt{1 + \left(\frac{H}{Y} \right)^2} \right], \quad (19.19)$$

где ΔL — снижение уровня шума за экраном, дБ; λ — длина волны, м; X — расстояние от экрана до источника, м; H — высота экрана, м; Y — расстояние от экрана до защищаемого объекта, м.

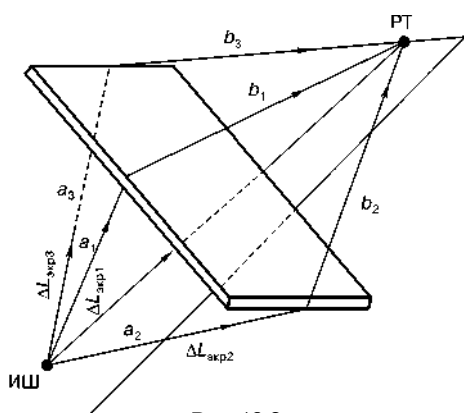


Рис. 19.2
Расчетная схема для определения акустической эффективности экрана-стенки

Пользоваться для ориентировочных расчетов формулой (19.19) можно только тогда, когда длина звуковой тени L за экраном больше расстояния от экрана до защищаемого рабочего места

$$L = \frac{Y^2}{4\lambda}. \quad (19.20)$$

Снижение уровня звукового давления экраном (здание, стена, насыпь), расположенным между источником шума (ИШ) и расчетной точкой (РТ) $\Delta L_{\text{экp}1,2,3}$ (дБ) на каждом из путей, указанных на рисунках 19.2 и 19.3 определяют по формуле

$$\Delta L_{\text{экp}i} = 20 \cdot \lg \left(\frac{\sqrt{0,037 f \delta_i}}{\text{th} \sqrt{0,037 f \delta_i}} \right) + 5, \quad (19.21)$$

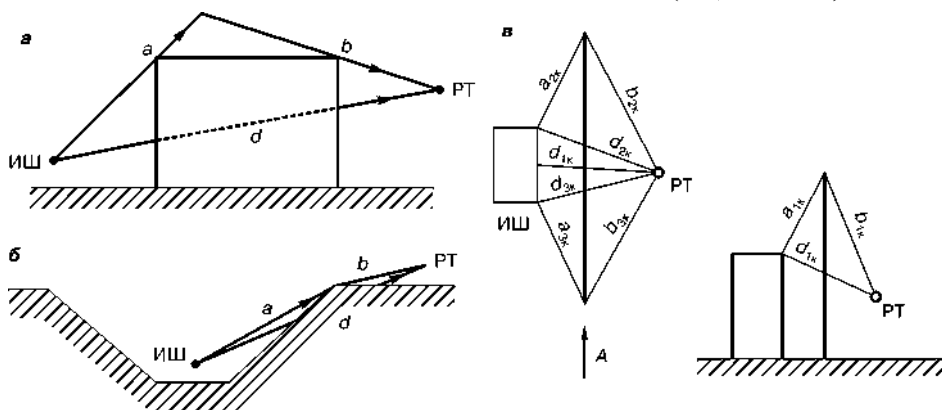


Рис. 19.3
Расчетные схемы для определения эффективности экранирования шума:
а — зданием; б — откосом выемки; в — стенкой в случае крупноразмерного источника шума.

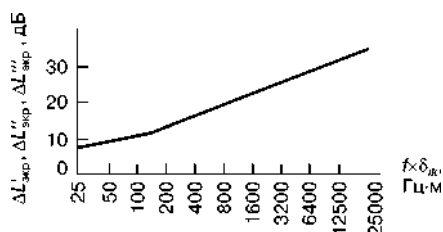


Рис. 19.4

График для определения снижения уровней звукового давления экрана

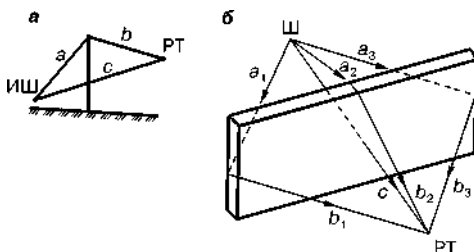


Рис. 19.5

Расчетная схема бесконечного экрана (а) и экрана конечной длины (б)

или по номограмме на рисунке 19.4 в зависимости от произведения $f\delta_i$ (Гц·м), где f — среднегеометрическая частота октавной полосы (Гц) и $\delta_i = a_i + b_i - d_i$; здесь $a_i + b_i$ — длина кратчайшего пути (м) от источника шума до расчетной точки, проходящего через i -ю кромку экрана, и d_i — кратчайшее расстояние (м) между источником шума и расчетной точкой.

Результирующее снижение уровня звукового давления $\Delta L_{\text{экp}}$ (дБ) определяют по формуле

$$\Delta L_{\text{экp}} = -10 \cdot \lg \left(\sum_{i=1}^3 10^{-0,1 \Delta L_{\text{экp}i}} \right).$$

Для источника больших размеров по сравнению с расстоянием до экрана (см. рис. 19.3) за расстояние $a_i + b_i$ следует принимать длину кратчайшего пути от расчетной точки до поверхности источника шума, проходящего через верхнюю кромку экрана, а за d_i — кратчайшее расстояние от расчетной точки до источников шума, ближайших к кромкам экрана.

Снижение уровня звука бесконечными экранами от транспортных потоков и железнодорожных поездов определяется по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta L_{\text{Аэкp}} &= 6 \cdot \lg \delta + 15 \quad \text{при } 0,05 \leq \delta \leq 50; \\ \Delta L_{\text{Аэкp}} &= 5(1 + 7\delta) \quad \text{при } \delta \leq 0,05, \end{aligned} \quad (19.22)$$

где $\delta = a + b - c$; a, b, c — кратчайшее расстояние, м, соответственно между акустическим центром источника шума и верхней кромкой экрана; расчетной точкой и верхней кромкой экрана; акустическим центром и расчетной точкой (рис. 19.5а).

При многополосном движении условный акустический центр находится на оси, наиболее отдаленной от расчетной точки полосы движения на высоте 1 м. Расстояния определяют с точностью до 1 см:

$$a = \sqrt{(a')^2 + (H_{\text{э}} - H_{\text{и}})^2}; \quad (19.23)$$

$$b = \sqrt{(b')^2 + (H_{\text{э}} - H_{\text{р}})^2}; \quad (19.24)$$

$$c = \sqrt{(a' + b')^2 + (H_{\text{р}} - H_{\text{и}})^2}, \quad (19.25)$$

где a' и b' — длина проекции соответственно расстояний a и b на горизонтальную плоскость, м; $H_{\text{э}}, H_{\text{и}}$ и $H_{\text{р}}$ — соответственно отметки вершины экрана, источника шума и расчетной точки, м.

Акустическая эффективность повышается при приближении экрана к источнику шума. Ориентировочные значения снижения уровня звука протяженными экранами-стенками на высоте 1,5 м от поверхности грунта при расстоянии между краем проезжей части дороги и экраном, равном 3 м, и угле α видимости экранированного участка улицы из расчетной точки, равном не менее 160° , приведены ниже.

Расстояние между экраном и расчетной точкой, м	10			20			50			100		
Высота экрана, м	2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Снижение уровня звука экраном, дБА	7	12	16	7	12	15	7	11	14	7	11	13

Снижение уровня звука экраном-стенкой в расчетных точках, расположенных на продолжении прямой линии, соединяющей акустический центр источника шума с вершиной экрана, составляет 5 дБА.

Для обеспечения более высокой акустической эффективности вершина экрана должна возвышаться над границей звуковой тени. Для ориентировочных расчетов повышение акустической эффективности экрана на 1,5 дБА соответствует увеличению высоты экрана на 1 м.

Снижение уровня звука экраном конечной длины при действии точечного источника шума

$$\Delta L_{\text{Аэкp}} = -10 \cdot \lg(10^{-0,1 \cdot \Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{I}}} + 10^{-0,1 \cdot \Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{II}}} + 10^{-0,1 \cdot \Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{III}}}),$$

где $\Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{I}}$ и $\Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{III}}$ — снижение уровня звука, дБА, экраном бесконечной высоты в зависимости от $\delta_1 = a_1 + b_1 - c_1$ и $\delta_3 = a_3 + b_3 - c_3$ соответственно; $\Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{II}}$ — снижение уровня звука, дБА, экраном бесконечной длины в зависимости от $\delta_2 = a_2 + b_2 - c_2$ (рис. 19.5б).

$$\Delta L_{\text{Аэкp}}^{\text{I,II,III}} = 10 \cdot \lg \delta_{1,2,3} + 15.$$

Снижение уровня звука экраном конечной длины от шума магистральных улиц и железнодорожных путей определяют по номограмме (см. рис. 19.6).

Требуемая высота бесконечного экрана:

$$H_9 = H_{\text{и}} + \frac{K_1 + \sqrt{K_1^2 + K_2 K_3}}{K_3}, \quad (19.26)$$

где

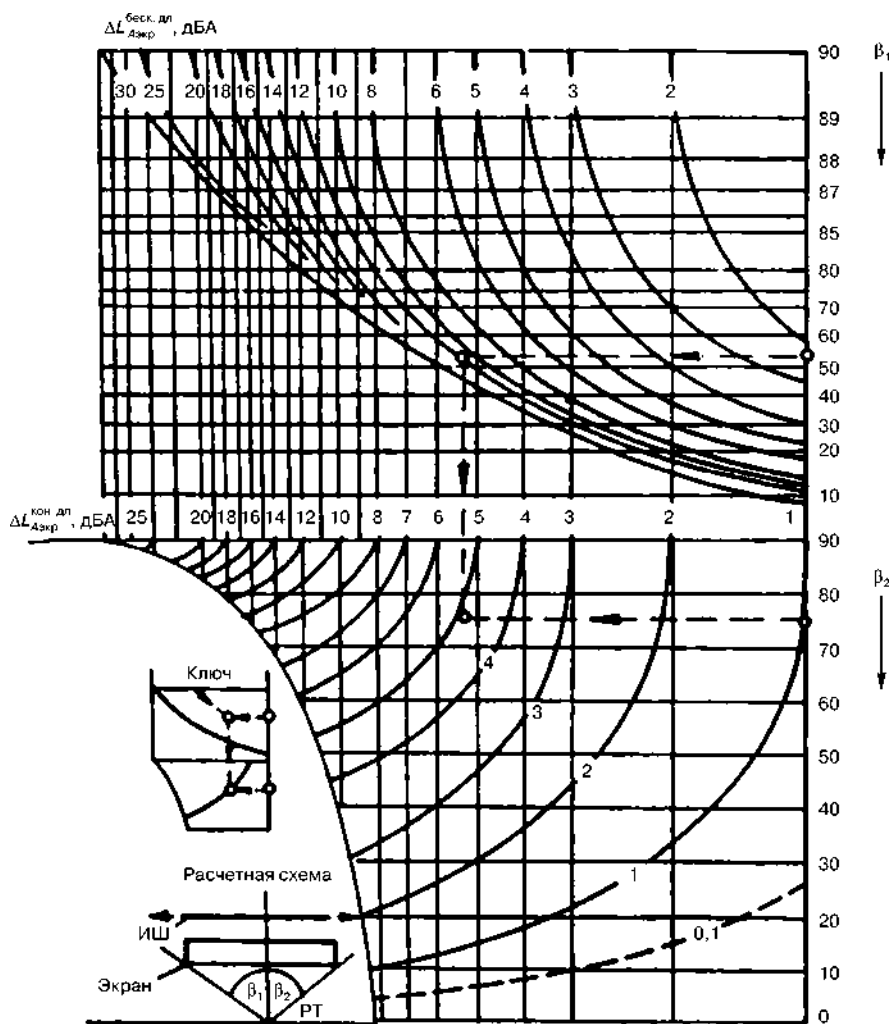
$$K_1 = (\Delta + r^2)(H_{\text{п}} - H_{\text{и}}); \quad (19.27)$$

$$K_2 = \Delta^2 - r^2[(H_{\text{п}} - H_{\text{и}})^2 + b^2]; \quad (19.28)$$

$$\Delta = c\delta + \frac{\delta}{2} + rb'; \quad (19.29)$$

$$K_3 = (\delta + c)^2 - (H_{\text{п}} - H_{\text{и}})^2; \quad (19.30)$$

$$\delta = 0,05 \cdot 10^{0,1 \cdot \Delta L_{\text{Аэкp}}} - 0,16. \quad (19.31)$$



Пример: $\Delta L_{\text{беск.дл.}} = 12 \text{ дБА}$; $\beta_1 = 55^\circ$; $\beta_2 = 75^\circ \rightarrow \Delta L_{\text{кон.дл.}} = 4,8 \text{ дБА}$

Рис. 19.6

Номограмма для определения акустической эффективности экранов конечной длины

19.3. ЗАЩИТА ОТ НЕИОНИЗИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ИЗЛУЧЕНИЙ

В связи с загрязнением окружающей среды такими физическими полями, как электромагнитные излучения, необходима и защита от них. Для правильного выбора оптимальных средств защиты необходимо определить основные характеристики источников электромагнитных полей: диапазон частот, энергия и мощность излучения, режим работы, диаграмма направленности, особенности распространения в атмосфере, биологическое действие, тип поляризации, их назначение и т. п.

Источниками возникновения электромагнитных полей и ионизирующих излучений являются промышленные установки, радиотехнические объекты, медицинская аппаратура, объекты ядерной энергетики.

В отличие от механических колебаний электромагнитные волны могут распространяться и в вакууме, т. е. в пространстве, не содержащем атомов, но они ведут себя подобно механическим волнам, в частности, имеют конечную скорость и переносят энергию. Наибольшую скорость электромагнитных волн характерна для вакуума (скорость света 300 тыс. км/с). Энергия электромагнитных полей (ЭМП) пропорциональна четвертой степени частоты его колебаний.

Характеристики электромагнитного поля: f — частота колебаний, Гц; длина волны $\lambda = \frac{v_c}{f}$, м, где $v_c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света.

Длина электромагнитных волн от 10^7 км до 10^{-11} см. В зависимости от их длин и частот принято выделять ионизирующие излучения (гамма- и рентгеновские), излучения оптического диапазона (ультрафиолетовое, видимый свет, инфракрасное), радио- и низкочастотный диапазон.

Выбор методов и средств защиты от воздействия электромагнитных полей и излучений во многом определяется характеристиками источников по частоте. В число методов защиты от ЭМП в окружающей среде входит защита расстоянием, экранирование, частичное поглощение мощности излучения, снижение уровня энергетического воздействия путем рассеяния и отвода части энергии от места ее локализации в окружающую среду.

В зависимости от частоты источника ЭМП, его мощности и режима работы выбирают те или иные средства защиты от воздействия электромагнитных колебаний на человеческий организм.

К основным инженерно-техническим мероприятиям относятся уменьшение мощности излучения непосредственно в источнике и электромагнитное экранирование.

Защита от постоянных и низкочастотных электромагнитных полей. Электромагнитные поля могут быть постоянными от искусственных магнитных материалов и систем, импульсными, инфранизкочастотными (с частотой до 50 Гц) переменными.

Источниками постоянных магнитных полей являются постоянные магниты, электромагниты, электролизные ванны (электролизеры), линии передачи постоянного тока, шинопроводы и другие электротехнические устройства, в которых используется постоянный ток. Важным фактором производственной среды при изготовлении, контроле качества, сборке магнитных систем является постоянное магнитное поле.

Магнитоимпульсные и электрогидравлические установки являются источниками низкочастотного импульсного магнитного поля.

Постоянное и низкочастотное магнитное поле быстро убывает по мере удаления от источника.

Магнитное поле характеризуется двумя величинами — индукцией и напряженностью. Индукция B — это сила, действующая в данном поле на проводник единичной длины с единичным током. Единицей измерения индук-

ции в системе СИ является тесла (Тл). Напряженность H — это величина, характеризующая магнитное поле независимо от свойств среды. Вектор напряженности совпадает с вектором индукции. В системе СИ единица измерения напряженности — ампер на метр (А/м).

К электромагнитным полям (ЭМП) промышленной частоты (50 Гц) относятся линии электропередач напряжением до 1150 кВ, открытые распределительные устройства, коммутационные аппараты, устройства защиты и автоматики, измерительные приборы. Воздействие ЭМП промышленной частоты связано с высоковольтными линиями электропередач, источниками постоянных магнитных полей, применяемыми на промышленных предприятиях.

В электростатическом поле (ЭСП) и электрическом поле постоянных токов для точечного заряда q или проводящего шара с радиусом R напряженность поля:

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon R^2} = \frac{CU}{4\pi\epsilon R^2}, \quad (19.32)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, для воздуха $\epsilon = \epsilon_0 = 10^{-9}/(36\pi) = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $C = 4\pi\epsilon R$ — емкость шара, Ф; R — радиус провода, м; U — напряжение, В.

Уравнение напряженности электрического поля постоянных токов для уединенного провода кругового сечения с линейной плотностью заряда $\tau = q/l$ по длине провода l :

$$E = \frac{\tau}{2\pi\epsilon x} = \frac{CU}{2\pi\epsilon l x}. \quad (19.33)$$

Емкость провода относительно земли:

$$C = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln \frac{2h}{R}},$$

$$(h \gg R),$$

где h — высота провода над землей; R — радиус провода.

Емкость двухпроводной линии:

$$C = \frac{\pi\epsilon l}{\ln \frac{\delta}{R}}$$

при $h \gg \delta$, $\delta \gg R$, где δ — расстояние между проводами; R — радиус проводов.

Емкость трехпроводной линии с горизонтальным расположением проводов относительно земли:

$$C = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln \frac{\sqrt[3]{2}\delta}{R}}$$

при $h \gg \delta$.

Емкость между соосными круговыми цилиндрами радиусом R_1 и R_2 :

$$C = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

Напряженность поля для двух параллельных пластин:

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{d} = \frac{U}{d},$$

где d — расстояние между параллельными проводящими поверхностями.

Емкость пластины:

$$C = ES\varepsilon, \quad (19.34)$$

где S — площадь пластины.

Уравнение напряженности магнитного поля вокруг проводников с током i :

$$H = \frac{i}{2\pi x}.$$

Защита от электромагнитных полей радиочастот. Радиоволны применяются для передачи информации без проводов (радиосвязь, телевидение). Радиоволны используются для обнаружения и определения положения различных объектов (радиолокация) и т. п., а также в различных научных исследованиях.

Перечень технических средств, неионизирующее излучение которых изменяет электромагнитную обстановку в окружающей среде, весьма разнообразен. Источниками электромагнитных излучений радиочастот (ЭМИ РЧ) являются устройства индукционного нагрева металлов и полупроводников, устройства диэлектрического нагрева, телевизионные и радиолокационные станции, антенны радиосвязи, приборы дефектоскопии. Однако основным источником электромагнитного излучения в окружающую среду являются технические средства радиосвязи, радиовещания, телевидения и радиолокации, в состав которых входят передатчики и антенны.

Радиоволны в спектре электромагнитных волн занимают область от длин волн $\lambda = 10^5$ м до $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ м (частотой от $f = 3$ кГц до $f = 6000$ ГГц).

Пространство около антенны или другого проводника с переменным током, где существует электромагнитное поле (ЭМП), условно подразделяется на зоны: ближнюю (зону индукции), промежуточную и дальнюю (зону излучения).

Граница между зонами является величина $R = \frac{\lambda}{2\pi}$, где R — расстояние от источника ЭМП. В зависимости от расположения зоны, характеристиками электромагнитного поля является:

- в ближней зоне → составляющая вектора напряженности электрического поля E , В/м, составляющая вектора напряженности магнитного поля H , А/м;
- в дальней зоне → используется энергетическая характеристика: интенсивность плотности потока энергии ППЭ, Вт/м² (мкВт/см²).

В ближней зоне магнитное поле определяется током, электрическое — зарядами в соответствующих излучателях.

Поле в ближней зоне существенно неравномерно, а волновые сопротивления составляющих поля являются взаимнообратными. Электрическое поле

обладает высокоомным волновым сопротивлением, магнитное — низким. При нормальном падении волны можно принять:

- для электрического вибратора $Z_E = \bar{E}_E / \bar{H}_E$;
- для магнитного $Z_H = \bar{E}_H / \bar{H}_H$,

где $\bar{E}_E, \bar{E}_H, \bar{H}_E, \bar{H}_H$, — комплексные амплитуды соответственно электрической и магнитной составляющих поля; Z_E — полное сопротивление среды электрической составляющей волны, которое называют электрическим волновым сопротивлением; Z_H — магнитное волновое сопротивление, то значения модулей указанных сопротивлений для ближней и дальней зон определяются из выражений

$$Z_E = \frac{Z_0}{1 + (\beta r)^2} \sqrt{\frac{(\beta r)^2 + 1}{(\beta r)^2}};$$

$$Z_H = Z_0 [1 + (\beta r)^2] \sqrt{\frac{(\beta r)^2}{1 + (\beta r)^2}},$$

где $\beta = 2\pi/\lambda$.

В ближней зоне электрическое и магнитное поля сдвинуты по фазе на 90° . Энергия электромагнитного поля сосредоточена около проводника. Поле на расстоянии r от проводника характеризуется напряженностями составляющих его электрического и магнитного полей:

$$E = \frac{Il}{2\pi\epsilon\omega r^2},$$

$$H = \frac{Il}{4\pi r^2}, \quad (19.35)$$

где I — ток в проводнике (антенне); l — длина проводника (антенны); ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; ω — круговая частота поля.

Координаты точек, в которых напряженность поля равна предельно допустимой, могут быть найдены аналитически по следующим формулам, вытекающим из соотношений (19.35):

- для электрического поля

$$r_H = r \sqrt[3]{\frac{E_H}{E_{\text{доп}}}};$$

- для магнитного поля

$$r_H = r \sqrt{\frac{H_H}{H_{\text{доп}}}},$$

где r_H — расстояние, м, от источника излучения до точки, где $E = E_{\text{доп}}$; r — расстояние, м, от источника излучения до точки, в которой производилось измерение; E_H и H_H — измеренные напряженности полей, В/м или А/м; $E_{\text{доп}}$ и $H_{\text{доп}}$ — предельно допустимые напряженности полей.

Нормирование ЭМИ РЧ. Для напряженности электрического и магнитного полей в диапазоне 30 кГц...300 МГц (СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96) ПДУ в зависимости от времени пребывания t определяется по формуле

$$E_{\text{ПДУ}} = \sqrt{\frac{\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{E_{\text{ПДУ}}}}{t}}; \quad (19.36)$$

$$H_{\text{ПДУ}} = \sqrt{\frac{\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{H_{\text{ПДУ}}}}{t}},$$

где $\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{E_{\text{ПДУ}}}$ и $\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{H_{\text{ПДУ}}}$ — предельно допустимая энергетическая экспозиция по электрической и магнитной составляющей соответственно (табл. 19.10).

Т а б л и ц а 19.10

Предельно допустимая энергетическая экспозиция в электромагнитном поле

f , МГц	0,03...3	3...30	30...50	50...300
$\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{E_{\text{ПДУ}}}$, (В/м) ² /ч	20 000	7000	800	800
$\mathfrak{E}\mathfrak{E}_{H_{\text{ПДУ}}}$, (А/м) ² /ч	200	—	0,72	—

Электромагнитное экранирование. Наиболее эффективным способом снижения интенсивности ЭМП является экранирование. Этот способ защиты от электромагнитных излучений использует процессы отражения и поглощения электромагнитных волн.

Физическая сущность электромагнитного экранирования сводится к тому, что под действием источника электромагнитной энергии на стороне экрана, обращенной к источнику, возникают заряды, а в его стенках — токи, поля которых во внешнем пространстве по интенсивности близки к полю источника, а по направлению противоположны ему, и поэтому происходит взаимная компенсация полей.

Действие электромагнитного экрана как линейной системы определяется несколькими характеристиками, основной из которых является эффективность экранирования.

Под эффективностью экранирования будем понимать отношение действующих значений напряженности электрического поля (магнитного поля) в данной точке при отсутствии экрана к напряженности электрического поля (магнитного поля) в той же точке при наличии экрана:

$$\mathfrak{E} = E_1/E_2 \text{ или } \mathfrak{E} = H_1/H_2,$$

где E_1 , H_1 , E_2 , H_2 — напряженности электрического и магнитного полей в какой-либо точке экранируемого пространства при отсутствии экрана и при его наличии.

Эффективность экранирования показывает, во сколько раз уменьшается напряженность поля на данном участке при экранировании источника.

На практике обычно эффективность экранирования представляют в логарифмических единицах — децибелах (дБ):

$$\mathfrak{E}_E = 20 \lg \frac{E_1}{E_2};$$

$$\mathfrak{E}_H = 20 \lg \frac{H_1}{H_2}.$$

Электрические характеристики металлов

Материал	Удельная проводимость $\sigma \cdot 10^{-7}$, См/м	Относительная магнитная проницаемость μ_r
Медь отожженная	5,7	1
Медь холоднокатаная	5,53	1
Алюминий	3,47	1
Алюминиевые сплавы	1,2...2,0	1
Латунь	1,48	1
Никель	1,14	1
Бронза	1,03	1
Свинец	0,46	1
Сталь нержавеющая	0,11	1
Железо	0,96...0,15	100...1000
Пермаллой	0,17	80 000

Эффект экранирования проявляется из-за многократного отражения электромагнитных волн от поверхности экрана и затухания энергии волн в его металлической толще. Отражение электромагнитной энергии обусловлено несоответствием волновых характеристик диэлектрика, в пределах которого расположен экран, и материала экрана. Чем больше это несоответствие, чем больше отличаются волновые сопротивления экрана и диэлектрика, тем интенсивнее частичный эффект экранирования, определяемый отражением электромагнитных волн.

Электрические параметры экранирующих материалов приведены в таблице 19.11.

Для переменного электромагнитного поля длина волны в диэлектрике (воздухе):

$$\lambda = \frac{c}{f \sqrt{\mu_r \epsilon_r}},$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость распространения электромагнитных волн в вакууме (воздухе); μ_r и ϵ_r — относительные магнитная и диэлектрическая проницаемости (для воздуха $\mu_r = 1$, $\epsilon_r = 1$).

В металле электромагнитная волна затухает по экспоненциальному закону. Мерой скорости этого процесса является глубина проникновения волны или толщина поверхностного слоя δ .

Глубина проникновения электромагнитной волны в проводящую среду, на которой энергия ЭМП поглощается практически полностью:

$$\delta = 2\pi \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}},$$

где ω — угловая частота, $\omega = 2\pi f$, где f — круговая частота; μ — магнитная проницаемость среды (для воздуха $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; σ — удельная проводимость среды, См/м (Ом·м)⁻¹).

Глубина проникновения, м, представляет собой постоянную величину, характеризующую материал экрана и зависящую от частоты:

$$\delta = 0,03 \sqrt{\frac{\lambda \rho}{\mu_r}} = 0,52 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}},$$

где $\rho = 1/\sigma$ — удельное сопротивление материала экрана, Ом·м; λ — длина волны в воздухе, м; f — частота, МГц; μ_r — относительная магнитная проницаемость материала экрана.

Обобщенным параметром, характеризующим размеры экрана, является эквивалентный радиус

$$R_э = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} blh} \approx 0,62 \sqrt[3]{V_{экр}},$$

где $V_{экр}$ — внутренний объем экрана, м³.

Получено простое выражение для толщины металлического листа, обеспечивающего заданное ослабление:

$$\delta = \frac{|L|}{15,4 \sqrt{f \mu \sigma}}. \quad (19.37)$$

Здесь взято абсолютное значение величины ослабления $|L|$, дБ.

Расчет экранирующей защиты от ЭМП осуществляется в следующем порядке:

1. Определение параметров источника ЭМП, его характеристики, назначения, частоты излучения.
2. Определение допустимых норм ЭМП.
3. Определение способа защиты от ЭМП в зависимости от размещения источника излучения, расположения рабочего места или жилой территории.
4. Определение типа экрана и его возможной эффективности.
5. Выбор или расчет устройства защитного заземления.
6. Схема экрана, его размещение.

На открытых территориях в жилой застройке, расположенных в зонах с повышенными уровнями ЭМП, применяются экранирующие устройства в виде железобетонных заборов, экранирующих сеток, высоких деревьев и т. п.

При необходимости защиты общественных и производственных зданий от ЭМИ РЧ следует предусматривать выполнение ограждающих конструкций и кровли из материалов с высокими радиоэкранирующими свойствами (железобетон и др.) или покрытие ограждающих конструкций заземленной металлической сеткой.

В определенных условиях в качестве экранирующего материала могут быть применены металлические сетки (см. табл. П.54 приложения).

При работе радиолокационных станций (РЛС) вблизи жилых районов существует опасность облучения населения электромагнитными полями. Наибольшая интенсивность электромагнитного поля возникает на оси главного луча диаграммы направленности РЛС (рис. 19.7 и 19.8).

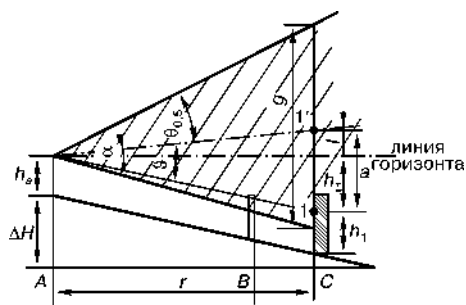
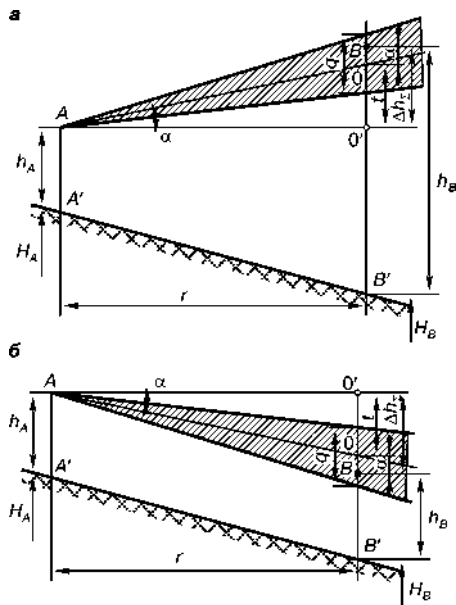


Рис. 19.7
Определение интенсивности СВЧ
излучения

Рис 19.8
Общие случаи взаимного расположения
антенны РЛС и точки в зоне ее излучения:
 $a - \alpha > 0$; $b - \alpha < 0$.



Интенсивность электромагнитного поля на оси главного луча определяют по формуле

$$J_{\max} = \frac{PG}{4\pi r^2}, \quad (19.38)$$

где P — мощность РЛС; G — коэффициент направленности антенны; r — расстояние от РЛС до расчетной точки на оси луча (точка $1'$).

Для импульсного излучения средняя по времени мощность РЛС вычисляется по формуле

$$P = P_{\text{и}} \tau f, \quad (19.39)$$

где $P_{\text{и}}$ — импульсная мощность излучения; τ — длительность импульса; f — частота повторения импульсов.

В других точках поперечного сечения луча интенсивность излучения меньше, и на его периферии быстро уменьшается до нуля.

Линейный размер луча g на расстоянии r от источника излучения при $\theta_0 \leq 20^\circ$ определяют по формуле

$$g = 0,0175 r \theta_0. \quad (19.40)$$

Здесь $\theta_0 = 2\theta_{0,5}$; $\theta_{0,5}$ — ширина диаграммы направленности по половинной мощности, которая указывается в паспорте РЛС.

Для расчета интенсивности электромагнитного поля в пределах главного луча необходимо знать диаграмму направленности антенны. Для наиболее распространенных зеркальных антенн с параболическими отражателями направленность излучения определяется по формуле

$$U(\vartheta) = \left[\frac{j_1(kR \sin \vartheta)}{kR \sin \vartheta} \right]^2, \quad (19.41)$$

где $U(\vartheta)$ — отношение интенсивности излучения в расчетной точке, расположенной под углом ϑ к оси главного луча, к интенсивности на его оси; j_1 — функция Бесселя первого порядка; k — волновое число, равное $2\pi/\lambda$; λ — длина волны; R — половина раскрыва антенны.

Угол ϑ , град, определяют по формуле

$$\vartheta = \frac{a}{0,0175r}, \quad (19.42)$$

где a — расстояние от расчетной точки 1 до оси главного луча, т. е. до точки $1'$.

Величину расстояния a определяют по удалению l оси главного луча от линии горизонта и максимальному превышению РЛС над расчетной точкой:

$$a = h_{\Sigma} + l; \quad (19.43)$$

$$l = 0,0175r\alpha. \quad (19.44)$$

Здесь α — угол места РЛС (угол между линией горизонта и осью главного луча). Величина h_{Σ} определяется геометрическими построениями $h_{\Sigma} = h_A + \Delta H - h_1$. Величины h_{Σ} , h_1 и ΔH показаны на рисунке 19.7. Определив угловое отклонение ϑ расчетной точки от оси главного луча, находим значение $x = kR\sin\vartheta$, а затем соответствующее значение $y = U(\vartheta)$. В таблице 19.12 представлены значения параметров x и y , вычисленных в соответствии с формулой (19.41).

Т а б л и ц а 19.12

Значения параметров x и y

x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
0,0	1,0	1,0	0,774	2,0	0,332	3,0	0,052	4,9	0,016
0,1	0,996	1,1	0,732	2,1	0,291	3,1	0,038	5,5	0,015
0,2	0,984	1,2	0,689	2,2	0,252	3,2	0,027	5,8	0,011
0,3	0,972	1,3	0,645	2,3	0,218	3,3	0,019	6,2	0,006
0,4	0,940	1,4	0,599	2,4	0,187	3,5	0,009	6,6	0,001
0,5	0,936	1,5	0,559	2,5	0,159	3,7	0,002	7,0	0,000
0,6	0,912	1,6	0,507	2,6	0,132	3,8	0,000	7,4	0,001
0,7	0,885	1,7	0,462	2,7	0,107	4,1	0,002	8,2	0,004
0,8	0,850	1,8	0,418	2,8	0,085	4,4	0,008	8,8	0,004
0,9	0,812	1,9	0,375	2,9	0,068	4,6	0,012	9,6	0,001
								10,0	0,000

Интенсивность излучения в расчетной точке 1 определяется из выражения

$$J_1 = J_{\max} y. \quad (19.45)$$

Сравнив полученную величину интенсивности излучения с нормируемой величиной, определяют необходимую кратность ослабления $K = J_1/J_{\text{норм}}$.

Один из способов уменьшения интенсивности излучения электромагнитного поля — увеличение угла места α . Для этого по величине K находят величину $y_0 = 1/K$ и по таблице 19.12 определяют соответствующую x_0 , а затем из

выражения $x_0 = kR \sin \vartheta_0$ — угол ϑ_0 , на который следует увеличить угол места α РЛС, чтобы добиться в расчетной точке необходимого снижения интенсивности излучения.

Если увеличение угла места невозможно, то следует определить необходимое поднятие антенны для уменьшения интенсивности излучения в точке расчета. Для этого воспользуемся формулой (19.44). Необходимое поднятие антенны равно

$$\Delta h_A = 0,0175 r \vartheta_0. \quad (19.46)$$

Если невозможно увеличить угол места и высоту поднятия антенны, то защиту от электромагнитного излучения в расчетной точке можно осуществлять экранированием. В таблице П.54 приложения приведены характеристики и величины экранирующей способности металлических сеток.

По величине необходимого ослабления интенсивности электромагнитного поля K из этой таблицы выбирают металлическую сетку для экрана, принимая ослабление потока мощности равным $\Delta z = 10 \cdot \lg K$. Размеры сетчатого экрана без учета дифракции определяют в зависимости от размеров здания и расстояния экрана от РЛС (рис. 19.7) по формуле

$$a_{\text{экр}} = \frac{AB}{AC} a_{\text{зд}}. \quad (19.47)$$

Влияние воздушных линий электропередач на окружающую среду. Высокие темпы электрификации страны приводят к быстрому росту протяженности воздушных линий электропередач и повышению их номинальных напряжений — 220 кВ, 330 кВ, 500 кВ, 750 кВ.

По характеру воздействия на окружающую среду влияние высоковольтных линий (ВЛ) можно разделить на механическое и электромагнитное, необходимо также учитывать химическое загрязнение воздуха продуктами, возникающими при коронных разрядах, радио и телевизионные помехи, шум.

Основным специфическим фактором влияния ВЛ на окружающую среду является электромагнитное поле (ЭМП). Воздействие ЭМП на почву зависит от концентрации соединений железа и гумуса в самой почве. Электрическое поле вызывает поляризацию и структурную перестройку элементов почвы, влияет на процесс почвообразования. ЭМП может оказывать стимулирующее действие на интенсивность роста зеленых растений на начальной стадии развития, затем действие ЭМП становится угнетающим.

Протяженность ВЛ велика, и почти каждая из них пересекает ряд крупных и мелких рек и озер. ЭМП оказывает отпугивающее действие на рыб, создавая электромагнитные плотины на пути миграции рыб и препятствуя нерестовому ходу.

При длительном пребывании человека в ЭМП ($E > 10$ кВ/м) могут возникнуть неблагоприятные физиологические изменения, связанные с воздействием на нервную и сердечно-сосудистую систему (изменения давления, пульса, аритмия и т. д.). Эти явления исчезают через некоторое время после прекращения воздействия ЭМП.

Допустимая напряженность электрического поля под ВЛ

Вид местности	Допустимая напряженность, кВ/м
Труднодоступная местность (болота, горы)	20
Ненаселенная местность	15
Пересечения с дорогами	10
Населенная местность	5
Граница жилой застройки	1,5

Разработанные нормы, ограничивающие напряженность электрического поля под воздушными линиями, приведены в таблице 19.13.

Расстояния от крайних проводов ВЛ до ближайших зданий (охранная зона) должны быть не менее:

Напряжение ВЛ, кВ	220	330	500	750
Расстояние до ближайших зданий, м	25	30	30	40

Шум ВЛ вызывается коронным разрядом на проводах. Провода ВЛ выбирают таким образом, чтобы напряженность на поверхности провода не превосходила начальной напряженности коронного разряда. Однако неровности на поверхности провода из-за механических повреждений (заусенцы, царапины), загрязнения (капли смазки, твердые частицы), осадки (капли дождя, росы, снега, и т. д.) приводят к местному увеличению напряженности электрического поля. В результате коронный разряд возникает на проводах ВЛ при напряжении меньшем, чем напряжение самостоятельного разряда на чистых неповрежденных проводах. Поэтому шум воздушных линий можно слышать и в хорошую погоду, но особенно он усиливается при дожде.

Расчет электрического поля воздушных линий. Напряженность электрического поля, создаваемого воздушными линиями на поверхности земли (рис. 19.9) определяется по формуле

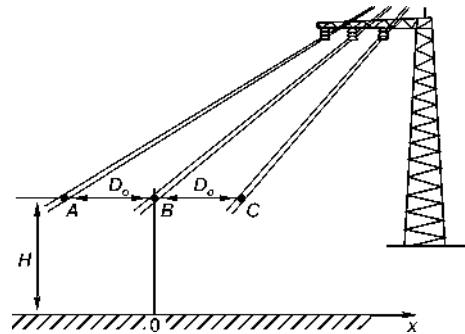


Рис. 19.9

Расчетная схема электрического поля воздушных линий:

A, B, C — провода воздушной линии соответственно фаз A, B, C.

$$E = \frac{CU}{2\pi\sqrt{3}\epsilon_0} \left[\frac{2H}{(x - D_0)^2 + H^2} - \frac{H}{x^2 + H^2} - \frac{H}{(x + D_0)^2 + H^2} \right], \quad (19.48)$$

где E — напряженность электрического поля, кВ/м; C — емкость длины линии, Ф/м; U — номинальное напряжение, кВ; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная; H — высота подвеса провода, м; D_0 — расстояние между проводами, м; x — расстояние до расчетной точки, м.

Емкость единицы длины линии определяется по формуле

$$C = \frac{24 \cdot 10^{-12}}{\lg\left(\frac{2D_0}{d}\right)}, \quad (19.49)$$

где d — диаметр провода, м.

Расчет шума воздушных линий. Уровень звука на расстоянии 100 м от крайней фазы в зависимости от напряженности поля на проводах определяется по формуле

$$L = 20 + 0,0111E_{\max} + 900r + 15 \cdot \lg n - 20 \cdot \lg B, \quad (19.50)$$

где L — уровень звука, дБА; E_{\max} — действующее значение максимальной напряженности на поверхности провода, кВ/м; r — радиус провода, м; n — число проводов в фазе; B — расстояние от крайней фазы, м.

Максимальная напряженность на поверхности провода определяется по формуле

$$E_{\max} = \frac{CU}{2\pi\sqrt{3}\varepsilon_0 r}. \quad (19.51)$$

19.4. ЗАЩИТА ОТ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Ионизирующее излучение (ИИ) — излучение, взаимодействие которого со средой приводит к возникновению ионов различных знаков.

Основные дозиметрические величины радиации:

- активность A [Бк = Беккерель], внесистемная единица [Ки = Кюри]:

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}; 1 \text{ Бк} = 2,703 \cdot 10^{-11} \text{ Ки};$$

- энергия излучения E [Дж = Джоуль], внесистемные единицы [эрг], [эВ = Электрон-вольт]:

$$1 \text{ эрг} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}; 1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; 1 \text{ Дж} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ эВ} = 1 \cdot 10^7 \text{ эрг};$$

- поглощенная доза D — средняя энергия в элементарном объеме на массу вещества в этом объеме [Гр = Грей], внесистемная единица [рад]:

$$1 \text{ рад} = 100 \text{ эрг/г} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/кг} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Гр};$$

$$1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 104 \text{ эрг/г} = 100 \text{ рад};$$

- эквивалентная доза H [Зв = Зиверт], внесистемная единица [бэр]:

$$1 \text{ бэр} = 1 \text{ рад} \times Q = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/кг} \times Q = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Гр} \times Q = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Зв};$$

$$1 \text{ Зв} = 1 \text{ Гр} \times Q = 1 \text{ Дж/кг} \times Q = 100 \text{ рад} \times Q = 100 \text{ бэр},$$

где Q — коэффициент качества (зависит от биологического эффекта ИИ);

- мощность поглощенной дозы \dot{D} [Гр/с], внесистемная единица [рад/с]:

$$1 \text{ рад/с} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/(кг·с)} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Гр/с};$$

$$1 \text{ Гр/с} = 1 \text{ Дж/(кг·с)} = 1 \cdot 10^2 \text{ рад/с};$$

- мощность эквивалентной дозы \dot{H} [Зв/с], внесистемная единица [бэр/с]:

$$1 \text{ бэр/с} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Зв/с}; 1 \text{ Зв/с} = 100 \text{ бэр/с};$$

- экспозиционная доза X — отношение заряда вещества к его массе [Кл/кг], внесистемная единица [Р = Рентген]:

$$1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}; 1 \text{ Кл/кг} = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р};$$

- мощность экспозиционной дозы \dot{X} [Кл/(кг·с)], внесистемная единица [Р/с]:

$$1 \text{ Р/с} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл}/(\text{кг} \cdot \text{с}); 1 \text{ Кл}/(\text{кг} \cdot \text{с}) = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р/с}.$$

Излучение с различной длиной волны сильно отличаются друг от друга по интенсивности и степени поглощения их веществом. Наиболее интенсивное ионизирующее излучение, особенно гамма-излучения, не поглощается веществами, непрозрачными для волн оптического диапазона.

Гамма-излучение имеет длину волны $10^{-13} \dots 10^{-10}$ м, что соответствует частоте $3 \cdot 10^{21} \dots 3 \cdot 10^{18}$ Гц. Высокая проникающая и ионизирующая способность гамма-квантов объясняется их большой энергией, которая изменяется от 12,4 до 0,012 МэВ.

Радиоактивный распад. Радиоактивный распад происходит таким образом, что уменьшение количества атомов $-dN$ за время dt пропорционально числу N оставшихся атомов, т. е.

$$-dN = \lambda N d\tau, \quad (19.52)$$

где λ — свойственная данному веществу постоянная, называемая константой радиоактивности.

Нормирование ионизирующих излучений. Нормирование ионизирующих излучений определяется характером воздействия ионизирующей радиации на организм человека.

В России с 2009 г. введены в действие нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009), а с 2010 г. действуют основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010), основанные на международных нормах.

Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009 применяются для обеспечения безопасности человека во всех условиях воздействия на него ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения.

НРБ-99/2009 включают в себя определения и термины радиационной безопасности, устанавливают основные дозовые пределы, ПДК радиоактивных веществ в воздушной зоне, в воде открытых водоемов, допустимое содержание радиоактивных веществ в органах и т. п.

Устанавливаются следующие категории облучаемых лиц: персонал — лица, работающие с техногенными источниками (группа А) или находящиеся по условиям работы в сфере их воздействия (группа Б); все население, включая лиц из персонала вне сферы и условий их производственной деятельности.

Основные пределы доз

Нормируемые величины	Пределы доз	
	Лица из персонала (группа А)	Лица из населения
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год в:		
хрусталике глаза	150 мЗв	15 мЗв
коже	500 мЗв	50 мЗв
кистях и стопах	500 мЗв	50 мЗв

В таблице 19.14 приведены сведения об основных дозовых пределах облучения, устанавливаемые НРБ-99/2009.

Дозы облучения, как и все остальные допустимые производные уровни, персонала группы Б не должны превышать 1/4 значений для персонала группы А.

Методы радиационной защиты. Основные принципы радиационной безопасности реализуются путем уменьшения мощности источников излучения до минимальных величин (защита количеством); сокращение времени работы с источниками (защита временем); увеличение расстояния от источника до работающих (защита расстоянием); экранирование источников излучения материалами, поглощающими ионизирующее излучение (защита экранами).

Основные методы: метод защиты количеством, т. е. по возможности снижение нормы дозы облучения; защита временем; экранирование (свинец, бетон); защита расстоянием.

Если же перечисленные приемы по каким-либо причинам неосуществимы или недостаточны, то следует применять материалы, эффективно ослабляющие излучение.

Проходя через вещество защиты, рентгеновское излучение ослабляется.

Коэффициент K (кратность ослабления) определяется из соотношения

$$K = \dot{X} / \dot{X}_{\text{доп}}, \quad (19.53)$$

где \dot{X} — измеренная или рассчитанная мощность экспозиционной дозы в данной точке рабочего пространства; $\dot{X}_{\text{доп}}$ — допустимая мощность экспозиционной дозы.

В таблице П.55 приложения приводятся толщины защитных слоев из свинца, необходимые для ослабления сильно зафильтрованного пучка мягких рентгеновских лучей до допустимой мощности дозы.

Выбор защитного экрана следует производить в зависимости от вида ионизирующего излучения.

Защита от α - и β -частиц проста, так как их пробеги в веществе относительно невелики.

Для защиты от α -излучения применяют экраны из стекла, плексигласа толщиной в несколько миллиметров или слой воздуха в несколько сантиметров.

В случае β -излучения используют материалы с малой атомной массой (например, алюминий), а чаще комбинированные (со стороны источника — материал с малой, а затем далее от источника применяют материал с большей атомной массой). Для γ -квантов и нейтронов, проникающая способность которых значительно выше, необходима более массивная защита.

Для защиты от γ -излучений применяют материалы с большой атомной массой и высокой плотностью (свинец, вольфрам), а также более дешевые материалы и сплавы (сталь, чугун). Стационарные экраны выполняются из бетона.

Защиту от γ -излучения препаратов ^{60}Co , ^{137}Cs рассчитывают, используя данные, приведенные в таблице П.56 приложения.

Входной параметр в таблице П.56 приложения — кратность ослабления

$$K = \dot{D} / \dot{D}_0 = D / D_0, \quad (19.54)$$

где \dot{D}_0 и D_0 — допустимые значения мощности поглощенной дозы и поглощенной дозы соответственно.

Связь между мощностью поглощенной дозы γ -излучения в воздухе и активностью радионуклида определяют по формуле

$$\dot{D} = \frac{\Gamma A}{r^2}, \quad (19.55)$$

где \dot{D} — мощность поглощенной дозы, аГр/с; Γ — керма-постоянная радионуклида, аГр·м²/(с·Бк); A — активность радионуклида, Бк; r — расстояние от изотропного источника до приемника, м.

Таблица 19.15

Дозовые факторы накопления для плоского источника и защиты конечной толщины

Материал	E , МэВ	δ , см ⁻¹	Дозовый фактор накопления B при δh			
			1	4	10	20
Вода	0,05	0,20	4,42	22,6	90,9	323
	0,50	0,10	2,44	12,8	62,9	252
	1,0	0,07	2,08	7,68	26,1	74,0
	5,0	0,03	1,57	3,16	6,27	11,41
	10,0	0,02	1,37	2,25	3,86	6,38
Алюминий	0,05	0,86	1,70	6,20	12,0	19,0
	0,50	0,22	2,37	9,47	38,9	141
	1,0	0,16	2,02	6,57	21,2	58,5
	5,0	0,08	1,48	2,96	6,19	11,9
	10,0	0,06	1,28	2,12	3,96	7,32
Свинец	0,05	82,1	—	—	—	—
	0,50	1,70	1,24	1,69	2,27	2,73
	1,0	0,77	1,37	2,26	3,74	5,86
	5,0	0,48	1,21	2,08	5,55	23,6
	10,0	0,55	1,11	1,58	4,34	39,2

Коэффициент защиты без учета рассеянного излучения определяется в виде

$$k_W = \dot{D}^+ / \dot{D}^- \cong e^{\delta h}, \quad (19.56)$$

где δ — линейный коэффициент ослабления, м^{-1} ; h — толщина защитного экрана, м; \dot{D}^+ и \dot{D}^- — мощность поглощенной дозы при отсутствии и наличии защиты.

Эффективность радиационной защиты в этом случае можно найти по формуле

$$\varepsilon = 10 \lg k_W \cong 4,34 \delta h. \quad (19.57)$$

С учетом рассеянного излучения коэффициент и эффективность защиты равны:

$$k_W = e^{\delta h} / B(\delta h, E, z); \quad (19.58)$$

$$\varepsilon = 4,34 \delta h - 10 \lg B(\delta h, E, z), \quad (19.59)$$

где $B(\delta h, E, z)$ — дозовый фактор накопления; E и z — соответственно энергия γ -квантов и атомный номер защитной среды.

В таблице 19.15 приведены значения фактора накопления и линейного коэффициента ослабления для некоторых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баранов, Д. А.* Процессы и аппараты : учебник / Д. А. Баранов, А. М. Кутепов. — М. : Издат. центр «Академия», 2003.
2. *Баранцев, В. И.* Сборник задач по процессам и аппаратам пищевых производств. — М. : Агропромиздат, 1985.
3. *Батунер, Л. М.*, Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. — 5-е изд. — М. : Химия, 1968.
4. *Белоусова, О. А.* Сборник задач по промышленной экологии / О. А. Белоусова, Л. В. Струкова. — Екатеринбург : Изд-во. ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2006.
5. *Бесков, С. Д.* Техничко-химические расчеты. — 4-е изд. — М. : Высшая школа, 1966.
6. *Борнацкий, И. И.* Основы физической химии. — М. : Металлургия, 1979.
7. *Васильев, П. П.* Безопасность жизнедеятельности. Экология и охрана труда. Количественная оценка и примеры. — М. : ЮНИТИ ДАНА, 2003.
8. *Ветошкин, А. Г.* Защита атмосферы от газовых выбросов : учеб. пособие по проектированию (гриф УМО). — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005.
9. *Ветошкин, А. Г.* Защита литосферы от отходов : учеб. пособие (гриф УМО). — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006.
10. *Ветошкин, А. Г.* Защита окружающей среды от энергетических воздействий : учеб. пособие (гриф УМО). — Высшая школа, 2010.
11. *Ветошкин, А. Г.* Процессы и аппараты газоочистки : учеб. пособие (гриф УМО). — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006.
12. *Ветошкин, А. Г.* Процессы и аппараты защиты гидросферы : учеб. пособие (гриф УМО). — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006.
13. *Ветошкин, А. Г.* Процессы и аппараты пылеочистки : учеб. пособие (гриф УМО). — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005.
14. *Ветошкин, А. Г.* Теоретические основы защиты окружающей среды : учебное пособие (гриф МОиН РФ). — М. : Высшая школа, 2008.
15. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии. — М. : Химия, 1975.

16. *Вэйлас, С.* Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. — М. ; Л. : Химия, 1964.
17. *Гельперин, Н. И.* Основные процессы и аппараты химической технологии : в 2-х кн. — М. : Химия, 1981.
18. *Глушков, Ю. М.* Задачи и вопросы по курсу «Техника защиты окружающей среды». — Обнинск : Изд-во Обнинского института атомной энергетики, 1997.
19. *Гордон, Г. М.* Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии : учебник / Г. М. Гордон, И. Л. Пейсахов. — 3-е изд. — М. : Металлургия, 1977.
20. *Грин, Х.* Аэрозоли — пыли, дымы и туманы / Х. Грин, В. Лейн. — Л. : Химия, 1972.
21. *Долин, П. А.* Электробезопасность : Задачник : учеб. пособие / П. А. Долин, В. Т. Медведев, В. В. Корочков ; под ред. проф. В. Т. Медведева. — М. : Гардарики, 2003.
22. *Дулицкая, Р. А.* Практикум по физической и коллоидной химии / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. — М. : Высшая школа, 1962.
23. *Дытнерский, Ю. И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. — М. : Химия, 1986.
24. *Еремкин, А. И.* Нормирование выбросов загрязняющих веществ в атмосферу / А. И. Еремкин, И. М. Квашнин, Ю. И. Юнкеров. — М. : Ассоциация строительных Вузов, 2000.
25. *Жуков, А. И.* Методы очистки производственных сточных вод : справ. пособие / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер ; под ред. А. И. Жукова. — М. : Стройиздат, 1977.
26. Задачи по физической химии : учеб. пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. — М. : Экзамен, 2003.
27. Защита атмосферы от промышленных загрязнений : в 2-х ч. Ч.1 / под ред. С. Калверта, Г. М. Инглунда. — М. : Металлургия, 1988.
28. Защита окружающей среды : учеб. пособие / С. В. Белов, Ю. М. Новиков, В. П. Сивков, Л. Л. Морозова, И. В. Переездчиков, Л. Ф. Яковлева, Г. П. Павлихин, А. С. Терехин, В. В. Тупов, А. А. Строкин, А. Ф. Козьяков, О. В. Кирикова, С. А. Смирнов. — М. : МГТУ, 1981.
29. *Зиганшин, М. Г.* Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, В. Н. Посохин. — М. : Экопресс-ЗМ, 1998.
30. *Зимон, А. Д.* Адгезия жидкости и смачивание. — М. : Химия, 1974.
31. Инженерная экология : практикум / Ю. В. Шувалов, М. А. Пашкевич, Т. И. Нифонтова, М. Ш. Баркан, Е. И. Домпальм, А. Н. Маковский ; под ред. Ю. В. Шувалова. — СПб. : Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2007.
32. *Иоффе, И. Л.* Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. — Л. : Химия, 1991.
33. *Казачков, Е. А.* Расчеты по теории металлургических процессов. — М. : Металлургия, 1988.

34. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М. : Химия, 1973.
35. Квашнин, И. М. Рассеивание и установление нормативов предельно допустимых выбросов в атмосферу для предприятия. — М. : АВОК-ПРЕСС, 2007.
36. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники. — М. : Химия, 1984.
37. Киселева, Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии : учеб. пособие / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. — 5-е изд. — М. : Высшая школа, 1983.
38. Кожин, В. Ф. Очистка питьевой и технической воды: Примеры и расчеты. — 3-е изд. — М. : Стройиздат, 1974.
39. Козлов, В. Ф. Справочник по радиационной безопасности. — 4-е изд. — М. : Энергоатомиздат, 1991.
40. Козлова, С. А. Теория процессов и аппаратов очистки газов. Электронный курс лекций / С. А. Козлова, О. В. Раева. — Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2008.
41. Колмаков, К. М. Химия поверхностных явлений: Сборник задач. — 3-е изд. — Пенза : Информационно-издательский центр ПГУ, 2008.
42. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. — 3-е изд. — Л. : Химия, 1987.
43. Коузов, П. А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П. А. Коузов, Л. Я. Скрябина. — Л. : Химия, 1983.
44. Крылов, В. А. Защита от электромагнитных излучений / В. А. Крылов, Т. В. Юченкова. — М. : Советское радио, 1972.
45. Куклев, Ю. И. Физическая экология. — М. : Высшая школа, 2007.
46. Ласков, Ю. М. Примеры расчетов канализационных сооружений : учеб. пособие для вузов / Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов, В. И. Калицун. — 2-е изд. — М. : Стройиздат, 1987.
47. Лотош, В. Е. Технологии основных производств в природопользовании. — Екатеринбург : Изд-во УГЭУ, 1999.
48. Макаров, С. В. Сборник задач по курсу «Основы проектирования и экологическая экспертиза» : учеб. пособие : в 2-х ч. Ч.1. / С. В. Макаров, Д. В. Жаворонков. — М. : Изд-во Росс. химико-технол. ун-та, 2000.
49. Маколкин, И. А. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии / И. А. Маколкин, Б. А. Шмелев. — М. : Росвузиздат, 1963.
50. Мацнев, А. И. Очистка сточных вод флотацией. — Киев : Будівельник, 1976.
51. Машины и аппараты химических производств. Примеры и задачи / под общ. ред. В. Н. Соколова. — Л. : Машиностроение, 1982.
52. Медведев, В. Т. Влияние транспорта на уровень шума в городах : учеб. пособие / под ред. В. Я. Беспалова ; В. Т. Медведев, М. В. Манюков, С. Г. Новиков. — М. : Изд-во МЭИ, 1997.
53. Методика определения выбросов автотранспорта для проведения сводных расчетов загрязнения атмосферы городов. — СПб. : НИИ «Атмосфера», 1998.

54. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей // МПР РФ. Приказ от 17 декабря 2007 г. № 333.
55. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий // РД 52.04.212-86 (ОНД-86). Госкомгидромет. — Л. : Гидрометеиздат, 1987.
56. Методические указания по проведению расчетов по разделу «Промышленная экология». — М. : РГТУ-МАТИ, 2000.
57. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. — СПб. : НИИ «Атмосфера», 2005.
58. *Низматулин, Р. И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. — М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.
59. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) // Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09.
60. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / А. И. Родионов, Ю. П. Кузнецов, В. В. Зенков, Г. С. Соловьев. — М. : Химия, 1985.
61. Основные процессы и аппараты химической технологии : пособие по проектированию / под ред. Ю. И. Дытнерского. — М. : Химия, 1991.
62. Охрана окружающей среды / под ред. С. В. Белова. — М. : Высшая школа, 1991.
63. Очистка производственных сточных вод / под ред. С. В. Яковлева. — М. : Стройиздат, 1985.
64. Очистка сточных вод (примеры расчетов) / М. П. Лапицкая, Л. И. Зуева, Н. М. Балаескул, Л. В. Кулешова. — Минск : Вышейшая школа, 1983.
65. *Павлов, К. Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — Л. : Химия, 1981.
66. *Перри, Дж.* Справочник инженера-химика : пер. с англ. / под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. — Т.1-2. — Л. : Химия, 1969.
67. *Пикулин, Ю. Г.* Расчеты химико-технологических процессов : учеб. пособие / Ю. Г. Пикулин, Б. Б. Еремеев. — М. : МГУИЭ, 2006.
68. *Плановский, А. Н.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. — М. : Химия, 1987.
69. *Плановский, А. Н.* Процессы и аппараты химической технологии / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. — М. : Химия, 1967.
70. Пособие к СНиП 11-01-95 по разработке раздела проектной документации «Охрана окружающей среды» // Госстрой России : ГП «ЦЕНТРИНВЕСТ-проект». — М., 2000.
71. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. — М., 1974.
72. Практикум по коллоидной химии : учеб. пособие / под ред. М. И. Гельфмана. — СПб. : Лань, 2005.

73. Практикум по процессам и аппаратам химической технологии /под общ. ред. А. М. Кутепова и Д. А. Баранова. — 2-е изд. — М. : МГУИЭ, 2005.
74. Практикум по физической химии : учеб. пособие / под ред. М. И. Гельфмана. — СПб. : Лань, 2004.
75. Проектирование процессов и аппаратов пищевых производств / под ред. В. Н. Стабникова. — Киев : Вища щкола, 1982.
76. Проектирование сооружений для очистки сточных вод : справочное пособие к СНиП. — М. : Стройиздат, 1990.
77. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. СН 2.2.4/2.1.8.556-96.
78. Промышленная экология (Основы инженерных расчетов) : учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. / С. В. Фридланд, Н. Р. Стрельцова, Л. В. Ряписова, Р. Н. Зиятдинов. — Казань : Казан. гос. технол. ун-т, 2002.
79. Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование : в 5 т. Т. 1. Основы теории процессов химической технологии / Д. А. Баранов, А. В. Вязьмин, А. А. Гухман [и др.] ; под ред. А. М. Кутепова. — М. : Логос, 2000.
80. Рамм, В. М. Абсорбция газов. — М. : Химия, 1976.
81. Расчеты металлургических процессов на ЭВМ : учеб. пособие / Д. И. Рыжонков, С. Н. Падерин, Г. В. Серов, Л. К. Жидкова. — М. : Металлургия, 1987.
82. Расчеты химико-технологических процессов / под ред. И. П. Мухленова. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1982.
83. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Т. Шервуд. ; под ред. В. Б. Когана. — Л. : Химия, 1971.
84. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики) / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. — Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.
85. Родионов, А. И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов / А. И. Родионов, Ю. П. Кузнецов, Г. С. Соловьев. — М. : Химия, КолосС, 2005.
86. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов».
87. Сборник задач по безопасности жизнедеятельности : учеб. пособие / Г. В. Бектобеков, Н. Е. Гарнагина, Н. Г. Занько, Г. П. Знаменский, Г. А. Корсаков, К. Р. Малаян, В. А. Рыкованов, Ю. А. Яковлев. — СПб., 1997.
88. Сборник примеров и задач по физикохимии гетерогенных систем / под ред. А. М. Кутепова. — М. : МИХМ, 1988.
89. Систер, В. Г. Экология и техника сушки дисперсных материалов / В. Г. Систер, В. И. Муштаев, А. С. Тимонин. — Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 1999.
90. Справочник по защите от шума и вибрации жилых и общественных зданий / В. И. Заборов, М. И. Могилевский, В. Н. Мякшин, Е. П. Самойлюк ; под ред. В. И. Заборова. — Киев : Будивэльнык, 1989.

91. Средства защиты в машиностроении: Расчет и проектирование : справочник / под ред. С. В. Белова. — М. : Машиностроение, 1989.
92. *Стабников, В. Н.* Процессы и аппараты пищевых производств / В. Н. Стабников, В. И. Баранцев. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983.
93. *Тимонин, А. С.* Инженерно-экологический справочник : в 3-х т. — Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2003.
94. *Тищенко, Н. Ф.* Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе : справ. издание. — М. : Химия, 1991.
95. *Ужов, В. Н.* Очистка промышленных газов от пыли / В. Н. Ужов, А. Ю. Вальдберг, Б. И. Мягков, И. К. Решидов. — М. : Химия, 1981.
96. *Ужов, В. Н.* Очистка промышленных газов фильтрами / В. Н. Ужов, Б. И. Мягков. — М. : Химия, 1970.
97. *Флеров, В. Н.* Сборник задач по прикладной электрохимии. — М. : Высшая школа, 1967.
98. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М. : Химия, 1982.
99. *Фукс, Н. А.* Механика аэрозолей. — М. : Изд-во АН СССР, 1955.
100. *Шадских, В. А.* Определение количества вредных выбросов в атмосферу : метод. указания / В. А. Шадских, А. А. Ерошкина. — Саратов : Саратов. гос. техн. ун-т, 2006.
101. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. СН 2.2.4/2.1.8.562-96.
102. *Шумяцкий, Ю. И.* Промышленные адсорбционные процессы. — М. : КолосС, 2009.
103. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Сан-ПиН 2.2.4/2.1.8.055-96.
104. *Яковлев, С. В.* Водоотведение и очистка сточных вод : учебник для вузов / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. — 3-е изд. — М. : АСВ, 2004.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

<i>Глава 1. Физико-химические свойства веществ</i>	12
1.1. Агрегатные состояния вещества	12
1.2. Составы многокомпонентных газовых и жидких смесей	15
1.3. Основные свойства газов	19
1.3.1. Газовые законы	19
1.3.2. Уравнение состояния идеальных газов	22
1.3.3. Уравнение состояния реальных газов	24
1.3.4. Диссоциация газов	27
1.4. Плотность веществ	28
1.4.1. Плотность газов и паров	28
1.4.2. Плотность жидкостей	29
1.4.3. Плотность суспензий	31
<i>Глава 2. Физико-химия дисперсных систем и поверхностные явления</i>	32
2.1. Коллоидные системы	33
2.2. Поверхностные свойства на границе раздела фаз	44
2.2.1. Поверхностное натяжение	45
2.2.2. Смачивание и капиллярные явления	50
2.2.3. Явление адгезии	52
2.2.4. Флотация примесей сточных вод	54
2.3. Образование дисперсных систем	58
2.3.1. Уравнения состояния фаз	58
2.3.2. Образование зародышей дисперсной фазы	61
2.3.3. Диспергирование веществ	64
2.4. Устойчивость дисперсных систем	65
2.5. Фазовое равновесие в гетерогенных системах	77
2.5.1. Условия фазового равновесия	78

2.5.2. Правило фаз Гиббса	79
2.5.3. Равновесие газов и паров с жидкостью	81
Глава 3. Теплофизические свойства выбросов, сбросов и отходов	84
3.1. Основные понятия и законы термодинамики	84
3.1.1. Первый закон термодинамики	86
3.1.2. Второй закон термодинамики	90
3.1.3. Свободная энергия системы	93
3.2. Теплофизические параметры веществ и материалов	94
3.2.1. Теплоемкость	95
3.2.2. Теплосодержание веществ и материалов	97
3.2.3. Теплопроводность	101
3.3. Теплоты физических и химических превращений	103
3.3.1. Теплота реакции	104
3.3.2. Теплота испарения (парообразования)	104
3.3.3. Теплота плавления и растворения	105
3.4. Теплофизические свойства топлива	107
Глава 4. Свойства явлений переноса в окружающей среде	110
4.1. Перенос массы диффузией	110
4.1.1. Диффузия в газах	113
4.1.2. Диффузия в жидкостях	114
4.2. Реологические свойства гомогенных и дисперсных систем	116
4.2.1. Коэффициенты вязкости гомогенных сред	116
4.2.2. Реология дисперсных систем	119
4.2.3. Реологические модели	121
4.2.4. Реологические свойства суспензий и эмульсий	125
4.2.5. Методы определения вязкости	125
4.3. Осмотические свойства дисперсных систем	127
Глава 5. Химические процессы инженерной экологии	133
5.1. Кинетика химических процессов	133
5.2. Равновесие при химических превращениях	144
5.3. Каталитическое обезвреживание газообразных и жидких отходов	150
5.4. Химические методы обезвреживания сточных вод	161
5.4.1. Нейтрализация вредных примесей сточных вод	162
5.4.2. Окисление вредных примесей сточных вод	165
5.4.3. Реагентная обработка осадков сточных вод	167
Глава 6. Биохимические процессы	168
6.1. Ферментативный катализ	169
6.2. Аэробное биохимическое окисление	172
6.3. Анаэробные биохимические процессы	178
Глава 7. Основы диффузионных (массообменных) процессов	180
7.1. Основы массообмена	180
7.2. Равновесие между фазами	182
7.3. Молекулярная и конвективная диффузия	194
7.4. Материальный баланс при массопередаче	200
7.5. Движущая сила при массообмене	203
7.6. Основные уравнения массопередачи	206

Глава 8. Сорбционные и диффузионные процессы	210
8.1. Основы межфазной сорбции (адсорбция)	210
8.2. Фазовое равновесие при адсорбции	214
8.3. Объемная сорбция (абсорбция)	218
8.4. Фазовое равновесие при абсорбции	221
Глава 9. Электрофизические процессы	226
9.1. Электрокинетические процессы	226
9.2. Электрохимические процессы очистки сточных вод	234
9.3. Разделение дисперсных систем в электрическом поле	243
 ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	
Глава 10. Уравнения сохранения массы и энергии в экзационных процессах	258
10.1. Материальные балансы процессов переноса массы	258
10.1.1. Оценка материального баланса газовых выбросов	260
10.1.2. Расчет материального баланса жидких сред	261
10.1.3. Расчет и анализ работы комплекса очистных сооружений	262
10.2. Энергетические балансы процессов переноса	263
Глава 11. Гидроаэродинамические процессы в инженерной экологии	268
11.1. Взаимодействие между жидкостью (газом) и дисперсной фазой	268
11.2. Гравитационное осаждение взвешенных частиц	277
11.2.1. Разделение неоднородных систем осаждением	278
11.2.2. Расчет процессов отстаивания	284
11.3. Центробежное осаждение примесей	288
Глава 12. Параметры дисперсных систем и гидродинамика зернистых слоев	290
12.1. Дисперсность зернистых и сыпучих материалов	290
12.2. Гидродинамика неподвижного зернистого слоя	297
12.3. Псевдооживленный (взвешенный) слой	301
Глава 13. Процессы фильтрования дисперсных систем	307
13.1. Механизмы процесса фильтрования	307
13.2. Фильтрование аэрозолей	311
13.3. Фильтрование суспензий	318
Глава 14. Процессы рассеивания выбросов и разбавления стоков в окружающей среде	329
14.1. Анализ источников загрязнения атмосферы	329
14.2. Рассеивание выбросов в атмосферном воздухе	332
14.3. Состав сточных вод и расчет необходимой степени их очистки	339
14.4. Смешение и разбавление стоков при спуске в водоемы	345
Глава 15. Массообменные процессы инженерной экологии	348
15.1. Процессы растворения веществ	349
15.2. Кристаллизация примесей сточных вод	360
15.3. Экстракционные процессы очистки сточных вод и твердых отходов	370

15.3.1. Закон распределения при экстракции	371
15.3.2. Жидкостная экстракция	374
15.3.3. Экстрагирование примесей из твердых пористых тел	381
Глава 16. Абсорбция загрязнений газовых выбросов	387
16.1. Балансовые соотношения процесса абсорбции	388
16.2. Движущая сила процесса абсорбции	392
16.3. Кинетика физической абсорбции	395
16.4. Процесс хемосорбции	398
Глава 17. Адсорбция вредных веществ из газов и воды	407
17.1. Адсорбция газовых примесей	407
17.2. Адсорбция жидких примесей	411
17.3. Кинетика адсорбции	414
17.4. Ионообменная сорбция	418
Глава 18. Тепловые и термохимические процессы инженерной экологии ...	428
18.1. Конденсация паров	428
18.2. Перегонка жидкостей (дистилляция) при очистке сточных вод ...	432
18.3. Очистка воды путем выпаривания	440
18.4. Сушка влажных материалов	445
18.5. Термическое обезвреживание газовых выбросов, жидких сбросов и твердых отходов	460
Глава 19. Защита окружающей среды от воздействия физических полей ...	468
19.1. Контроль акустического загрязнения окружающей среды	468
19.2. Защита окружающей среды от шумового загрязнения и вибрации	477
19.3. Защита от неионизирующих электромагнитных полей и излучений	484
19.4. Защита от ионизирующих излучений	496
Литература	501

Александр Григорьевич ВЕТОШКИН

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

ТЕОРИЯ, ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ

Учебное пособие

Зав. редакцией
инженерно-технической литературы *Т. Ф. Гаврильева*
Технический редактор *Е. С. Крюков*
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*
Выпускающие *Т. С. Симонова, Н. В. Черезова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 12.02.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 41,60. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор»
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета,
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10.